

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3542805号
(P3542805)

(45) 発行日 平成16年7月14日(2004.7.14)

(24) 登録日 平成16年4月9日(2004.4.9)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 7 D 487/10

C O 7 D 487/10

A O 1 N 43/36

A O 1 N 43/36

C

A O 1 N 47/06

A O 1 N 47/06

A

C O 7 D 333/38

C O 7 D 333/38

C O 7 D 491/107

C O 7 D 491/107

請求項の数 12 (全 91 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-503238
 (86) (22) 出願日 平成6年6月20日(1994.6.20)
 (65) 公表番号 特表平8-512034
 (43) 公表日 平成8年12月17日(1996.12.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1994/001997
 (87) 国際公開番号 W01995/001358
 (87) 国際公開日 平成7年1月12日(1995.1.12)
 審査請求日 平成13年1月23日(2001.1.23)
 (31) 優先権主張番号 P4322052.5
 (32) 優先日 平成5年7月2日(1993.7.2)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31) 優先権主張番号 P4400223.8
 (32) 優先日 平成6年1月7日(1994.1.7)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
 ドイツ連邦共和国デー51368レーフェル
 クーゼン(番地なし)

(74) 代理人

弁理士 小田島 平吉

(72) 発明者

フィシャー, ライナー

ドイツ連邦共和国デー40789モンハ
 イム・ネリーザクスーシユトラーセ23

(72) 発明者

ブレチユナイダー, トマス

ドイツ連邦共和国デー53721ジーク
 ブルク・シエーレンガツセ7-9

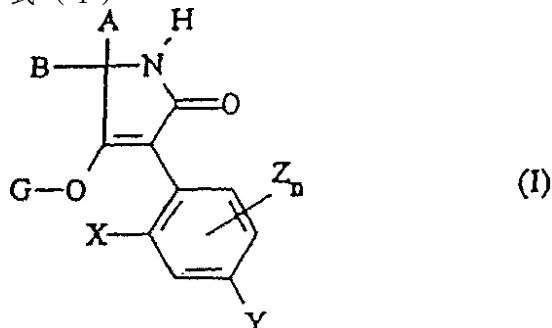
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】置換スピロ複素環式1H-3-アリアルピロリジン-2、4-ジオン誘導体、それらの製造方法
 および有害生物防除剤としてのそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

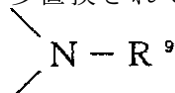
【請求項1】

式(I)



〔式中、

AとBとそれらが結合している炭素原子は、未置換であるか或はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、トリフルオロメチル、メトキシ、メチルチオ、フッ素、塩素またはフェニルで一置換または多置換されていてもよくそして基

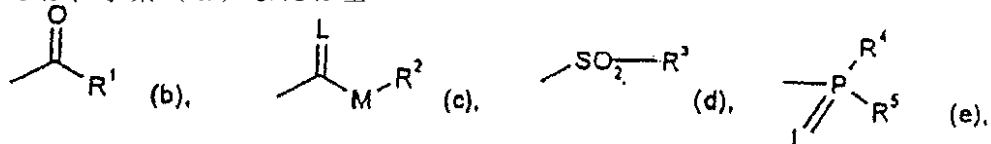


および／または酸素および／または硫黄を含む5-6員のスピロ環を表し、
Xは、メチル、エチル、プロピル、2-プロピル、フッ素、塩素、臭素、メトキシまたは
エトキシを表し、

Yは、水素、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、i-ブチル、t-ブチ
ル、フッ素、塩素、臭素、メトキシ、エトキシまたはトリフルオロメチルを表し、

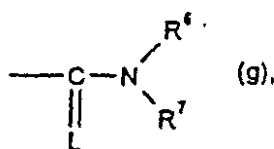
Zは、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、i-ブチル、t-ブチル、フ
ッ素、塩素、臭素、メトキシまたはエトキシを表し、

Gは、水素(a)または基



10

E (f) または



を表し、ここで、

Eは、金属イオン相当物またはアンモニウムイオンを表し、そして

LおよびMは、各場合とも酸素または硫黄を表し、

20

R¹は、各々の基が任意にフッ素または塩素で置換されていてもよいC₁-C₁₄-アルキル、C
2-C₆-アルケニル、C₁-C₄-アルコキシ-C₁-C₆-アルキル、C₁-C₄-アルキルチオ-C
1-C₆-アルキル、C₁-C₄-ポリアルコキシ-C₁-C₄-アルキル、またはメチルまたはエ
チルで置換されていてもよくそして1から2個の酸素および／または硫黄原子が割り込ん
でいてもよい3から6個の環原子を有するシクロアルキルを表すか、或は

任意にフッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、メトキシ、エト
キシ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシまたはニトロで置換されていてもよい
フェニルを表すか、或は

任意にフッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、メトキシ、エト
キシ、トリフルオロメチルまたはトリフルオロメトキシで置換されていてもよいフェニル
-C₁-C₃-アルキルを表すか、或は各々が任意にフッ素、塩素、臭素、メチルまたはエチ
ルで置換されていてもよいフラニル、チエニル、ピリジル、ピリミジル、チアゾリルまた
はピラゾリルを表すか、或は

30

任意にフッ素、塩素、メチルまたはエチルで置換されていてもよいフェノキシ-C₁-C₄-
アルキルを表すか、或は

各々が任意にフッ素、塩素、アミノ、メチルまたはエチルで置換されていてもよいピリジ
ルオキシ-C₁-C₄-アルキル、ピリミジルオキシ-C₁-C₄-アルキルまたはチアゾリルオ
キシ-C₁-C₄-アルキルを表し、

R²は、各々が任意にフッ素または塩素で置換されていてもよいC₁-C₁₄-アルキル、C₃-C
6-アルケニル、C₁-C₄-アルコキシ-C₂-C₆-アルキルまたはC₁-C₄-ポリアルコキシ
-C₂-C₆-アルキルを表すか、或は

40

任意にフッ素、塩素、メチルまたはエチルで置換されていてもよいC₃-C₆-シクロアルキ
ルを表すか、或は

各々が任意にフッ素、塩素、ニトロ、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、メトキ
シ、エトキシまたはトリフルオロメチルで置換されていてもよいフェニルまたはベンジル
を表し、

R³、R⁴およびR⁵は、互いに独立して、各々が任意にフッ素または塩素で置換されていても
よいC₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-アルコキシ、C₁-C₄-アルキルアミノ、ジ-(C₁-C₄)
-アルキルアミノまたはC₁-C₄-アルキルチオを表すか、或は各々が任意にフッ素、塩素
、臭素、ニトロ、シアノ、C₁-C₂-アルコキシ、C₁-C₂-フルオロアルコキシ、C₁-C₂-

50

アルキルチオ、 C_1-C_2 -フルオロアルキルチオまたは C_1-C_3 -アルキルで置換されていてもよいフェニル、フェノキシまたはフェニルチオを表し、

R^6 および R^7 は、互いに独立して、水素を表すか、或は各々が任意にフッ素、塩素または臭素で置換されていてもよい C_1-C_6 -アルキル、 C_3-C_6 -シクロアルキル、 C_1-C_6 -アルコキシまたは C_1-C_6 -アルコキシ- C_1-C_4 -アルキルを表すか、或は任意にフッ素、塩素、臭素、 C_1-C_4 -ハロゲノアルキル、 C_1-C_4 -アルキルまたは C_1-C_4 -アルコキシで置換されていてもよいフェニルを表すか、或は任意にフッ素、塩素、臭素、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -ハロゲノアルキルまたは C_1-C_4 -アルコキシで置換されていてもよいベンジルを表すか、或はこれらが結合しているN原子と一緒に、任意に酸素または硫黄が割り込んでいてもよい5員から7員環を表し、

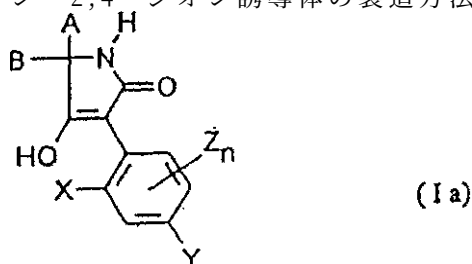
R^9 は、水素、 $COR^{1'}$ または $CO_2R^{1'}$ を表し、ここで、 $R^{1'}$ は C_1-C_4 -アルキル、フェニルまたはベンジルを表し、

n は、0または1を表す]

で表される置換スピロ環状1-H-3-アリールーピロリジン-2,4-ジオン誘導体。

【請求項2】

請求の範囲第1項記載の式(I)で表される置換スピロ環状1H-3-アリールーピロリジン-2,4-ジオン誘導体の製造方法であって、

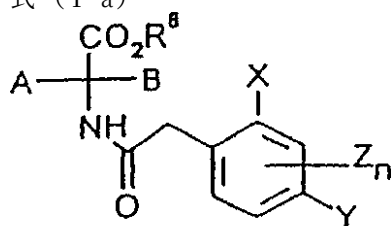


[式中、

A、B、X、Y、Zおよび n は、請求の範囲第1項で与えた意味を有する]

で表される1-H-3-アリールーピロリジン-2,4-ジオン類またはこれらのエノール類が、式(II)

式(Ia)



(II)

[式中、

A、B、X、Y、Zおよび n は、上述した意味を有し、そして

R^8 は、アルキルを表す]

で表されるN-アシルアミノ酸エステルに希釈剤存在下および塩基存在下で分子内縮合反応を受けさせるとき得られること、

を特徴とする方法。

【請求項3】

請求の範囲第1項記載の式(I)で表される置換スピロ環状1H-3-アリールーピロリジン-2,4-ジオン誘導体の製造方法であって、

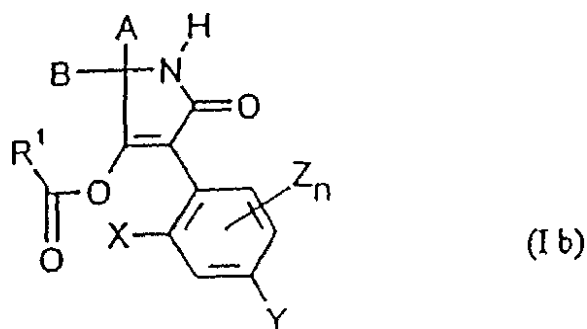
式(Ib)

10

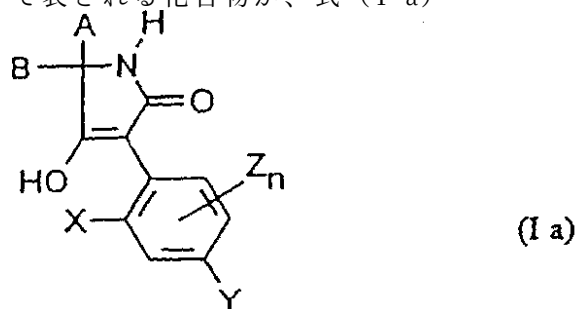
20

30

40



[式中、
A、B、X、Y、Z、R¹およびnは、上述した意味を有する]
で表される化合物が、式 (I a)



[式中、
A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]
で表される化合物を、
α) 式 (III)



[式中、
R¹は、上述した意味を有し、そして
Halは、ハロゲンを表す]
で表される酸ハロゲン化物と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応さ
せるか、或は

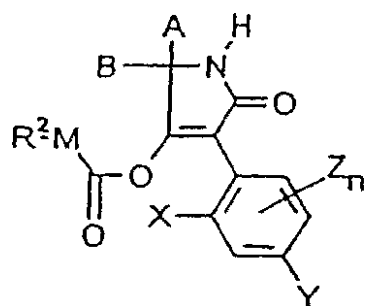
β) 式 (IV)



[式中、
R¹は、上述した意味を有する]
で表される無水カルボン酸と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応さ
せるとき得られること、
を特徴とする方法。

【請求項 4】

請求の範囲第 1 項記載の式 (I) で表される置換スピロ環状 1H-3-アリアル-ピロリジ
ン-2,4-ジオン誘導体の製造方法であって、
式 (I c-1)

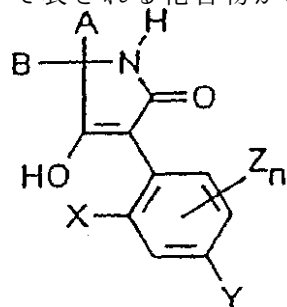


(Ic-1)

[式中、

A、B、X、Y、Z、 R^2 およびnは、上述した意味を有し、そしてMは、酸素または硫黄 10
を表す]

で表される化合物が、式 (I a)

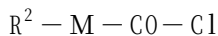


(I a)

[式中、

A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]

で表される化合物を、式 (V)



(V)

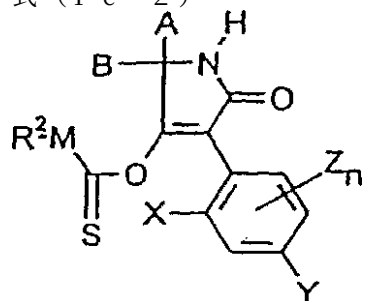
[式中、

R^2 およびMは、上述した意味を有する]

で表されるクロロ蟻酸エステルまたはクロロ蟻酸チオールエステル類と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応させるとき得られること、
を特徴とする方法。

【請求項5】

請求の範囲第1項記載の式 (I) で表される置換スピロ環状1H-3-アリールーピロリジン-2,4-ジオン誘導体の製造方法であって、
式 (I c-2)

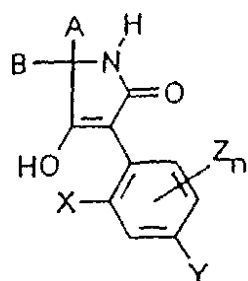


(Ic-2)

[式中、

A、B、 R^2 、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を表し、そして
Mは、酸素または硫黄を表す]

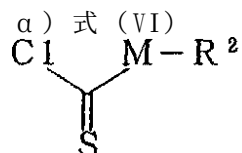
で表される化合物が、式 (I a)



(I a)

[式中、
A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]
で表される化合物を、

10



(V I)

[式中、
MおよびR²は、上述した意味を有する]
で表されるクロロモノチオ蟻酸エステルまたはクロロジチオ蟻酸エステル類と、適宜希釈
剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応させるか、或は

20

β) 二硫化炭素と反応させた後、一般式 (VII)

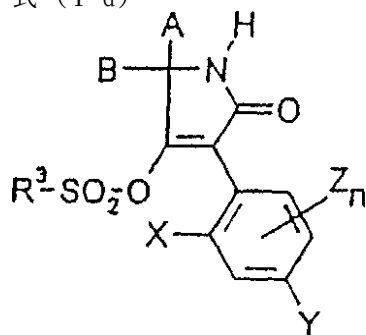


[式中、
R²は、上述した意味を有し、そして
Halは、塩素、臭素またはヨウ素を表す]
で表されるハロゲン化アルキルと、適宜希釈剤の存在下および適宜塩基の存在下で反応さ
せるとき得られること、
を特徴とする方法。

【請求項6】

請求の範囲第1項記載の式 (I) で表される置換スピロ環状1H-3-アリールピロリジン
-2,4-ジオン誘導体の製造方法であって、
式 (I d)

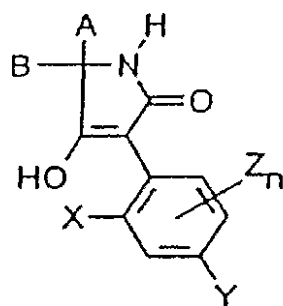
30



(I d)

40

[式中、
A、B、X、Y、Z、R³およびnは、上述した意味を有する]
で表される化合物が、式 (I a)

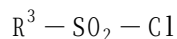


(I a)

[式中、

A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]

で表される化合物を、式 (VIII)



(VIII)

[式中、

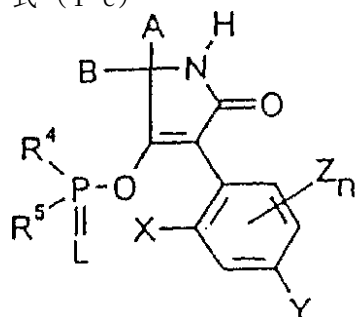
R³は、上述した意味を有する]

で表されるスルホニルクロライド類と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応させるとき得られること、
を特徴とする方法。

【請求項7】

請求の範囲第1項記載の式 (I) で表される置換スピロ環状1H-3-アリールピロリジン-2,4-ジオン誘導体の製造方法であって、

式 (I e)

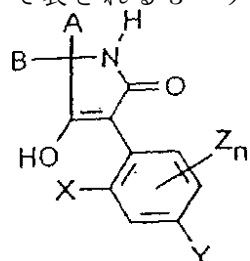


(I c)

[式中、

A、B、L、X、Y、Z、R⁴、R⁵およびnは、上述した意味を有する]

で表される3-アリールピロリジン-2,4-ジオン類が、式 (I a)

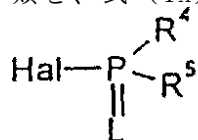


(I a)

[式中、

A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]

で表される1-H-3-アリールピロリジン-2,4-ジオン類またはこれらのエノール類を、式 (IX)



(IX)

[式中、

L、R⁴およびR⁵は、上述した意味を有し、そして

Halは、ハロゲンを表す]

10

20

30

40

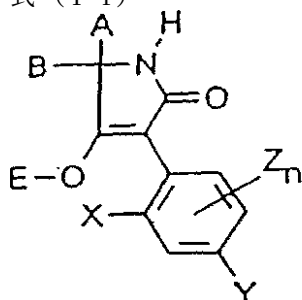
50

で表される燐化合物と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応させるとき得られること、
を特徴とする方法。

【請求項 8】

請求の範囲第 1 項記載の式 (I) で表される置換スピロ環状 1H-3-アリールピロリジン-2,4-ジオン誘導体の製造方法であって、

式 (I f)



(I-f)

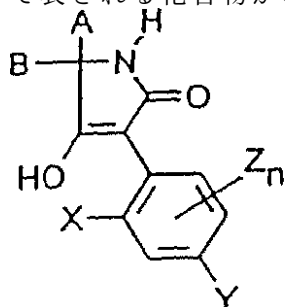
10

[式中、

A、B、X、Y、Z および n は、上述した意味を表し、そして

E は、金属イオン相当物またはアニオンイオンを表す]

で表される化合物が、式 (I a)



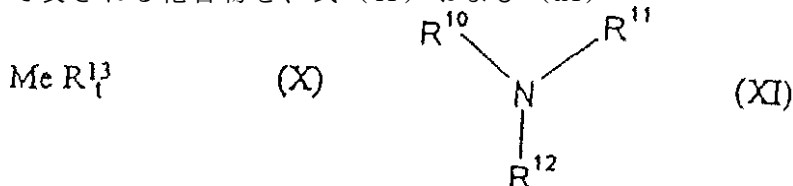
(I a)

20

[式中、

A、B、X、Y、Z および n は、上述した意味を有する]

で表される化合物を、式 (X) および (XI)



30

[式中、

Me は、一価または二価の金属イオンを表し、

t は、数 1 または 2 を表し、

R¹⁰、R¹¹ および R¹² は、互いに独立して、水素またはアルキルを表し、そして

R¹³ は、水素、ヒドロキシルまたは C₁-C₄-アルコキシを表す]

40

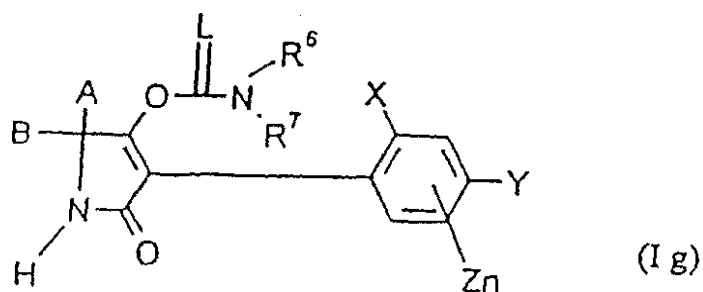
で表される金属化合物またはアミン類と、適宜希釈剤の存在下で反応させるとき得られること、

を特徴とする方法。

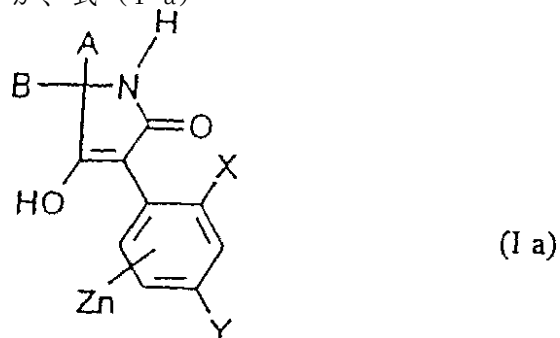
【請求項 9】

請求の範囲第 1 項記載の式 (I) で表される置換スピロ環状 1H-3-アリールピロリジン-2,4-ジオン誘導体の製造方法であって、

式 (g)



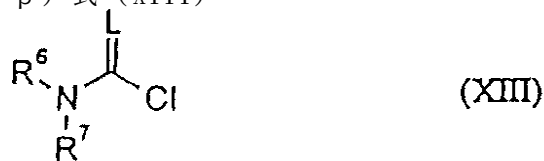
[式中、
A、B、L、X、Y、Z、R⁶、R⁷およびnは、上述した意味を有する] で表される化合物 10
が、式 (I a)



[式中、
A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]
で表される化合物を、
α) 式 (XII)



[式中、
LおよびR⁶は、上述した意味を有する]
で表される化合物と、適宜希釈剤の存在下および適宜触媒の存在下で反応させるか、或は
β) 式 (XIII)



[式中、
L、R⁶およびR⁷は、上述した意味を有する]
で表されるカルバモイルクロライド類またはチオカルバモイルクロライド類と、適宜希
釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応させるとき得られること、
を特徴とする方法。

【請求項 10】

請求の範囲第1項記載の式 (I) で表される置換スピロ環状 1-H-3-アリール-ピロ 40
リジン-2,4-ジオン誘導体を少なくとも1種含むことを特徴とする有害生物防除剤。

【請求項 11】

請求の範囲第1項記載の式 (I) で表される置換スピロ環状 1-H-3-アリール-ピロ 40
リジン-2,4-ジオン誘導体を少なくとも1種含むことを特徴とする除草剤。

【請求項 12】

有害生物、望まれない植物および／またはそれらの環境に請求の範囲第1項記載の式 (I)
) で表される置換スピロ環状 1-H-3-アリール-ピロリジン-2,4-ジオン誘導体を
作用させることを特徴とする有害生物の防除方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、新規な置換スピロ環状 1H-3-アリール-ピロリジン-2,4-ジオン誘導体、 50

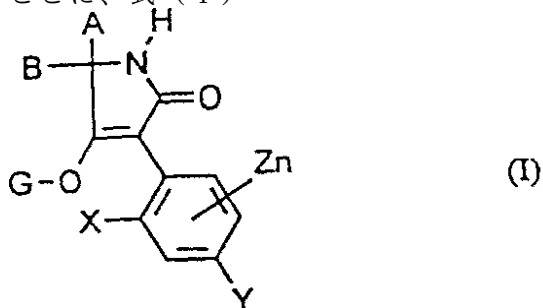
それらの複数の製造方法および有害生物防除剤および除草剤としてのそれらの使用に関する。

3-アシルーピロリジン-2,4-ジオン類は薬学特性を有するとして既に記述されている (S.Suzuki他、Chem.Pharm.Bull.15 1120 (1967))。更に、N-フェニルピロリジン-2,4-ジオン類がR.SchmiererおよびH.Mildenbergerによって合成された (Liebigs Ann.Chem.1985、1095)。上記化合物は生物学的活性を示すとして記述されなかった。また、薬学特性を有する5-ビニルテトラミクアシッドが記述された (英国特許出願公開第22 66 888号)。

ヨーロッパ特許出願公開第0 262 399号に3-アリールピロリジン-2,4-ジオン類が開示されているが、それらが除草作用、殺昆虫作用または殺ダニ作用を示すことに関し 10
ては何ら開示されていない。除草作用、殺昆虫作用または殺ダニ作用が開示されたのは、未置換の二環状3-アリールピロリジン-2,4-ジオン誘導体 (ヨーロッパ特許出願公開第355 599号) および (ヨーロッパ特許第415 211号)、および置換一環状3-アリールピロリジン-2,4-ジオン誘導体 (ヨーロッパ特許出願公開第377 893号)、(ヨーロッパ特許第442 077号)、(ヨーロッパ特許第497,127号) および置換二環状3-アリールピロリドン誘導体 (ヨーロッパ特許第501 129号) の場合であった。

開示された他の化合物は、多環状3-アリールピロリジン-2,4-ジオン誘導体 (ヨーロッパ特許第442 073号) および1H-3-アリールピロリジン-ジオン誘導体 (ヨーロッパ特許第456 063号) および (ヨーロッパ特許第521 334号) である。

ここに、式 (I) 10



[式中、

AおよびBは、それらが結合している炭素原子と一緒に、ヘテロ原子が少なくとも 30
1個割り込んでいる未置換もしくは置換5-6員環を表し、

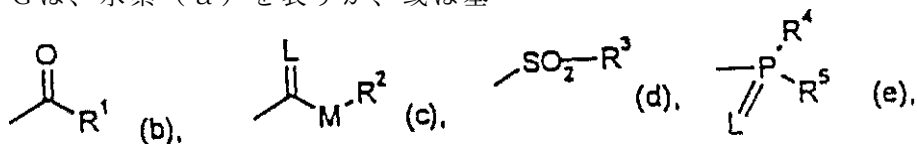
Xは、アルキル、ハロゲンまたはアルコキシを表し、

Yは、水素、アルキル、ハロゲン、アルコキシまたはハロゲノアルキルを表し、

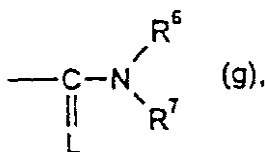
Zは、アルキル、ハロゲンまたはアルコキシを表し、

nは、数0、1、2または3を表し、

Gは、水素(a)を表すか、或は基



E (f) または



を表し、

Eは、金属イオン相当物またはアンモニウムイオンを表し、

LおよびMは、各場合とも酸素または硫黄を表し、

R¹は、各々の基が任意にハロゲンで置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルコキシアルキル、アルキルチオアルキル、ポリアルコキシアルキル、またはヘテロ原子が割 50
り込んでもよいシクロアルキルを表すか、或は各場合とも任意に置換されていてもよ

いフェニル、フェニルアルキル、ヘタリール、フェノキシアルキルまたはヘタリールオキシアルキルを表し、

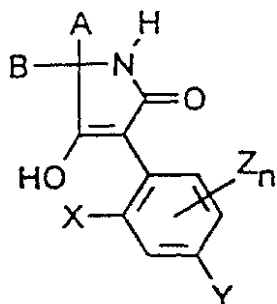
R^2 は、各場合とも任意に置換されていてもよいアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルコキシアルキルまたはポリアルコキシアルキルを表すか、或は各場合とも任意に置換されていてもよいフェニルまたはベンジルを表し、

R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに独立して、各々が任意にハロゲン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、ジアルキルアミノ、アルキルチオ、アルケニルチオまたはシクロアルキルチオを表すか、或は各場合とも任意に置換されていてもよいフェニル、フェノキシまたはフェニルチオを表し、

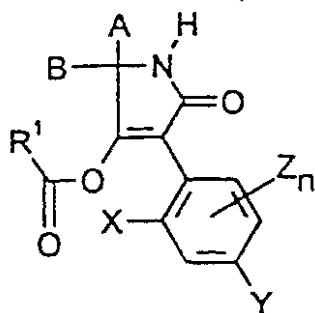
R^6 および R^7 は、互いに独立して、水素を表すか、或は各々が任意にハロゲンで置換されていてもよいアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルコキシまたはアルコキシアルキルを表すか、或は任意に置換されていてもよいフェニルまたは任意に置換されていてもよいベンジルを表すか、或はこれらが結合しているN原子と一緒にあって、任意に酸素または硫黄が割り込んでいてもよい環を表す]

で表される新規な置換スピロ環状1H-3-アリール-ピロリジン-2,4-ジオン誘導体をここに見出した。

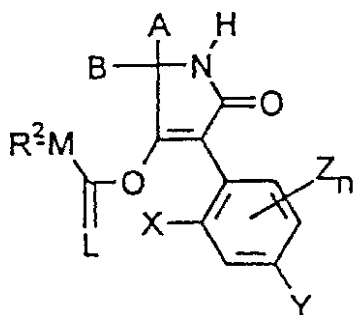
一般式(I)において基Gが有する種々の意味(a)、(b)、(c)、(d)、(e)および(f)を考慮に入れることで、下記の主要構造(I a)から(I g)がもたらされる:



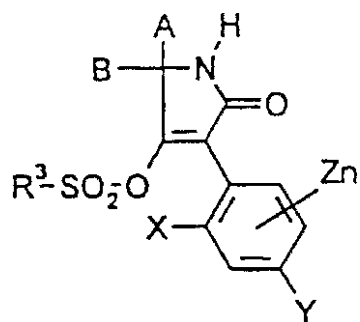
(I a)



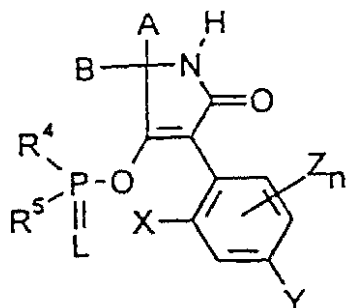
(I b)



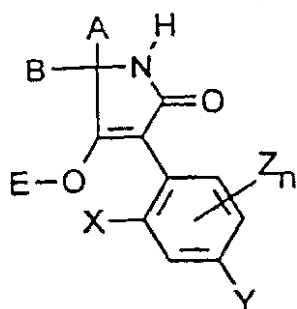
(I c)



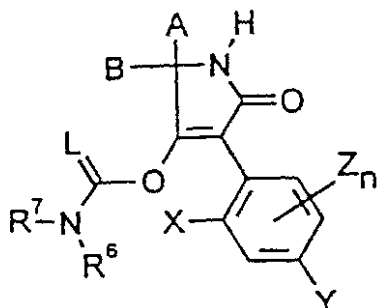
(I d)



(I e)



(I f)



(I g)

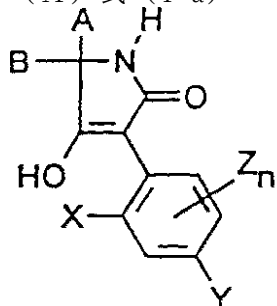
ここで、

A、B、E、L、M、X、Y、Z、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびnは、上述した意味を有する。

式 (I a) - (I g) で表される化合物は、キラル中心を1個以上有することから、一般に立体異性体混合物の形態で得られる。これらは、これらのジアステレオマー混合物の形態か或は純粋なジアステレオマーまたはエナンチオマーとして使用可能である。

更に、本明細書の以下に記述する方法の1つを用いると式 (I) で表される新規な置換1H-3-アリール-ピロリジン-2,4-ジオン誘導体が見いだされた。

(A) 式 (I a)



(I a)

10

20

30

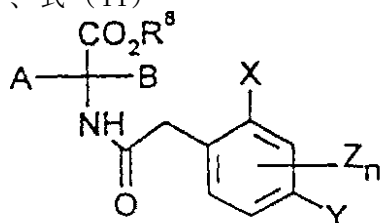
40

50

[式中、

A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]

で表される1H-3-アリール-ピロリジン-2,4,-ジオン類またはこれらのエノール類は、式 (II)



(II)

10

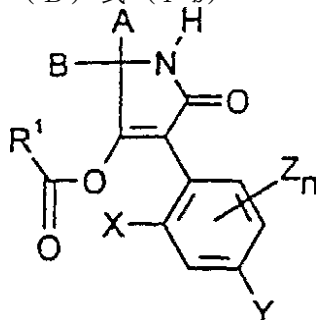
[式中、

A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有し、そして

R⁸は、アルキルを表す]

で表されるN-アシルアミノ酸エステルに希釈剤存在下および塩基存在下で分子内縮合反応を受けさせるとき得られ、或は

(B) 式 (I b)



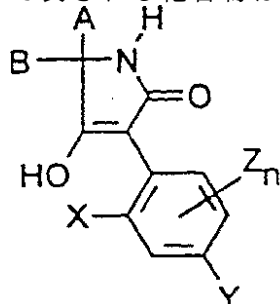
(I b)

20

[式中、

A、B、X、Y、Z、R¹およびnは、上述した意味を有する]

で表される化合物は、式 (I a)



(I a)

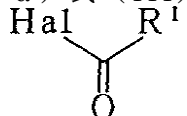
30

[式中、

A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]

で表される化合物を、

α) 式 (III)



(III)

40

[式中、

R¹は、上述した意味を有し、そして

Halは、ハロゲン、特に塩素または臭素を表す]

で表される酸ハロゲン化物と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応させるか、或は

β) 式 (IV)

50

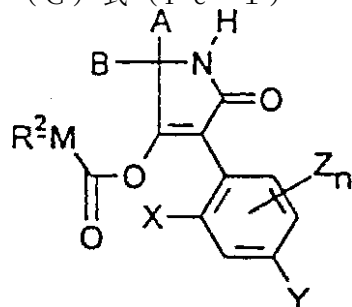


[式中、

R^1 は、上述した意味を有する]

で表される無水カルボン酸と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応させるとき得られ、或は

(C) 式 (I c-1)



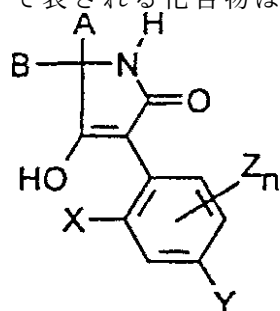
(Ic-1)

10

[式中、

A、B、X、Y、Z、 R^2 およびnは、上述した意味を有し、そしてMは、酸素または硫黄を表す]

で表される化合物は、式 (I a)



(I a)

20

[式中、

A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]

で表される化合物を、式 (V)



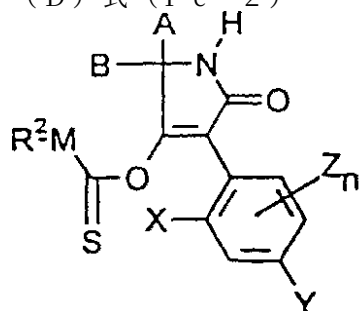
30

[式中、

R^2 およびMは、上述した意味を有する]

で表されるクロロ蟻酸エステルまたはクロロ蟻酸チオールエステル類と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応させるとき得られ、或は

(D) 式 (I c-2)



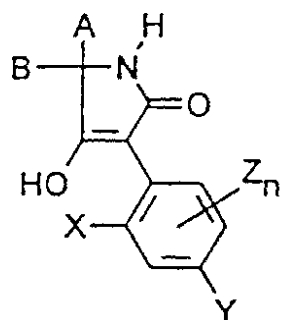
(Ic-2)

40

[式中、

A、B、 R^2 、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有し、そしてMは、酸素または硫黄を表す]

で表される化合物は、式 (I a)



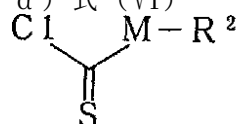
(I a)

[式中、

A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]

で表される化合物を、

α) 式 (VI)



(VI)

[式中、

MおよびR²は、上述した意味を有する]

で表されるクロロモノチオ蟻酸エステルまたはクロロジチオ蟻酸エステル類と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応させるか、或は

β) 二硫化炭素と反応させた後、一般式 (VII)



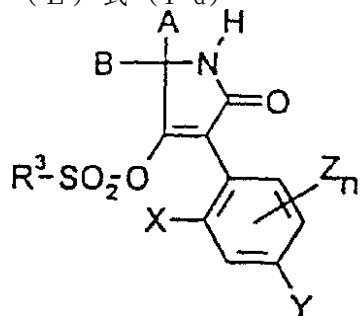
[式中、

R²は、上述した意味を有し、そして

Halは、塩素、臭素またはヨウ素を表す]

で表されるハロゲン化アルキルと、適宜希釈剤の存在下および適宜補助用塩基の存在下で反応させるとき得られ、或は

(E) 式 (I d)

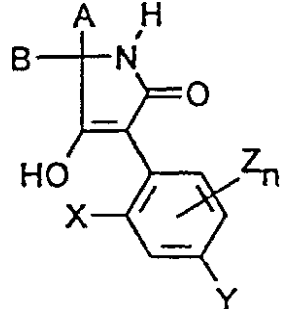


(I d)

[式中、

A、B、X、Y、Z、R³およびnは、上述した意味を有する]

で表される化合物は、式 (I a)



(I a)

[式中、

A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]

で表される化合物を、式 (VIII)



(VIII)

10

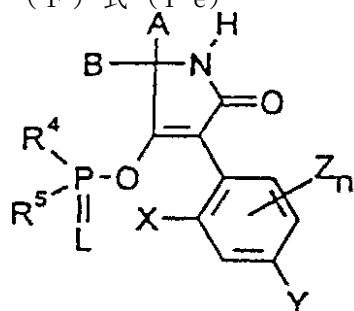
20

30

40

50

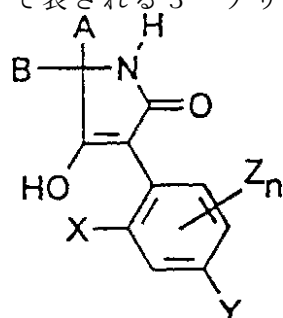
[式中、
 R^3 は、上述した意味を有する]
 で表されるスルホニルクロライド類と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下
 で反応させるとき得られ、或は
 (F) 式 (I e)



(I e)

10

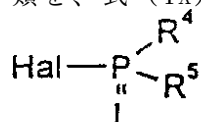
[式中、
 A、B、L、X、Y、Z、 R^4 、 R^5 およびnは、上述した意味を有する]
 で表される3-アリール-ピロリジン-2,4-ジオン類は、式 (I a)



(I a)

20

[式中、
 A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]
 で表される1-H-3-アリール-ピロリジン-2,4-ジオン類またはこれらのエノール
 類を、式 (IX)

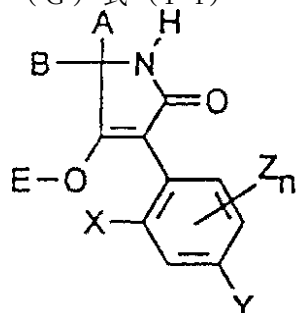


(IX)

30

[式中、
 L、 R^4 および R^5 は、上述した意味を有し、そして
 Halは、ハロゲン、特に塩素または臭素を表す]
 で表される燐化合物と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応させると
 き得られ、或は

(G) 式 (I f)

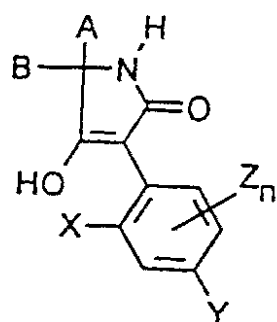


(I-f)

40

[式中、
 A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有し、そして
 Eは、金属イオン相当物またはアニオンイオンを表す]
 で表される化合物は、式 (I a)

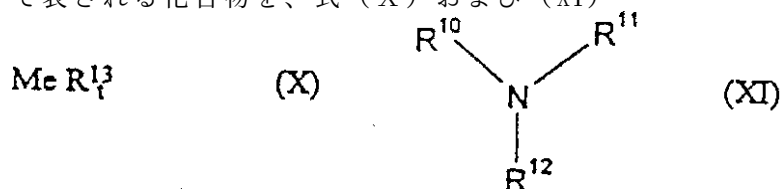
50



(I a)

[式中、
A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]
で表される化合物を、式(X)および(XI)

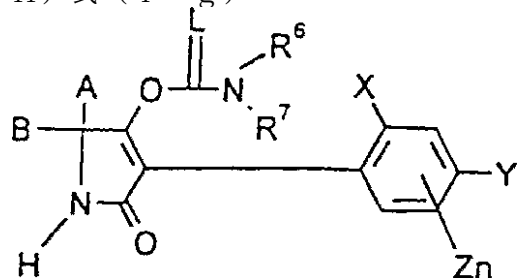
10



[式中、
Meは、一価または二価の金属イオンを表し、
tは、数1または2を表し、
R¹⁰、R¹¹およびR¹²は、互いに独立して、水素またはアルキルを表し、そして
R¹³は、水素、ヒドロキシルまたはC₁—C₄—アルコキシを表す]
で表される金属化合物またはアミン類と、適宜希釈剤の存在下で反応させるとき得られる。
更に、

20

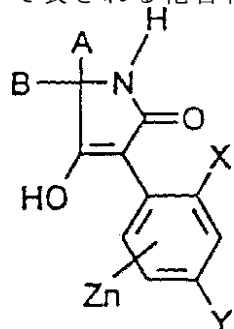
H) 式(I-g)



(I-g)

30

[式中、
A、B、L、X、Y、Z、R⁶、R⁷およびnは、上述した意味を有する]
で表される化合物は、式(I a)

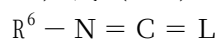


(I a)

40

[式中、
A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]
で表される化合物を、

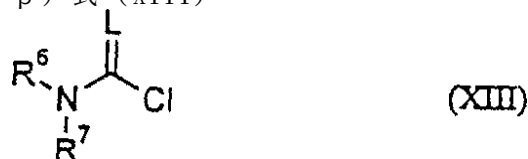
α) 式(XII)



(XII)

50

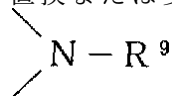
[式中、
LおよびR⁶は、上述した意味を有する]
で表される化合物と、適宜希釈剤の存在下および適宜触媒の存在下で反応させるか、或はβ)式(XIII)



[式中、
L、R⁶およびR⁷は、上述した意味を有する]
で表されるカルバモイルクロライド類またはチオカルバモイルクロライド類と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応させるとき得られることを見い出した。
更に、式(I)で表される新規な1H-3-アリールピロリジン-2,4-ジオン誘導体は卓越した殺昆虫、殺ダニおよび除草作用を示すことによって特徴づけられることを見い出した。

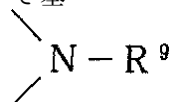
本出願の一般式において、

AとBとそれらが結合している炭素原子は、好適には、未置換であるか或はアルキル、シクロアルキル、ハロアルキル、アルコキシ、チオアルキル、ハロゲンまたはフェニルで一置換または多置換されていてもよくそして基



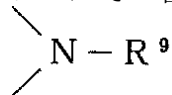
および／または酸素および／または硫黄を含む5-6員のスピロ環を表す。

AとBとそれらが結合している炭素は、特に好適には、未置換であるか或はC₁-C₆-アルキル、C₁-C₈-シクロアルキル、C₁-C₃-ハロアルキル、C₁-C₄-アルコキシ、C₁-C₄-チオアルキル、フッ素、塩素またはフェニルで一置換または多置換されていてもよくそして基



および／または酸素および／または硫黄を含む5-6員のスピロ環を表す。

AとBとそれらが結合している炭素原子は、非常に特に好適には、未置換であるか或はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、トリフルオロメチル、メトキシ、メチルチオ、フッ素、塩素またはフェニルで一置換または多置換されていてもよくそして基



および／または酸素および／または硫黄を含む5-6員のスピロ環を表す。

Xは、好適にはC₁-C₆-アルキル、ハロゲンまたはC₁-C₆-アルコキシを表す。

Xは、非常に特にC₁-C₄-アルキル、ハロゲンまたはC₁-C₄-アルコキシを表す。

Xは、非常に特に好適にはメチル、エチル、プロピル、2-プロピル、フッ素、塩素、臭素、メトキシまたはエトキシを表す。

Yは、好適には水素、C₁-C₆-アルキル、ハロゲン、C₁-C₆-アルコキシまたはC₁-C₃-ハロゲノアルキルを表す。

Yは、特に好適には水素、C₁-C₄-アルキル、ハロゲン、C₁-C₄-アルコキシまたはC₁-C₂-ハロゲノアルキルを表す。

Yは、非常に特に好適には水素、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、i-ブチル、t-ブチル、フッ素、塩素、臭素、メトキシ、エトキシまたはトリフルオロメチルを表す。

10

20

30

40

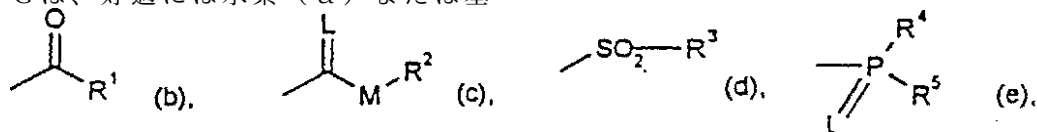
50

Zは、好適には C_1-C_6 -アルキル、ハロゲンまたは C_1-C_6 -アルコキシを表す。

Zは、特に好適には C_1-C_4 -アルキル、ハロゲンまたは C_1-C_4 -アルコキシを表す。

Zは、非常に特に好適にはメチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、i-ブチル、t-ブチル、フッ素、塩素、臭素、メトキシまたはエトキシを表す。

Gは、好適には水素(a)または基



10



を表し、ここで、

Eは、金属イオン相当物またはアンモニウムイオンを表し、そして

LおよびMは、各場合とも酸素または硫黄を表す。

R^1 は、好適には、各々の基が任意にハロゲンで置換されていてもよい C_1-C_{20} -アルキル、 C_2-C_{10} -アルケニル、 C_1-C_8 -アルコキシ- C_1-C_8 -アルキル、 C_1-C_8 -アルキルチオ- C_1-C_8 -アルキル、 C_1-C_8 -ポリアルコキシ- C_1-C_8 -アルキル、または C_1-C_6 -アルキルで置換されていてもよくそして酸素および/または硫黄原子が割り込んでいてもよい3から8個の環原子を有するシクロアルキルを表すか、或は

20

任意にハロゲン、ニトロ、 C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -アルコキシ、 C_1-C_6 -ハロゲノアルキルまたは C_1-C_6 -ハロゲノアルコキシで置換されていてもよいフェニルを表すか、或は

任意にハロゲン、 C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -アルコキシ、 C_1-C_6 -ハロゲノアルキルまたは C_1-C_6 -ハロゲノアルコキシで置換されていてもよいフェニル- C_1-C_6 -アルキルを表すか、或は

30

任意にハロゲンおよび/または C_1-C_6 -アルキルで置換されていてもよいヘタリールを表すか、或は

任意にハロゲンおよび/または C_1-C_6 -アルキルで置換されていてもよいフェノキシ- C_1-C_6 -アルキルを表すか、或は

任意にハロゲン、アミノおよび/または C_1-C_6 -アルキルで置換されていてもよいヘタリールオキシ- C_1-C_6 -アルキルを表す。

R^2 は、好適には、各々が任意にハロゲンで置換されていてもよい C_1-C_{20} -アルキル、 C_3-C_{10} -アルケニル、 C_1-C_8 -アルコキシ- C_2-C_8 -アルキルまたは C_1-C_8 -ポリアルコキシ- C_2-C_8 -アルキルを表すか、或は

任意にハロゲンまたは C_1-C_6 -アルキルで置換されていてもよい C_3-C_6 -シクロアルキルを表すか、或は

40

各々が任意にハロゲン、ニトロ、 C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -アルコキシまたは C_1-C_6 -ハロゲノアルキルで置換されていてもよいフェニルまたはベンジルを表す。

R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに独立して、好適には、各々が任意にハロゲンで置換されていてもよい C_1-C_8 -アルキル、 C_1-C_8 -アルコキシ、 C_1-C_8 -アルキルアミノ、ジ- (C_1-C_8)-アルキルアミノ、 C_1-C_8 -アルキルチオ、 C_3-C_5 -アルケニルチオ、 C_3-C_7 -シクロアルキルチオを表すか、或は各々が任意にハロゲン、ニトロ、シアノ、 C_1-C_4 -アルコキシ、 C_1-C_4 -ハロゲノアルコキシ、 C_1-C_4 -アルキルチオ、 C_1-C_4 -ハロゲノアルキルチオ、 C_1-C_4 -アルキルまたは C_1-C_4 -ハロゲノアルキルで置換されていてもよいフェニル、フェノキシまたはフェニルチオを表す。

50

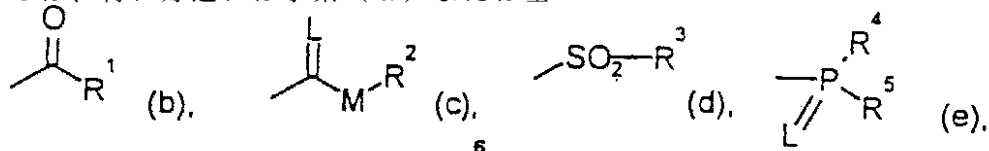
R^6 および R^7 は、互いに独立して、好適には、水素を表すか、或は各々が任意にハロゲンで置換されていてもよい C_1-C_{10} -アルキル、 C_3-C_{10} -シクロアルキル、 C_1-C_{10} -アルコキシ、 C_3-C_8 -アルケニルまたは C_1-C_8 -アルコキシ- C_1-C_8 -アルキルを表すか、或は任意にハロゲン、 C_1-C_8 -ハロゲノアルキル、 C_1-C_8 -アルキルまたは C_1-C_8 -アルコキシで置換されていてもよいフェニルを表すか、或は任意にハロゲン、 C_1-C_8 -アルキル、 C_1-C_8 -ハロゲノアルキルまたは C_1-C_8 -アルコキシで置換されていてもよいベンジルを表すか、或はこれらが結合しているN原子と一緒に、任意に酸素または硫黄が割り込んでいてもよい3員から7員の環を表す。

R^9 は、好適には水素、 R^1 、 COR^1 または CO_2R^2 を表し、ここで、 R^1 および R^2 はそれぞれ上で R^1 および R^2 にとって好適であるとして述べた意味を取り得る。

10

n は、好適には0から3の数を表す。

G は、特に好適には水素(a)または基



20

を表し、ここで、

E は、金属イオン相当物またはアンモニウムイオンを表し、そして

L および M は、各場合とも酸素または硫黄を表し、

R^1 は、特に好適には、各々の基が任意にハロゲンで置換されていてもよい C_1-C_{16} -アルキル、 C_2-C_8 -アルケニル、 C_1-C_6 -アルコキシ- C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -アルキルチオ- C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -ポリアルコキシ- C_1-C_6 -アルキル、または C_1-C_4 -アルキルで置換されていてもよくそして1-2個の酸素および/または硫黄原子が割り込んでいてもよい3から7個の環原子を有するシクロアルキルを表すか、或は

30

任意にハロゲン、ニトロ、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、 C_1-C_3 -ハロゲノアルキルまたは C_1-C_3 -ハロゲノアルコキシで置換されていてもよいフェニルを表すか、或は

任意にハロゲン、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、 C_1-C_3 -ハロゲノアルキルまたは C_1-C_3 -ハロゲノアルコキシで置換されていてもよいフェニル- C_1-C_4 -アルキルを表すか、或は

各々が任意にフッ素、塩素、臭素および/または C_1-C_4 -アルキルで置換されていてもよいフラニル、チエニル、ピリジル、ピリミジル、チアゾリルまたはピラゾリルを表すか、或は

任意にフッ素、塩素、臭素および/または C_1-C_4 -アルキルで置換されていてもよいフェノキシ- C_1-C_5 -アルキルを表すか、或は

40

各々が任意にフッ素、塩素、臭素、アミノおよび/または C_1-C_4 -アルキルで置換されていてもよいピリジリオキシ- C_1-C_6 -アルキル、ピリジニリオキシ- C_1-C_6 -アルキルまたはチアゾリリオキシ- C_1-C_6 -アルキルを表す。

R^2 は、特に好適には、各々が任意にハロゲンで置換されていてもよい C_1-C_{16} -アルキル、 C_3-C_8 -アルケニル、 C_1-C_6 -アルコキシ- C_2-C_6 -アルキルまたは C_1-C_6 -ポリアルコキシ- C_2-C_6 -アルキルを表すか、或は

任意にフッ素、塩素または C_1-C_4 -アルキルで置換されていてもよい C_3-C_6 -シクロアルキルを表すか、或は

各々が任意にハロゲン、ニトロ、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_3 -アルコキシまたは C_1-C_3 -

50

ハロゲノアルキルで置換されていてもよいフェニルまたはベンジルを表す。

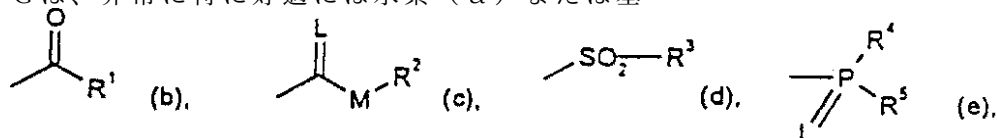
R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに独立して、特に好適には、各々が任意にハロゲンで置換されていてもよい C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -アルコキシ、 C_1-C_6 -アルキルアミノ、ジ- (C_1-C_6)-アルキルアミノ、 C_1-C_6 -アルキルチオ、 C_3-C_4 -アルケニルチオ、 C_3-C_6 -シクロアルキルチオを表すか、或は各々が任意にフッ素、塩素、臭素、ニトロ、シアノ、 C_1-C_3 -アルコキシ、 C_1-C_3 -ハロゲノアルコキシ、 C_1-C_3 -アルキルチオ、 C_1-C_3 -ハロゲノアルキルチオ、 C_1-C_3 -アルキルまたは C_1-C_3 -ハロゲノアルキルで置換されていてもよいフェニル、フェノキシまたはフェニルチオを表す。

R^6 および R^7 は、互いに独立して、特に好適には水素を表すか、或は各々が任意にハロゲンで置換されていてもよい C_1-C_8 -アルキル、 C_3-C_8 -シクロアルキル、 C_1-C_8 -アルコキシ、 C_3-C_6 -アルケニルまたは C_1-C_6 -アルコキシ- C_1-C_6 -アルキルを表すか、或は任意にハロゲン、 C_1-C_5 -ハロゲノアルキル、 C_1-C_5 -アルキルまたは C_1-C_5 -アルコキシで置換されていてもよいフェニルを表すか、或は任意にハロゲン、 C_1-C_5 -アルキル、 C_1-C_5 -ハロゲノアルキルまたは C_1-C_5 -アルコキシで置換されていてもよいベンジルを表すか、或はこれらが結合しているN原子と一緒に、任意に酸素または硫黄が割り込んでいてもよい4員から7員の環を表す。

R^9 は、特に好適には水素、 $COR^{1'}$ または $CO_2R^{1'}$ を表し、ここで、 $R^{1'}$ は C_1-C_6 -アルキル、フェニルまたはベンジルを表す。

nは、特に好適には0から2の数を表す。

Gは、非常に特に好適には水素(a)または基



を表し、ここで、

Eは、金属イオン相当物またはアンモニウムイオンを表し、そして

LおよびMは、各場合とも酸素または硫黄を表す。

R^1 は、非常に特に好適には、各々の基が任意にフッ素または塩素で置換されていてもよい C_1-C_{14} -アルキル、 C_2-C_6 -アルケニル、 C_1-C_4 -アルコキシ- C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_4 -アルキルチオ- C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_4 -ポリアルコキシ- C_1-C_4 -アルキル、またはメチルまたはエチルで置換されていてもよくそして1から2個の酸素および/または硫黄原子が割り込んでいてもよい3から6個の環原子を有するシクロアルキルを表すか、或は

任意にフッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、メトキシ、エトキシ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシまたはニトロで置換されていてもよいフェニルを表すか、或は

任意にフッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、メトキシ、エトキシ、トリフルオロメチルまたはトリフルオロメトキシで置換されていてもよいフェニル- C_1-C_3 -アルキルを表すか、或は各々が任意にフッ素、塩素、臭素、メチルまたはエチルで置換されていてもよいフラニル、チエニル、ピリジル、ピリミジル、チアゾリルまたはピラゾリルを表すか、或は

任意にフッ素、塩素、メチルまたはエチルで置換されていてもよいフェノキシ- C_1-C_4 -アルキルを表すか、或は

各々が任意にフッ素、塩素、アミノ、メチルまたはエチルで置換されていてもよいピリジルオキシ- C_1-C_4 -アルキル、ピリミジルオキシ- C_1-C_4 -アルキルまたはチアゾリルオ

10

20

30

40

50

キシ- C_1-C_4 -アルキルを表す。

R^2 は、非常に特に好適には、各々が任意にフッ素または塩素で置換されていてもよい C_1-C_{14} -アルキル、 C_3-C_6 -アルケニル、 C_1-C_4 -アルコキシ- C_2-C_6 -アルキルまたは C_1-C_4 -ポリアルコキシ- C_2-C_6 -アルキルを表すか、或は

任意にフッ素、塩素、メチルまたはエチルで置換されていてもよい C_3-C_6 -シクロアルキルを表すか、或は

各々が任意にフッ素、塩素、ニトロ、メチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、メトキシ、エトキシまたはトリフルオロメチルで置換されていてもよいフェニルまたはベンジルを表す。

R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに独立して、非常に特に好適には、各々が任意にフッ素または塩素で置換されていてもよい C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、 C_1-C_4 -アルキルアミノ、ジ- (C_1-C_4)-アルキルアミノまたは C_1-C_4 -アルキルチオを表すか、或は各々が任意にフッ素、塩素、臭素、ニトロ、シアノ、 C_1-C_2 -アルコキシ、 C_1-C_2 -フルオロアルコキシ、 C_1-C_2 -アルキルチオ、 C_1-C_2 -フルオロアルキルチオまたは C_1-C_3 -アルキルで置換されていてもよいフェニル、フェノキシまたはフェニルチオを表す。

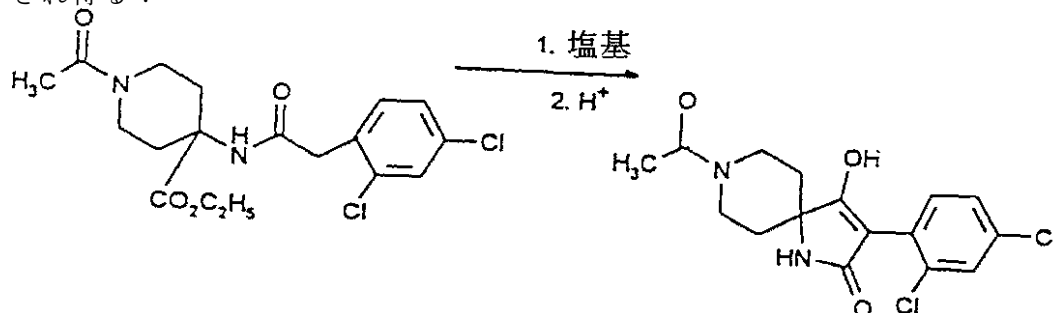
R^6 および R^7 は、互いに独立して、非常に特に好適には水素を表すか、或は各々が任意にフッ素、塩素または臭素で置換されていてもよい C_1-C_6 -アルキル、 C_3-C_6 -シクロアルキル、 C_1-C_6 -アルコキシまたは C_1-C_6 -アルコキシ- C_1-C_4 -アルキルを表すか、或は任意にフッ素、塩素、臭素、 C_1-C_4 -ハロゲノアルキル、 C_1-C_4 -アルキルまたは C_1-C_4 -アルコキシで置換されていてもよいフェニルを表すか、或は任意にフッ素、塩素、臭素、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -ハロゲノアルキルまたは C_1-C_4 -アルコキシで置換されていてもよいベンジルを表すか、或はこれらが結合しているN原子と一緒に、任意に酸素または硫黄が割り込んでいてもよい5員から7員環を表す。

R^9 は、非常に特に好適には水素、 $COR^{1'}$ または $CO_2R^{1'}$ を表し、ここで、 $R^{1'}$ は C_1-C_4 -アルキル、フェニルまたはベンジルを表す。

n は、非常に特に好適には0または1を表す。

式 (I a) - (I g) で表される化合物は、キラル中心を1個以上有することから、一般的には立体異性体混合物の形態で得られる。これらは、これらのジアステレオマー混合物の形態で使用可能であるが、また純粋なジアステレオマーまたはエタンチオマーとしても使用可能である。

方法 (A) に従い4-(2,4-ジクロロフェニルアセチル-アミノ-1-アセチルピペリジン-4-カルボン酸エチルを用いる場合、本発明に従う方法の過程は下記の方程式で表され得る：



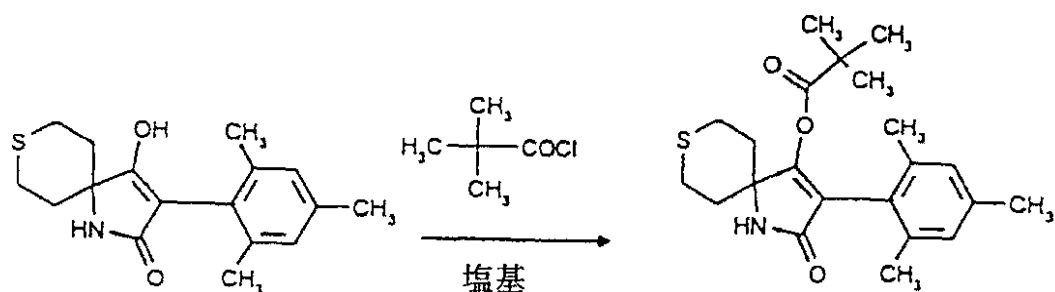
方法 (B) (変法 a) に従い3-(2,4,6-トリメチルフェニル)-5,5-(エチレンチオエチレン)-ピロリジン-2,4-ジオンおよび塩化ピバロイルを出発材料として用いる場合、本発明に従う反応の過程は下記の方程式で表され得る：

10

20

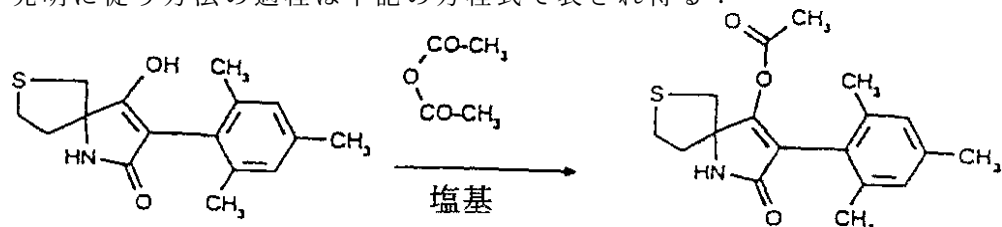
30

40



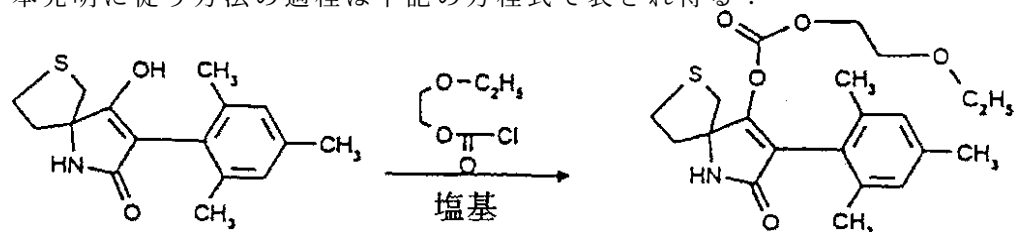
方法 (B) (変法 β) に従い 3 - (2,4,6-トリメチルフェニル) -5,5-エチレンチオ
メチレン-ピロリジン-2,4-ジオンおよび無水酢酸を出発化合物として用いる場合、本
発明に従う方法の過程は下記の方程式で表され得る：

10



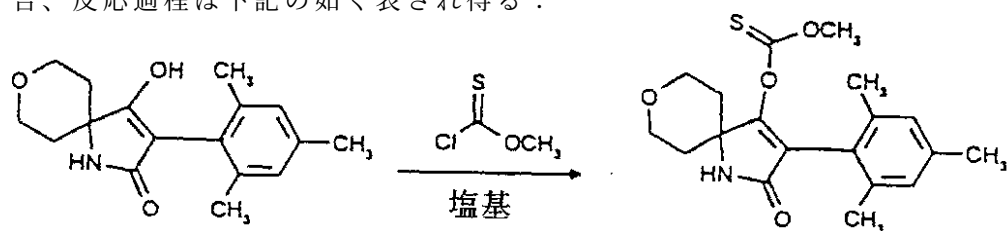
方法 C に従い 3 - (2,4,6-トリメチルフェニル) -5,5-エチレンチオメチレン-ピロ
リジン-2,4-ジオンおよびクロロ蟻酸エトキシエチルを出発化合物として用いる場合、
本発明に従う方法の過程は下記の方程式で表され得る：

20



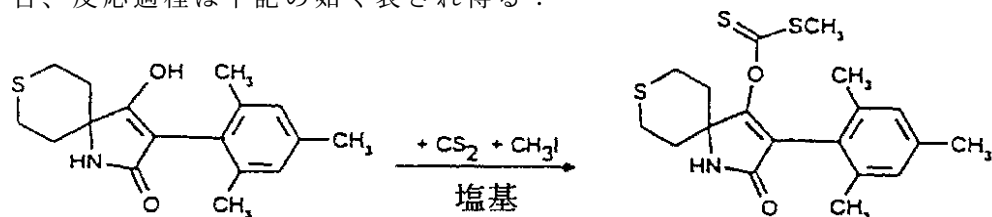
方法 (D_a) に従い 3 - (2,4,6-トリメチルフェニル) -5,5-エチレンオキサエチレン
-ピロリジン-2,4-ジオンおよびクロロモノチオ蟻酸メチルを出発材料として用いる場
合、反応過程は下記の如く表され得る：

30

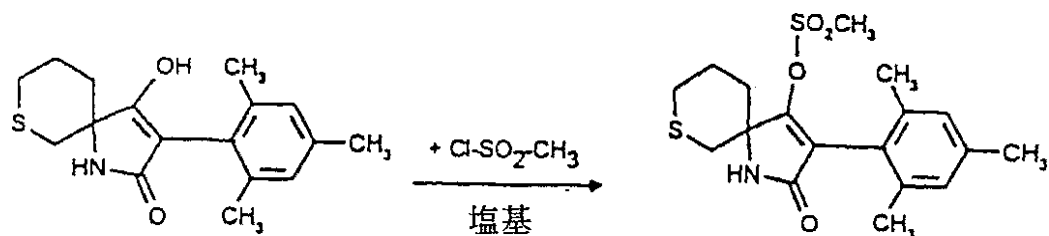


方法 (D_β) に従い 3 - (2,4,6-トリメチルフェニル) -5,5-エチレンチオエチレン
-ピロリジン-2,4-ジオン、二硫化炭素およびヨウ化メチルを出発成分として用いる場
合、反応過程は下記の如く表され得る：

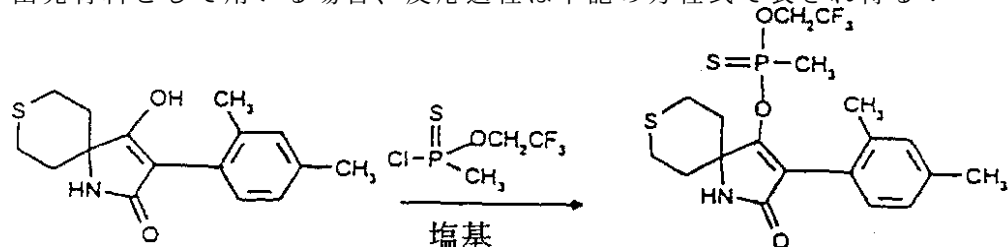
40



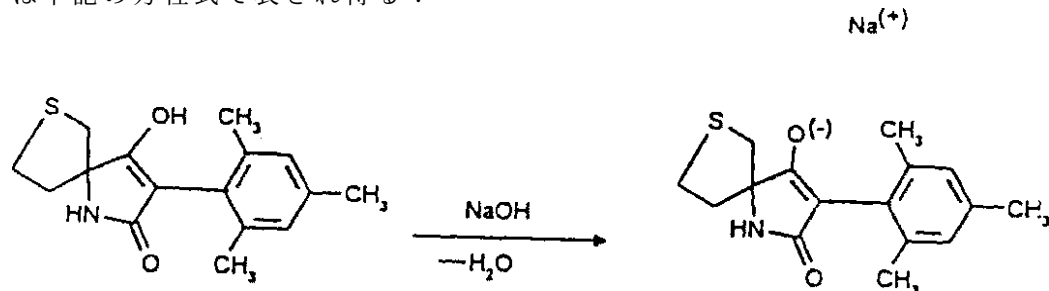
方法 (E) に従い 3 - (2,4,6-トリメチルフェニル) -5,5-メチレンチオプロピレン
-ピロリジン-2,4-ジオンおよびメタンスルホニルクロライドを出発材料として用いる
場合、反応過程は下記の方程式で表され得る：



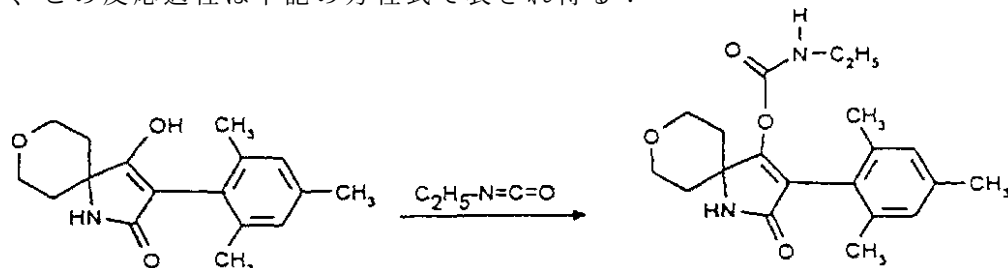
方法（F）に従い 3-（2,4-ジメチルフェニル）-5,5-エチレンチオエチレンーピロリジン-2,4-ジオンおよびクロロメタンチオホスホン酸2,2,2-トリフルオロエチルを出発材料として用いる場合、反応過程は下記の方程式で表され得る：



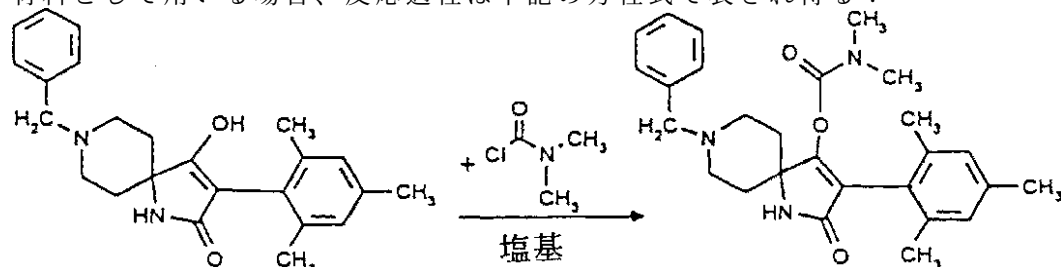
方法（G）に従い 3-（2,4,6-トリメチルフェニル）-5,5-エチレンチオメチレンーピロリジン-2,4-ジオンおよびNaOHを成分として用いる場合、本発明に従う方法の過程は下記の方程式で表され得る：



方法（H_a）に従い 3-（2,4,6-トリメチルフェニル）-5,5-エチレンオキサエチレンーピロリジン-2,4-ジオンおよびエチルイソシアネートを出发材料として用いる場合、この反応過程は下記の方程式で表され得る：



方法（H_b）に従い 3-（2,4,6-トリメチルフェニル）-5,5-（エチレンベンジルアミノ）エチレンーピロリジン-2,4-ジオンおよびジメチルカルバモイルクロライドを出発材料として用いる場合、反応過程は下記の方程式で表され得る：



AおよびBが上述した意味を有する式（XIV a）で表される、ヘテロ原子が割り込んでいる環状のアミノカルボン酸は、一般に、Bucherer-Bergs反応またはStrecher合成で入手可能である。

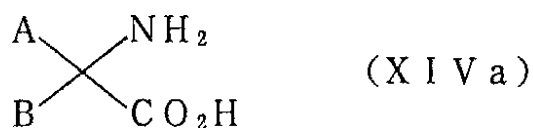
10

20

30

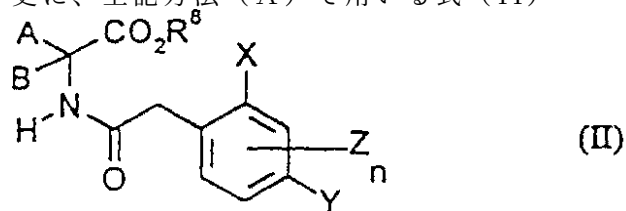
40

50



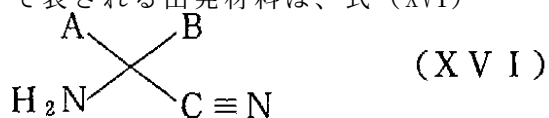
(L.Munday、J.Chem.Soc.4372 (1961) ;J.T.Eward、C.Jitrangeri、Can.J.Chem.53、3339 (1975))。

更に、上記方法（A）で用いる式（II）



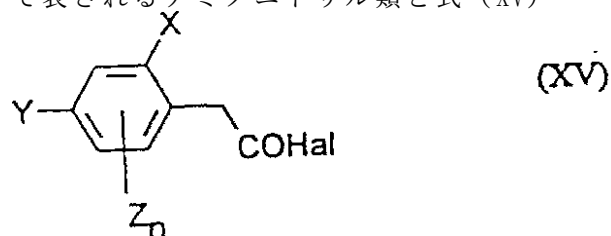
10

[式中、
A、B、X、Y、Z、nおよびR⁸は上述した意味を有する]
で表される出発材料は、式(XVI)



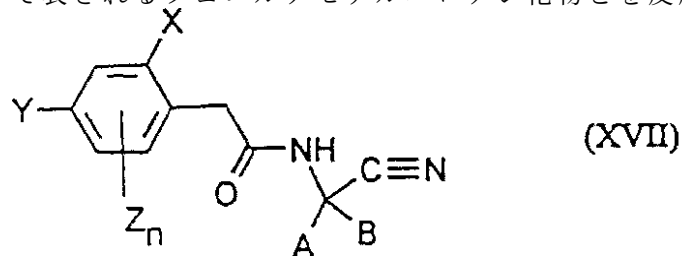
〔式中、
AおよびBは上述した意味を有する〕
で表されるアミノニトリル類と式 (XV)

20



〔式中、
X、Y、Zおよびnは上述した意味を有し、そして
Halは塩素または臭素を表す〕
で表されるフェニルアセチルハロゲン化物とを反応させて式（XVII）

30

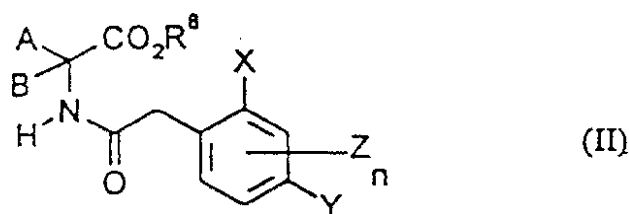


〔式中、
A、B、X、Y、Zおよびnは上述した意味を有する〕
で表される化合物を生じさせた後これに硫酸中でアルコール分解を受けさせることで製造可能である。

40

式 (XVII) で表される化合物もまた新規であり、これは、以前に行った出願の一般請求の範囲の主題事項であり、それには方法も包含されている。

上に示した方法（A）における出発材料として必要な式（II）



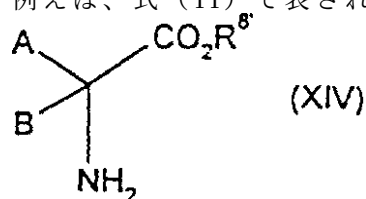
[式中、

A、B、X、Y、Z、nおよび R^8 は上述した意味を有する]

で表される化合物は新規であり、以前に行った出願の一般請求の範囲の主題事項である。

例えば、式 (II) で表されるアシルーアミノ酸エステルはまた、式 (XIV)

10

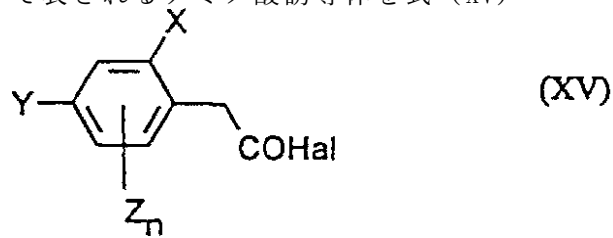


[式中、

$R^{8'}$ は水素 (XIV a) またはアルキル (XIV b) を表し、そして A および B は上述した意味を有する]

で表されるアミノ酸誘導体を式 (XV)

20



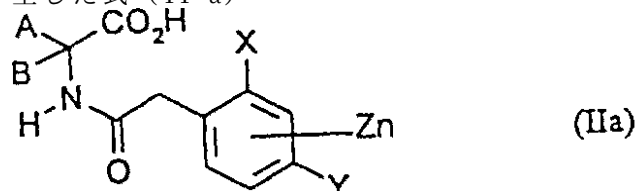
[式中、

X、Y、Z および n は上述した意味を有し、そして

Hal は塩素または臭素を表す]

で表されるフェニルアセチルハロゲン化物 (Chem.Reviews 52、237-416 (1953) ; Bhattacharya, Indian J.Chem.6、341-5、1968) でアシル化しそして $R^{8'}$ = 水素の場合その生じた式 (II a)

30



[式中、

A、B、X、Y、Z および n は上述した意味を有する]

で表されるアシルアミノ酸をエステル化するとき得られる。

製造実施例で挙げる中間体に加えて、これらに限定するものでないが、例として以下の式 (II) で表される化合物を挙げるができる：

40

N-(2,4-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-チオラン-カルボン酸メチル、
 N-(2,4-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロチオピラン-カルボン酸メチル、
 N-(2,4-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロピラン-カルボン酸メチル、
 4-(2,4-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-メチルピペリジン-4-カルボン酸メチル、
 4-(2,4-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-アセチル-ピペリジン-4-カルボン酸メチル、

50

- 4-(2,4-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-カルボキシエチル-ピペリジン-4-カルボン酸メチル、
 N-(2,6-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-チオラン-カルボン酸メチル、
 N-(2,6-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロチオピラン-カルボン酸メチル、
 N-(2,6-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロピラン-カルボン酸メチル、
 4-(2,6-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-メチルピペリジン-4-カルボン酸メチル、
 4-(2,6-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-アセチル-ピペリジン-4-カルボン酸メチル、
 4-(2,6-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-カルボキシエチル-ピペリジン-4-カルボン酸メチル、
 N-(2-クロロ-6-フルオロフェニルアセチル)-1-アミノ-3-チオラン-カルボン酸メチル、
 N-(2-クロロ-6-フルオロフェニルアセチル)-1-アミノ-4-テトラヒドロチオピラン-カルボン酸メチル、
 N-(2-クロロ-6-フルオロフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロピラン-カルボン酸メチル、
 4-(2-クロロ-6-フルオロ-フェニル-アセチルアミノ)-N-メチルピペリジン-4-カルボン酸メチル、
 4-(2-クロロ-6-フルオロ-フェニル-アセチルアミノ)-N-アセチル-ピペリジン-4-カルボン酸メチル、
 4-(2-クロロ-6-フルオロ-フェニル-アセチルアミノ)-N-カルボキシエチル-ピペリジン-4-カルボン酸メチル、
 N-(2,4,6-トリメチルフェニルアセチル)-1-アミノ-チオラン-カルボン酸メチル、
 N-(2,4,6-トリメチルフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロチオピラン-カルボン酸メチル、
 N-(2,4,6-トリメチルフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロピラン-カルボン酸メチル、
 4-(2,4,6-トリメチルフェニルアセチルアミノ)-N-メチルピペリジン-4-カルボン酸メチル、
 (2,4,6-トリメチルフェニルアセチルアミノ)-N-アセチル-ピペリジン-4-カルボン酸メチル、
 (2,4,6-トリメチルフェニルアセチルアミノ)-N-カルボキシエチル-ピペリジン-4-カルボン酸メチル、
 N-(2,4-ジメチルフェニルアセチル)-1-アミノ-チオラン-カルボン酸メチル、
 N-(2,4-ジメチルフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロチオピラン-カルボン酸メチル、
 (2,4-ジメチルフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロピラン-カルボン酸メチル、
 4-(2,4-ジメチルフェニルアセチルアミノ)-N-メチルピペリジン-4-カルボン酸メチル、
 (2,4-ジメチルフェニルアセチルアミノ)-N-アセチル-ピペリジン-4-カルボン酸メチル、
 4-(2,4-ジメチルフェニルアセチルアミノ)-4-カルボキシエチル-ピペリジン-4-カルボン酸メチル、
 N-(2,4-ジメチルフェニルアセチル)-1-アミノ-4-フェニル-シクロヘキサンカルボン酸メチル。

10

20

30

40

50

製造実施例で挙げる中間体に加えて、これらに限定するものでないが、例として以下の式 (II a) で表される化合物を挙げるができる：

- N-(2,4-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-チオラン-カルボン酸、
 N-(2,4-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロチオピラン-カルボン酸、
 N-(2,4-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロピラン-カルボン酸、
 4-(2,4-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-メチルピペリジン-4-カルボン酸、
 4-(2,4-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-アセチル-ピペリジン-4-カルボン酸、
 4-(2,4-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-カルボキシエチル-ピペリジン-4-カルボン酸、
 N-(2,6-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-チオラン-カルボン酸、
 N-(2,6-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロチオピラン-カルボン酸、
 N-(2,6-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロピラン-カルボン酸、
 4-(2,6-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-メチルピペリジン-4-カルボン酸、
 4-(2,6-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-アセチル-ピペリジン-4-カルボン酸、
 4-(2,6-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-カルボキシエチル-ピペリジン-4-カルボン酸、
 N-(2-クロロ-6-フルオロフェニルアセチル)-1-アミノ-チオラン-カルボン酸、
 N-(2-クロロ-6-フルオロフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロチオピラン-カルボン酸、
 N-(2-クロロ-6-フルオロフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロピラン-カルボン酸、
 4-(2-クロロ-6-フルオロフェニルアセチルアミノ)-N-メチルピペリジン-4-カルボン酸、
 4-(2-クロロ-6-フルオロフェニルアセチルアミノ)-N-アセチル-ピペリジン-4-カルボン酸、
 4-(2-クロロ-6-フルオロフェニルアセチルアミノ)-N-カルボキシエチル-ピペリジン-4-カルボン酸、
 N-(2,4,6-トリメチルフェニルアセチル)-1-アミノ-チオラン-カルボン酸、
 N-(2,4,6-トリメチルフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロチオピラン-カルボン酸、
 N-(2,4,6-トリメチルフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロピラン-カルボン酸、
 4-(2,4,6-トリメチルフェニルアセチルアミノ)-N-メチルピペリジン-4-カルボン酸、
 4-(2,4,6-トリメチルフェニルアセチルアミノ)-N-アセチル-ピペリジン-4-カルボン酸、
 4-(2,4,6-トリメチルフェニルアセチルアミノ)-N-カルボキシエチル-ピペリジン-4-カルボン酸、
 N-(2,4-ジメチルフェニルアセチル)-1-アミノ-チオラン-カルボン酸、
 N-(2,4-ジメチルフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロチオピラン-カルボン酸、

10

20

30

40

50

N-(2,4-ジメチルフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロピラン-カルボン酸、
4-(2,4-ジメチルフェニルアセチルアミノ)-N-メチル-ピペリジン-4-カルボン酸、
4-(2,4-ジメチルフェニルアセチルアミノ)-N-アセチル-ピペリジン-4-カルボン酸、
4-(2,4-ジメチルフェニルアセチル)-N-カルボキシエチル-ピペリジン-4-カルボン酸。

製造実施例で挙げる中間体に加えて、これらに限定するものでないが、例として以下の式 (XVII) で表される化合物を挙げるができる：

N-(2,4-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-チオラン-カルボニトリル、
N-(2,4-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロチオピラン-カルボニトリル、

N-(2,4-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロピラン-カルボニトリル、

4-(2,4-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-メチルピペリジン-4-カルボニトリル、

4-(2,4-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-アセチル-ピペリジン-4-カルボニトリル、

4-(2,4-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-カルボキシエチル-ピペリジン-4-カルボニトリル、

N-(2,6-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-チオラン-カルボニトリル、
N-(2,6-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロチオピラン-カルボニトリル、

N-(2,6-ジクロロフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロピラン-カルボニトリル、

4-(2,6-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-メチルピペリジン-4-カルボニトリル、

4-(2,6-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-アセチル-ピペリジン-4-カルボニトリル、

4-(2,6-ジクロロフェニルアセチルアミノ)-N-カルボキシエチル-ピペリジン-4-カルボニトリル、

N-(2-クロロ-6-フルオロフェニルアセチル)-1-アミノ-3-チオラン-カルボニトリル、

N-(2-クロロ-6-フルオロフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロチオピラン-カルボニトリル、

N-(2-クロロ-6-フルオロフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロピラン-カルボニトリル、

4-(2-クロロ-6-フルオロ-フェニル-アセチルアミノ)-N-メチルピペリジン-4-カルボニトリル、

4-(2-クロロ-6-フルオロ-フェニル-アセチルアミノ)-N-アセチル-ピペリジン-4-カルボニトリル、

4-(2-クロロ-6-フルオロ-フェニル-アセチルアミノ)-N-カルボキシエチル-ピペリジン-4-カルボニトリル、

N-(2,4,6-トリメチルフェニルアセチル)-1-アミノ-チオラン-カルボニトリル、

N-(2,4,6-トリメチルフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロチオピラン-カルボニトリル、

N-(2,4,6-トリメチルフェニルアセチル)-1-アミノ-テトラヒドロピラン-カルボニトリル、

10

20

30

40

50

4-(2,4,6-トリメチルフェニルアセチルアミノ)-N-メチルピペリジン-4-カルボニトリル、

4-(2,4,6-トリメチルフェニルアセチルアミノ)-N-アセチルピペリジン-4-カルボニトリル、

4-(2,4,6-トリメチルフェニルアセチルアミノ)-N-カルボキシエチルピペリジン-4-カルボニトリル、

N-(2,4-ジメチルフェニルアセチル)-1-アミノチオラン-カルボニトリル、

N-(2,4-ジメチルフェニルアセチル)-1-アミノテトラヒドロチオピラン-カルボニトリル、

N-(2,4-ジメチルフェニルアセチル)-1-アミノテトラヒドロピラン-カルボニトリル、 10

4-(2,4-ジメチルフェニルアセチルアミノ)-N-メチルピペリジン-4-カルボニトリル、

4-(2,4-ジメチルフェニルアセチルアミノ)-N-アセチルピペリジン-4-カルボニトリル、

4-(2,4-ジメチルフェニルアセチル)-N-カルボキシエチルピペリジン-4-カルボニトリル。

式(II a)で表される化合物は、例えばSchotten-Baumannの方法(Organikum [Laboratory Practical of Organic Chemistry]、9版、446(1970)VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften、ベルリン)を用いて式(XV)で表されるフェニルアセチルハロ 20

ゲン化物および式(XIV a)で表されるアミノ酸から入手可能である。
本発明に従う方法(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)および(H)を実施するための出発材料として更に必要な式(III)で表される酸ハロゲン化物、式(IV)で表される無水カルボン酸、式(V)で表されるクロロ蟻酸エステルまたはクロロ蟻酸チオエステル、式(VI)で表されるクロロモノチオ蟻酸エステルまたはクロロジチオ蟻酸エステル、式(VII)で表されるハロゲン化アルキル、式(VIII)で表されるスルホニルクロライド類、式(IX)で表される燐化合物、並びに式(XII)および(XI)で表される金属水酸化物またはアミン類、そして式(XII)で表されるイソシアネート類または式(XIII)で表されるカルバモイルクロライドは、有機または無機化学で一般的に知られている化合物である。 30

方法(A)は、A、B、X、Y、Z、nおよびR⁸が上述した意味を有する式(II)で表される化合物に塩基存在下で分子内縮合反応を受けさせることを特徴とする。

本発明に従う方法(A)で使用可能な希釈剤は、全ての不活性有機溶媒である。下記のもの好適に使用できる：炭化水素類、例えばトルエンおよびキシレン、更にエーテル類、例えばジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、グリコールジメチルエーテルおよびジグリコールジメチルエーテルなど、更に極性溶媒、例えばジメチルスルホキサイド、スルホラン、ジメチルホルムアミドおよびN-メチルピロリドンなど、そしてまた、アルコール類、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノールおよび第三ブタノールなど。

本発明に従う方法(A)を実施する時に使用可能な塩基(脱プロトン剤)は、通常のプロトン受容体の全てである。下記のもの好適に使用できる：アルカリ金属およびアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物および炭酸塩、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよび炭酸カルシウムなど、ここでこれらは全て、例えば塩化トリエチルベンジルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、(商標)Adogen 464 [=塩化メチルトリアルキル(C₈-C₁₀)アンモニウム]またはTDA 1 [=トリス-(メトキシエトキシエチル)アミン]などの如き相移動触媒の存在下でも使用可能である。 40

アルカリ金属、例えばナトリウムもしくはカリウムも更に使用可能である。使用可能な他の物質は、アルカリ金属のアミド類、アルカリ金属の水素化物、アルカリ土類金属のアミド類およびアルカリ土類金属の水素化物、例えばナトリウムアミド、水素化ナトリウムお 50

よび水素化カルシウムなど、更にまた、アルカリ金属のアルコラート、例えばナトリウムメチラート、ナトリウムエチラートおよびカリウム第三ブチラートなどである。

本発明に従う方法（A）を実施するときの反応温度は、実質的な範囲内で変化させ得る。一般に0℃から250℃の温度、好適には50℃から150℃の温度で本方法を実施する。

本発明に従う方法（A）を一般的には大気圧下で行う。

本発明に従う方法（A）を実施する場合、式（II）の反応体および脱プロトン化用塩基を、一般に、おおよそ2倍モル量で用いる。しかしながら、1つもしくは他の成分を大過剰量（3モルにまで）で用いることも可能である。

方法（B α ）は、式（I a）の化合物と式（III）のカルボン酸ハロゲン化物とを反応させることを特徴とする。

10

酸ハロゲン化物を用いる場合、本発明に従う方法（Ba）で使用可能な希釈剤は、これらの化合物に不活性な全ての溶媒である。下記のもの好適に使用できる：炭化水素類、例えばベンジン、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびテトラリンなど、更にハロゲン炭化水素類、例えば塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼンおよびオージクロロベンゼンなど、更にケトン類、例えばアセトンおよびメチルイソプロピルケトンなど、更にエーテル類、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキサンなど、加うるに、カルボン酸エステル、例えば酢酸エチルなど、そしてまた強極性溶媒、例えばジメチルスルホキシドおよびスルホランなど。この酸ハロゲン化物が加水分解に対して十分に安定な場合、この反応はまた水の存在下でも実施可能である。

相当するカルボン酸ハロゲン化物を使用する場合、本発明に従う方法（B α ）の反応に適切な酸結合剤は通常酸受容体全部である。下記のもの好適に使用できる：三級アミン類、例えばトリエチルアミン、ピリジン、ジアザビスシクロオクタン（DABCO）、ジアザビスシクロウンデセン（DBU）、

20

ジアザビスシクロノネン（DBN）、Hünig塩基

およびN,N-ジメチルアニリンなど、更にアルカリ土類金属酸化物、例えば酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムなど、更にアルカリ金属の炭酸塩およびアルカリ土類金属の炭酸塩、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよび炭酸カルシウムなど、そしてまたアルカリ金属の水酸化物、例えば水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムなど。

30

本発明に従う方法（B α ）でカルボン酸ハロゲン化物を使用するときの反応温度も、実質的な範囲内で変化させ得る。一般に-20℃から+150℃の温度、好適には0℃から100℃の温度でこの方法を実施する。

本発明に従う方法（B α ）を実施する場合、式（I a）の出発材料と式（III）のカルボン酸ハロゲン化物を、一般に、おおよそ等モル量で用いる。しかしながら、大過剰量（5モルにまで）でカルボン酸ハロゲン化物を用いることも可能である。処理を通常の方法で行う。

方法（B β ）は、式（I a）の化合物と式（IV）の無水カルボン酸とを反応させることを特徴とする。

本発明に従う方法（B β ）において、式（IV）で表される反応体として無水カルボン酸を用いる場合、使用できる希釈剤は、好適には、酸ハロゲン化物を用いる時にもまた好適に適切である希釈剤である。更に、無水カルボン酸を過剰に用いることでこれを同時に希釈剤として作用させることも可能である。

40

本発明に従う方法（B β ）で無水カルボン酸を使用するときの反応温度も、実質的な範囲内で変化させ得る。一般に-20℃から+150℃の温度、好適には0℃から100℃の温度でこの方法を実施する。

本発明に従うこの方法を実施する場合、式（I a）の出発材料と式（IV）の無水カルボン酸を、一般に、おおよそ等モル量で用いる。しかしながら、大過剰量（5モルにまで）で無水カルボン酸を用いることも可能である。処理を通常の方法で行う。

続いて、一般に、希釈剤、過剰の無水カルボン酸および生じたカルボン酸を蒸留か或は有

50

機溶媒もしくは水を用いた洗浄で除去する手順を行う。

方法（C）は、式（I a）の化合物と式（V）のクロロ蟻酸エステルもしくはクロロ蟻酸チオエステルとを反応させることを特徴とする。

相当するクロロ蟻酸エステルもしくはクロロ蟻酸チオエステルを使用する場合、本発明に従う方法（C）の反応に適切な酸結合剤は通常の酸受容体全部である。下記のものが好適に使用できる：三級アミン類、例えばトリエチルアミン、

ピリジン、DABCO、DBU、DBA、Hu

nig塩基およびN,N-ジメチル-アニリンなど、更にアルカリ土類金属酸化物、例えば酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムなど、加うるに、アルカリ金属の炭酸塩およびアルカリ土類金属の炭酸塩、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよび炭酸カルシウムなど、そしてまたアルカリ金属の水酸化物、例えば水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムなど

10

。本発明に従う方法（C）でクロロ蟻酸エステルもしくはクロロ蟻酸チオエステルを使用する場合に適切な希釈剤は、これらの化合物に不活性な全ての溶媒である。下記のものが好適に使用できる：炭化水素類、例えばベンジン、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびテトラリンなど、更にハロゲン炭化水素類、例えば塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼンおよびオ-ジクロロベンゼンなど、更にケトン類、例えばアセトンおよびメチルイソプロピルケトンなど、更にエーテル類、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキサンなど、加うるに、カルボン酸エステル、例えば酢酸エチルなど、そしてまた強極性溶媒、例えばジメチルスルホキシドおよびスルホランなど。

20

式（V）で表されるカルボン酸誘導体としてクロロ蟻酸エステルもしくはクロロ蟻酸チオエステルを使用する場合、本発明に従う方法（C）を実施するときの反応温度は、実質的な範囲内で変化させ得る。希釈剤および酸結合剤の存在下でこの方法を実施する場合、この反応温度は、一般に-20℃から+100℃、好適には0℃から50℃である。

本発明に従う方法（C）を一般に大気圧下で行う。

本発明に従う方法（C）を実施する場合、式（I a）の出発材料と式（V）で表される相当するクロロ蟻酸エステルもしくはクロロ蟻酸チオエステルを、一般に、おおよそ等モル量で用いる。しかしながら、1つもしくは他の成分を大過剰量（2モルにまで）で用いることも可能である。その後、処理を通常の方法で行う。続いて、一般に、沈澱してくる塩類を除去した後、希釈剤を脱溶媒することにより、その残存する反応混合物を濃縮する手順を行う。

30

製造方法（D）では、0から120℃、好適には20から60℃で、式（I a）の出発化合物1モル当たりおおよそ1モルの、式（VI）で表されるクロロモノチオ蟻酸エステルもしくはクロロジチオ蟻酸エステルを反応させる。

任意に添加する適切な希釈剤は全ての不活性な極性有機溶媒、例えばエーテル類、アミド類、アルコール類、スルホン類またはスルホキシド類などである。

ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドおよびジメチルスルフィドを好適に使用する。

40

好適な態様において、強脱プロトン化剤、例えば水素化ナトリウムまたはカリウム第三ブチラートなどを添加して化合物I aのエノラート塩を合成する場合、更に酸結合剤を添加しなくてもよい。

酸結合剤を使用する場合、適切な物質は通常は無機もしくは有機塩基であり、例として水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ピリジンおよびトリエチルアミンを挙げることができる。

この反応は大気圧下もしくは加圧下で実施可能であるが、大気圧下で行うのが好適である。処理を通常の方法で行う。

製造方法（D_β）では、二硫化炭素を式（I a）の出発化合物1モル当たり等モル量でか或は過剰量で加える。

50

好適には0から50℃、特に20から30℃の温度でこの方法を実施する。

最初に脱プロトン化剤（例えばカリウム第三ブチラートまたは水素化ナトリウムなど）を添加して式（I a）で表される化合物から相当する塩を製造するのがしばしば好都合である。例えば室温で数時間攪拌した後、中間体の生成が終了するまで、化合物（I a）を二硫化炭素と反応させる。

式（VII）で表されるハロゲン化アルキルとのさらなる反応を好適には0から70℃、特に20から50℃で実施する。この目的で、ハロゲン化アルキルを少なくとも等モル量で用いる。

大気圧下もしくは加圧下でこの方法を実施し、好適には大気圧下で実施する。

再び、処理を通常の方法で行う。

製造方法（E）では、0℃から150℃、好適には20℃から70℃で、式（I a）で表される出発化合物1モル当たり約1モルのスルホニクロライド（VIII）を反応させる。

任意に添加する適切な希釈剤は全ての不活性な極性有機溶媒、例えばエーテル類、アミド類、ニトリル類、アルコール類、スルホン類、スルホキサイド類またはハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレンなどである。

ジメチルスルホキサイド、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフィドおよび塩化メチレンを好適に用いる。

好適な態様において、強脱プロトン化剤（例えば水素化ナトリウムまたはカリウム第三ブチラートなど）を添加して化合物（I a）のエノラート塩を合成する場合、更に酸結合剤を添加しなくてもよい。

酸結合剤を用いる場合、適切な物質は通常は無機もしくは有機塩基であり、例として水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよびピリジンを挙げることができる。

この反応は大気圧下もしくは加圧下で実施可能であるが、大気圧下で行うのが好適である。処理を通常の方法で行う。

製造方法（E）は任意に相移動条件下で実施可能である（W.J.S

u i l a n e 他 ; J . C h e m . S o c . 、

Perking Trans I、（3）677-9（1982））。この場合、0℃から150℃、好適には20℃から70℃で、式（I a）で表される出発化合物1モル当たり0.3から1.5モル、好適には0.5モルのスルホニクロライドVIIIを反応させる。

使用可能な相移動触媒は、全ての第四級アンモニウム塩であり、好適にはテトラオクチルアンモニウムブロマイドおよびベンジルトリエチルアンモニウムクロライドである。この場合、全ての非極性不活性溶媒が有機溶媒として働き得るが、ベンゼンおよびトルエンを好適に用いる。

製造方法（F）で、構造（I e）で表される化合物を得るには、-40℃から150℃、好適には-10℃から110℃の温度で化合物（I a）1モル当たり1から2モル、好適には1から1.3モルの式（IX）で表される燐化合物を反応させる。

任意に添加する適切な希釈剤は全ての不活性な極性有機溶媒、例えばエーテル類、アミド類、ニトリル類、アルコール類、スルフィド類、スルホン類、スルホキサイド類などである。

アセトニトリル、ジメチルスルホキサイド、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルフィドを好適に用いる。

任意に添加する適切な酸結合剤は通常は無機もしくは有機塩基、例えば水酸化物または炭酸塩である。挙げることができる例は水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよびピリジンである。

この反応は大気圧下もしくは加圧下で実施可能であるが、大気圧下で行うのが好適である。有機化学で通常の方法を用いて処理を行う。好適には、晶析、クロマトグラフィー精製またはいわゆる「インシピエント蒸留」、即ち真空下における揮発性成分除去で、その得られる最終生成物の精製を行う。

10

20

30

40

50

方法 (G) は、式 (I a) で表される化合物を金属化合物 (X) またはアミン類 (XI) と反応させることを特徴とする。

本発明に従う方法で使用可能で希釈剤は、好適にはエーテル類、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテルなど、或はその他アルコール類、例えばメタノール、エタノールおよびイソプロパノールなどばかりでなくまた水である。一般的には大気圧下で本発明に従う方法 (G) を実施する。反応温度は一般に -20°C から 100°C 、好適には 0°C から 50°C である。

製造方法 (H α) では、 0°C から 100°C 、好適には 20°C から 50°C で式 (I α) で表される出発化合物 1 モル当たり約 1 モルの式 (XII) で表されるイソシアネートを反応させる。任意に添加する適切な希釈剤は全ての不活性な有機溶媒、例えばエーテル類、アミド類、ニトリル類、スルホン類およびスルホキサイド類などである。

10

この反応を促進する目的で適宜触媒を用いることができる。非常に有利に用いる触媒は、有機錫化合物、例えばジブチル錫ジラウレートなどである。この方法を好適には大気圧下で実施する。

製造方法 (H β) では、 0 から 150°C 、好適には 20 から 70°C で、式 (I a) で表される出発化合物 1 モル当たり約 1 モルの式 (XIII) で表されるカルバモイルクロライドを反応させる。

任意に添加する適切な希釈剤は全ての不活性な極性有機溶媒、例えばエーテル類、アミド類、アルコール類、スルホン類またはスルホキサイド類である。

ジメチルスルホキサイド、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドまたは塩化メチレンを好適に用いる。

20

好適な態様において、強脱プロトン化剤 (例えば水素化ナトリウムまたはカリウム第三ブチラートなど) を添加して化合物 (I a) のエノラート塩を合成する場合、更に酸結合剤を添加しなくてもよい。

酸結合剤を使用する場合、適切な物質は通常は無機もしくは有機塩基であり、例として水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミンまたはピリジンを挙げることができる。

この反応は大気圧下もしくは加圧下で実施可能であるが、大気圧下で行うのが好適である。処理を通常の方法で行う。

本活性化合物は、農業、林業、保存製品および原料の保護、並びに衛生の分野で遭遇する動物有害生物、好適には節足動物および線虫、特に昆虫およびダニを防除するに適切である。これらは、通常感受性および耐性を示す種に対して活性を示すと共に、全てのまたはある発育段階に対して活性を示す。上述した有害生物には次のものが含まれる：

30

等脚目 (Isopoda) のもの、例えばオニスカス・アセルス (*Oniscus asellus*)、オカダンゴムシ (*Armadillidium vulgare*)、およびポルセリオ・スカバー (*Porcellio scabar*)

；

倍脚綱 (Diplopoda) のもの、例えばブラニウルス・ブットラタス (*Blaniulus guttulatus*) ；

チロポダ目 (Chilopoda) のもの、例えばゲオフィルス・カルポファグス (*Geophilus carpophagus*) およびスカチゲラ (*Scutigera spec*) ；

40

シムフィラ目 (Symphylla) のもの、例えばスカチゲレラ・イマキュラタ (*Scutigera immaculata*) ；

シミ目 (Thysanura) のもの、例えばレプシマ・サッカリナ (*Lepisma saccharina*) ；

トビムシ目 (Collembola) のもの、例えばオニチウルス・アルマツス (*Oncybiurus armatus*) ；

直し目 (Orthoptera) のもの、例えばブラッタ・オリエンタリス (*Blatta orientalis*)、ワモン・ゴキブリ (*Periplaneta americana*)、ロイコファエ・マデラエ (*Leucophaea maderae*)、チャバネ・ゴキブリ (*Blattella germanica*)、アチータ・ドメスティクス (*Acheta domesticus*)、ケラ (*Gryllotalpa spp.*)、トノサマバッタ (*Locusta migratoria migratorioides*)、メラノプルス・ジフエレンチアリス (*Melanoplus differentialis*)

50

およびシストセルカ・グレガリア (*Schistocerca gregaria*) ;
 ハサミムシ目 (Dermaptera) のもの、例えばホスフィキュラ・アウリクラリア (*Forficula auricularia*) ;
 シロアリ目 (Isoptera) のもの、例えばレチキュリテルメス (*Reticulitermes* spp.) ;
 シラミ目 (Anoplura) のもの、例えばフィロクセラ・バスタリクス (*Phylloxera vastatrix*)、ペンフィグス (*Pemphigus* spp.) ヒトジラミ (*Pediculus humanus corporis*)、ケモノジラミ (*Haematopinus* spp.) およびケモノホソジラミ (*Linognathus* spp.) ;
 ハジラミ目 (Mallophaga) のもの、例えばケモノハジラミ (*Trichodectes* spp.) およびダマリネア (*Damalinea* spp.) ;
 アザミウマ目 (Thysanoptera) のもの、例えばクリガネアザミウマ (*Hercinothrips femoralis*) およびネギアザミウマ (*Thrips tabaci*) ; 10
 半し目 (Heteroptera) のもの、例えばチャイロカメムシ (*Eurygaster* spp.)、ジスデルクス・インテルメジウス (*Dysdercus intermedius*)、ピエスマ・クワドラタ (*Piesma quadrata*)、ナンキンムシ (*Cimex lectularius*)、ロドニウス・プロリクス (*Rhodnius prolixus*) およびトリアトマ (*Triatoma* spp.) ;
 同じ目 (Homoptera) のもの、例えばアレウロデス・ブラシカエ (*Aleurodes brassicae*)、ワタコナジラミ (*Bemisia tabaci*)、トリアレウロデス・バポラリオルム (*Trialeurodes vaporariorum*)、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、ダイコンアブラムシ (*Brevicoryne brassicae*)、クリプトミズス・リビス (*Cryptomyzus ribis*)、アフィス・ファバエ (*Aphis fabae*)、ドラリス・ポミ (*Doralis pomi*)、リンゴワタムシ (*Eriosoma lanigerum*)、モモコフキアブラムシ (*Hyalopterus arundinis*)、ムギヒゲナガアブラムシ (*Macrosiphum avenae*)、コブアブラムシ (*Myzus* spp.)、ホップイボアブラムシ (*Phorodon humuli*)、ムギクビレアブラムシ (*Rhopalosiphum padi*)、ヒメヨコバイ (*Empoasca* spp.)、ユースセリス・ビロバックス (*Euscelis bilobatus*)、ツマグロヨコバイ (*Nephotettix cincticeps*)、ミズキカタカイガラムシ (*Lecanium corni*)、オリーブカタカイガラムシ (*Saissetia oleae*)、ヒメトビウンカ (*Laodelphax striatellus*)、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、アカマルカイガラムシ (*Aonidiella aurantii*)、シロマルカイガラムシ (*Aspidiotus hederiae*)、プシュードコツカス (*Pseudococcus* spp.) およびキジラミ (*Psylla* spp.) ; 20
 鱗し目 (Lepidoptera) のもの、例えばワタアカミムシ (*Pectinophora gossypiella*)、ブパルス・ピニアリウス (*Bupalus piniarius*)、ケイマトビア・ブルマタ (*Chimatobia brumata*)、リソコレチス・ブランカルデラ (*Lithocolletis blancardella*)、ヒポノミユウタ・パデラ (*Hyponomeuta padella*)、コナガ (*Plutella maculipennis*)、ウメケムシ (*Malacosoma neustria*)、クワノキンムケシ (*Euproctis chrysorrhoea*)、マイマイガ (*Lymantria* spp.)、ブッカラトリックス・スルベリエラ (*Bucculatrix thurberiella*)、ミカンハモグリガ (*Phyllocnistis citrella*)、ヤガ (*Agrotis* spp.)、ユークソア (*Euxoa* spp.)、フェルチア (*Feltia* spp.)、エアリアス・インスラナ (*Earias insulana*)、ヘリオチス (*Heliothis* spp.)、シロナトヨウ (*Spodotera exigua*)、ヨトウムシ (*Mamestra brassicae*)、パノリス・フラメア (*Panolis flammea*)、ハスモンヨトウ (*Prodenia litura*)、シロナヨトウ (*Spodoptera* spp.)、トリコプルシア・ニ (*Trichoplusia ni*)、カルポカプサ・ポモネラ (*Carpocapsa pomonella*)、アオムシ (*Pieris* spp.)、ニカメイチュウ (*Chilo* spp.)、アワノメイガ (*Pyrausta nubilalis*)、スジコナマダラメイガ (*Ephestia kuehniella*)、ハチミツガ (*Galleria mellonella*)、テイネオラ・ビセリエラ (*Tineola bisselliella*)、テイネア・ペリオネラ (*Tinea pellionella*)、ホフマノフィラ・プシュードスプレテラ (*Hofmannophila pseudospretella*)、カコエシア・ポダナ (*Cacoecia podana*)、カプア・レチクラナ (*Capua reticulana*)、クリストネウラ・フミフェラナ (*Choristoneura fumiferana*)、クリシア・アンビグエラ (*Clysia ambiguella*)、チャハマキ (*Homona magnanima*) およびトルトリクス・ビリダナ (*Tortrix viridana*) ; 30
 しょうし目 (Coleoptera) のもの、例えばアノビウム・プンクタツム (*Anobium punctatum*) 50

m)、コナナガシンクイムシ (*Rhizopertha dominica*)、インゲンマメゾウムシ (*Acanthoscelides obtectus*)、ヒロトルペス・バジュルス (*Hylotrupes bajulus*)、アゲラスチカ・アルニ (*Agelastica alni*)、レプチノタルサ・デセムリネアタ (*Leptinotarsa decemlineata*)、フェドン・コクレアリアエ (*Phaedon cochleariae*)、ジアブロチカ (*Diabrotica* spp.)、プシリオデス・クリソセファラ (*Psylliodes chrysocephala*)、ニジュウヤホシテントウ (*Epilachna varivestis*)、アトマリア (*Atomaria* spp.)、ノコギリヒラタムシ (*Oryzaephilus surinamensis*)、ハナゾウムシ (*Anthonomus* spp.)、コクゾウムシ (*Sitophilus* spp.)、オチオリンクス・スルカッス (*Otiorrhynchus sulcatus*)、バショウゾウムシ (*Cosmoplites sordidus*)、シュートリンクス・アシミリス (*Ceuthorrhynchus assimillis*)、ヒペラ・ポストカ (*Hypera postica*)、カツオブシムシ (*Dermestes* spp.)、トロゴデルマ (*Trogoderma* spp.)、アントレヌス (*Anthrenus* spp.)、アタゲヌス (*Attagenus* spp.)、ヒラタキクイムシ (*Lyctus* spp.)、メリゲテス・アエネウス (*Meligethes aeneus*)、ヒョウホンムシ (*Ptinus* spp.)、ニプツス・ホロレウカス (*Niptus hololeucus*)、セマルヒョウホンムシ (*Gibbium psylloides*)、コクヌストモドキ (*Tribolium* spp.)、チャイロコメノゴミムシ (*Tenebrio molitor*)、コメツキムシ (*Agriotes* spp.)、コノデルサ (*Conoderus* spp.)、メロロンサ・メロロンサ (*Melolontha Melolontha*)、アムファイマロン・ソルスチチアリス (*Amphimallon solstitialis*) およびコステリトラ・ゼアランジカ (*Costelytra zealandica*) ;

膜し目 (Hymenoptera) のもの、例えばマツハバチ (*Diprion* spp.)、ホプロカムパ (*Hoplocampa* spp.)、ラシウス (*Lasius* spp.)、イエヒメアリ (*Monomorium pharaonis*) およびスズメバチ (*Vespa* spp.) ;

双し目 (Diptera) のもの、例えばヤブカ (*Aedes* spp.)、ハマダラカ (*Anopheles* spp.)、イエカ (*Culex* spp.)、キイロショウジョウバエ (*Drosophila melanogaster*)、イエバエ (*Musca* spp.)、ヒメイエバエ (*Fannia* spp.)、クロバエ・エリスロセファラ (*Calliphora erythrocephala*)、キンバエ (*Lucilia* spp.)、オビキンバエ (*Chrysomya* spp.)、クテレブラ (*Cuterebra* spp.)、ウマバエ (*Gastrophilus* spp.)、ヒッポボスカ (*Hyppobosca* spp.)、サシバエ (*Stomoxys* spp.)、ヒツジバエ (*Oestrus* spp.)、ウシバエ (*Hypoderma* spp.)、アブ (*Tabanus* spp.)、タニア (*Tannia* spp.)、ケバエ (*Bibio hortulanus*)、オスシネラ・フリト (*Oscinella frit*)、クロキンバエ (*Phorbia* spp.)、アカザモグリハナバエ (*Pegomyia hyoscyami*)、セラチチス・キャピタータ (*Ceratitis capitata*)、ミバエオレアエ (*Dacus oleae*) およびガガンボ・パルドーサ (*Tipula paludosa*) ;

ノミ目 (Siphonaptera) のもの、例えばケオプスネズミノミ (*Xenopsylla cheopis*) およびナガノミ (*Ceratophyllus* spp.) ;

クモ形綱 (Arachnida) のもの、例えばスコルピオ・マウルス (*Scorpio maurus*) およびラトロデクタス・マクタンズ (*Latrodectus mactans*) ;

ダニ目 (Acarina) のもの、例えばアシプトコナダニ (*Acarums siro*)、ヒメダニ (*Argas* spp.)、カズキダニ (*Ornithodoros* spp.)、ワクモ (*Dermanyssus gallinae*)、エリフィエス・リビス (*Eriophyes ribis*)、ミカンサビダニ (*Phyllocoptruta oleivora*)、オウシマダニ (*Boophilus* spp.)、コイタマダニ (*Rhipicephalus* spp.)、アンブリオマ (*Amblyomma* spp.)、イボマダニ (*Hyalomma* spp.)、マダニ (*Ixodes* spp.)、キュウセンヒゼンダニ (*Psoroptes* spp.)、ショクヒヒゼンダニ (*Chorioptes* spp.)、ヒゼンダニ (*Sarcoptes* spp.) およびホコリダニ (*Tarsonemus* spp.)、クローバハダニ (*Bryobia praetiosa*)、ミカンリンゴハダニ (*Panonychus* spp.) およびナミハダニ (*Tetranychus* spp.)。

本発明に従う活性化化合物は強力な殺昆虫および殺ダニ活性を有することによって特徴づけられる。

これらは、植物に損傷を与える昆虫、例えばからし菜甲虫の幼虫 (*Phaedon cochleariae*) に対する防除、或はグリーンライスリーフホッパー (*Nephotettix cincticeps*) の幼虫に対する防除、或は植物に損傷を与えるダニ、例えばグリーンハウスレッドクモダニ (*gr*

eenhouse red spider mite) または二斑点クモダニ (*Tetranychus urticae*) などの防除で特に成功裏に使用可能である。

本発明に従う活性化合物は更に、落葉剤、乾燥剤、広葉植物死滅剤、および特に殺雑草剤として使用できる。雑草とは広い意味で、それらが望まれない場所で生育する全ての植物類であると理解すべきである。本発明に従う物質が総合的または選択的な除草剤として作用するかどうかは本質的に使用量に依存する。

本発明に従う活性化合物は、例えば下記の植物に関して使用できる：

次の属の双子葉雑草：カラシ属 (*Sinapis*)、マメグンバイナズナ属 (*Lepidium*)、ヤエムグラ属 (*Galium*)、ハコベ属 (*Stellaria*)、シカギク属 (*Matricaria*)、カミツレモドキ属 (*Anthemis*)、ガリンソガ属 (*Galinsoga*)、アカザ属 (*Chenopodium*)、イラクサ属 (*Urtica*)、キオン属 (*Senecio*)、ヒユ属 (*Amaranthus*)、スベリヒユ属 (*Portulaca*)、オナモミ属 (*Xanthium*)、ヒルガオ属 (*Convolvulus*)、サツマイモ属 (*Ipomoea*)、タデ属 (*Polygonum*)、セスバニア属 (*Sesbania*)、オナモミ属 (*Ambrosia*)、アザミ属 (*Cirsium*)、ヒレアザミ属 (*Carduus*)、ノゲシ属 (*Sonchus*)、ナス属 (*Solanum*)、イヌガラシ属 (*Rorippa*)、キカシグサ属 (*Rotala*)、アゼナ属 (*Lindernia*)、ラミウム属 (*Lamium*)、クワガタソウ属 (*Veronica*)、イチビ属 (*Abutilon*)、エヌクス属 (*Emex*)、チョウセンアサガオ属 (*Datura*)、スミレ属 (*Viola*)、チシマオドリコ属 (*Galeopsis*)、ケシ属 (*Papaver*)、ケンタウレア属 (*Centaurea*)、トリホリウム属 (*Trifolium*)、ウマノアシガタ属 (*Ranunculus*) およびタンポポ属 (*Taraxacum*)。

次の属の双子葉栽培植物：ワタ属 (*Gossypium*)、ダイズ属 (*Glycine*)、フダンソウ属 (*Beta*)、ニンジン属 (*Daucus*)、インゲンマメ属 (*Phaseolus*)、エンドウ属 (*Pisum*)、ナス属 (*Solanum*)、アマ属 (*Linum*)、サツマイモ属 (*Ipomoea*)、ソラマメ属 (*Vicia*)、タバコ属 (*Nicotiana*)、トマト属 (*Lycopersicon*)、ラッカセイ属 (*Arachis*)、アブラナ属 (*Brassica*)、アキノノゲシ属 (*Lactuca*)、キュウリ属 (*Cucumis*) およびウリ属 (*Cucurbita*)。

次の属の単子葉雑草：ヒエ属 (*Echinochloa*)、エノコログサ属 (*Setaria*)、キビ属 (*Panicum*)、メヒシバ属 (*Digitaria*)、アワガリエ属 (*Phleum*)、スズメノカタビラ属 (*Poa*)、ウシノケグサ属 (*Festuca*)、オヒシバ属 (*Eleusine*)、ブラキアリア属 (*Bracharia*)、ドクムギ属 (*Lolium*)、スズメノチャヒキ属 (*Bromus*)、カラスムビ属 (*Avena*)、カヤツリグサ属 (*Cyperus*)、モロコシ属 (*Sorghum*)、カモジグサ属 (*Agropyron*)、シノドン属 (*Cynodon*)、ミズアオイ属 (*Monochoria*)、テンツキ属 (*Fimbristylis*)、オモダカ属 (*Sagittaria*)、ハリイ属 (*Eleocharis*)、ホタルイ属 (*Scirpus*)、パスパルム属 (*Paspalum*)、カモノハシ属 (*Ischaemum*)、スベノクレア属 (*Sphenoclea*)、ダクチロクテニウム属 (*Dactyloctenium*)、ヌカボ属 (*Agrostis*)、スズメノテッポウ属 (*Alopecurus*) およびアペラ属 (*Apera*)、

次の属の単子葉栽培植物：イネ属 (*Oryza*)、トウモロコシ属 (*Zea*)、コムギ属 (*Triticum*)、オオムギ属 (*Hordeum*)、カラスムギ属 (*Avena*)、ライ属 (*Secale*)、モロコシ属 (*Sorghum*)、キビ属 (*Panicum*)、サトウキギ属 (*Saccharum*)、アナナス属 (*Ananas*)、クサスギカズラ属 (*Asparagus*) およびネギ属 (*Allium*)、

しかしながら、本発明に従う活性化合物の使用はこれらの属に何ら限定されるものでなく、同じ方法で他の植物に及ぶ。

本化合物は、濃度によるが、例えば工業用地および鉄道線路上の、並びに植林されているかもしれない道路および広場上の雑草の全体的駆除用として適切である。同様に、本化合物は、多年性植物の栽培、例えば造林、装飾樹木、果樹園、ぶどう園、かんきつ類果樹園、木の実の果樹園、バナナ農園、コーヒー栽培園、茶の栽培園、ゴム農園、油やし農園、カカオ農園、ソフトフルーツの栽培およびホップ栽培園、芝生、芝地および牧草地中の雑草の駆除、並びに一年生植物の栽培における雑草の選択的駆除用として使用できる。

本発明に従う活性化合物は、発芽前および発芽後方法において、双子葉植物栽培中の単子葉雑草を選択的に駆除するに非常に適切である。例えばこれらは、雑草駆除に関して、綿

10

20

30

40

50

またはサトウダイコンにおいて非常に成功裏に使用できる。

本活性化化合物は、通常の調剤、例えば液剤、乳剤、湿潤粉剤、懸濁剤、粉剤、打ち粉、塗布剤、可溶粉剤、粒剤、懸濁乳化濃縮物、活性化化合物を含浸させた天然および合成材料、および重合体物質中の非常に微細なカプセル剤に変えることができる。

これらの調剤は、公知の方法により、例えば活性化化合物を増量剤、即ち液状溶媒類および／または固体の担体と、任意に界面活性剤、即ち乳化剤および／または分散剤および／または発泡剤を用いて、混合することで製造される。

増量剤として水を使用する場合、例えば有機溶媒を補助溶媒として使用することも可能である。液状の溶媒としては、主として次のものが適切である：芳香族類、例えばキシレン、トルエンまたはアルキルナフタレン類、塩化芳香族および塩化脂肪族炭化水素類、例えばクロロベンゼン類、クロロエチレン類または塩化メチレン、脂肪族炭化水素類、例えばシクロヘキサンまたはパラフィン類、例えば石油留分、鉱物および植物油、アルコール類、例えばブタノールまたはグリコール、並びにそれらのエーテル類およびエステル類、ケトン類、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンまたはシクロヘキサノン、強極性溶媒、例えばジメチルホルムアミドおよびジメチルスルホキシド、並びに水。

固体の担体としては、例えばアンモニウム塩類および粉碎した天然鉱物、例えばカオリン、粘土、タルク、チョーク、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、および粉碎した合成鉱物、例えば高度に分散したシリカ、アルミナおよびケイ酸塩が適しており、粒剤用の固体担体としては、例えば粉碎し分級した天然石、例えば方解石、大理石、軽石、海泡石およびドロマイト、並びに無機および有機粉末の合成粒体及び有機材料の粒体、例えばのこくずや、やし殻、とうもろこしの穂軸およびタバコの茎が適しており、乳化剤および／または発泡剤としては、例えば非イオン系および陰イオン系乳化剤、例えばポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン脂肪アルコールエーテル類、例えばアルキルアリアルポリグリコールエーテル類、アルキルスルホネート類、アルキルスルフェート類、アリアルスルホネート類、並びにアルブミン加水分解生成物が適しており；分散剤としては、例えばリグニン-亜硫酸塩廃液およびメチルセルロースが適する。

接着剤、例えばカルボキシメチルセルロースおよび粉末、粒体またはラテックスの形状の天然および合成重合体、例えばアラビアゴム、ポリビニルアルコールおよびポリ酢酸ビニル、並びに天然のホスホリピッド類、たとえばセファリン類およびレシチン類、そして合成ホスホリピッドが調剤中で使用可能である。更に一層の添加剤は鉱物油および植物油であり得る。

着色剤、例えば無機顔料、例えば酸化鉄、酸化チタンおよびプルシアンブルー、並びに有機染料、例えばアリザリン染料、アゾ染料および金属フタロシアニン染料、および微量栄養素、例えば鉄、マンガン、ホウ素、銅、コバルト、モリブデンおよび亜鉛の塩類が使用可能である。

この調剤に活性化化合物を一般に0.1から95重量%、好適には0.5から90重量%含有させる。本発明に従う活性化化合物は、雑草駆除の場合、そのままか或はそれらの調剤の形態で、公知の除草剤との混合物として使用可能であり、これは仕上げ調剤はまたはタンク混合物として使用可能である。

このような混合物に適切な除草剤は、公知の除草剤、例えば穀物中の雑草駆除の場合、1-アミノ-6-エチルチオ-3-(2,2-ジメチルプロピル)-1,3,5-トリアジン-2,4-(1H,3H)-ジオン (AMETHYDIONE) またはN-(2-ベンゾチアゾリル)-N,N'-ジメチル尿素 (METABENZTHIAZURON)；サトウダイコン中の雑草駆除の場合、4-アミノ-3-メチル-6-フェニル-1,2,4-トリアジン-5(4H)-オン (METAMITRON) および大豆中の雑草駆除の場合、4-アミノ-6-(1,1-ジメチル-エチル)-3-メチルチオ-1,2,4-トリアジン-5(4H)-オン (METRIBUZIN) である。2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (2,4-D)；4-(2,4-ジクロロフェノキシ)酢酸 (2,4-DB)；2,4-ジクロロフェノキシプロピオン酸 (2,4-DP)；3-イソプロピル-2,1,3-ベンゾチアジジン-4-オン

10

20

30

40

50

-2,2-ジオキサイド (BENNTAZON) ;5- (2,4-ジクロロフェノキシ) -2-ニトロ安息
 香酸メチル (BIFENOX) ;3,5-ジブromo-4-ヒドロキシーベンゾニトリル (BROMOXYNIL
) ;2-クロロ-N- [(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル) -
 アミノ] -カルボニル-ベンゼンスルホンアミド (CHLORSULFURON) ;2- [4- (2,4-ジ
 クロロフェノキシ) -フェノキシ] -プロピオン酸、それらのメチルエステルまたはそれ
 のエチルエステル (DICLOFOPMETHYL) ;4-アミノ-6-tert-ブチル-3-エチルチオ-1,
 2,4-トリアジン-5 (4H) -オン (ETHIOZIN) ;2-4- [(6-クロロ-2-ベンゾキ
 サゾリル) -オキシ] -フェノキシプロピオン酸、そのメチルエステルまたはそのエ
 チルエステル (FENOXAPROP) ; [(4-アミノ-3,5-ジクロロ-6-フルオロ-2-ピ
 リジニル) -オキシ] -酢酸またはその1-メチルヘブチルエステル (FLUROXYPPYR) ;2-
 [4,5-ジヒドロ-4-メチル-4- (1-メチルエチル) -5-オクソ-1H-イミダゾ
 ール-2-イル] -4 (5) -メチル安息香酸メチル (IMAZAMETHABENZ) ;3,5-ジイオド
 -4-ヒドロキシベンゾニトリル (IOXYNIL) ;N,N-ジメチル-N'- (4-イソプロピル
 フェニル) -尿素 (ISOPROTURON) ; (2-メチル-4-クロロフェノキシ) -酢酸 (MCP
 A) ; (4-クロロ-2-メチルフェノキシ) -プロピオン酸 (MCPP) ;N-メチル-2-
 (1,3-ベンゾチアゾール-2-イルオキシ) -アセトアニリド (MEFENACET) ;2- [[(4-
 (4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル) -アミノ) -カルボニル
] アミノ] -スルホニル安息香酸またはそのエステル (METSULFURON) ;N- (1-エチル
 プロピル) -3,4-ジメチル-2,6-ジニトロアニリン (PENDIMETHALIN) ;0- (6-クロ
 ロ-3-フェニル-ピリダジン-4-イル) S-オクチルチオカーボネート (PYRIDATE) ;4-エチルアミノ-2-tert-ブチルアミノ-6-メチルチオ-s-トリアジン (TERBUTRY
 N) ;3- [[[[(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル) -アミノ
] -カルボニル] -アミノ] -スルホニル] -チオフエン-2-カルボン酸 (THIAMETURO
 N) との混合物も可能である。驚くべきことに、いくつかの混合物はまた相乗作用を示す
 。

10

20

他の公知の活性化合物、例えば殺菌・殺カビ剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、鳥忌避剤
 、植物栄養素類および土壌構造改良剤との混合物も可能である。

そのような殺昆虫剤には、例えばホスフェート類、カルバメート類、カルボキシレート類
 、塩化炭化水素、フェニル尿素類、或は微生物が産生する物質などが含まれる。

下記の化合物を挙げることができる：

30

アクリナトリン (acrinathrin) 、アルファメトリン (alphamethrin) 、ベタシフルトリ
 ン (betacyfluthrin) 、ピフェントリン (bifenthrin) 、ブロフェンプロックス (brofen
 prox) 、シス-レスメトリン (cis-resmethrin) 、クロシトリン (clocythr in) 、シクロ
 プロトリン (cycloprothrin) 、シフルトリン (cyfluthrin) 、シハロトリン (cyhalothr
 in) 、シベルメトリン (cypermethrin) 、デルタメトリン (deltamethrin) 、エスフェン
 ヴァレレート (esfenvalerate) 、エトフェンプロックス (etofenprox) 、フェンプロパ
 トリン (fenpropathrin) 、フェンヴァレレート (fevalerate) 、フルシトリネート (flu
 cythrin ate) 、フルヴァリネート (fluvalinate) 、ラムダーシハロトリン (lambda-cyh
 alothrin) 、ペルメトリン (permethrin) 、ピレスメテリン (pyresmetherin) 、ピレト
 ルム (pyrethrum) 、シラフルオフエン (silaflluofen) 、トラロメトリン (tralomethrin
) 、ゼタメトリン (zetamethrin) 、アラニカルブ (alanycarb) 、ベンジオカルブ (bend
 iocarb) 、ベンフラカルブ (benfuracarb) 、ブフェンカルブ (bufencarb) 、ブトカルボ
 キシム (butocarboxim) 、カルバリル (carbaryl) 、カルタップ (cartap) 、エチオフエ
 ンカルブ (ethiofencarb) 、フェノブカルブ (fenobucarb) 、フェノキシカルブ (fenoxy
 carb) 、イソプロカルブ (isoproc carb) 、メチオカルブ (mehiocarb) 、メトミル (metho
 myl) 、メトルカルブ (metolcarb) 、オキサミル (oxamyl) 、ピリミカルブ (pirimicarb
) 、プロメカルブ (promecarb) 、プロポクスル (propoxur) 、テルバ (terbam) 、チオ
 ジカルブ (thiodicarb) 、チオフアノックス (thiofanox) 、トリメタカルブ (trimetaca
 rb) 、XMC、キシリルカルブ (xylylcarb) 、アセフェート (acephate) 、アジンホス A
 (azinphos A) 、アジンホス M (azinphos M) 、ブromoホス A (bromophos A) 、カ

40

50

ズサホス (cadusafos)、カルボフェノチオン (carbophenothion)、クロルフェンヴィン
 ホス (chlorfenvinphos)、クロルメホス (chlormephos)、クロルピリホス (chlorpyrif
 os)、クロルピリホス M (chlopyrifos M)、シアノホス (cyanophos)、デメトン
 M (demeton M)、デメトン-S-メチル (demeton-S-methyl)、デメトン S (deme
 ton S)、ジアジノン (diazinon)、ジクロルヴォス (dichlorvos)、ジクリホス (dicli
 phos)、ジクロルフェンチオン (dichlorfenthion)、ジクロトホス (dicrotophos)、ジ
 メトエート (dimethoate)、ジメチルヴィンホス (dimethylvinphos)、ジオキサチオン
 (dioxthion)、ジスルホトン (disulfoton)、エジフェンホス (edifenphos)、エチオ
 ン (ethion)、エトリムホス (etrimphos)、フェニトロチオン (fenitrothion)、フェ
 ンチオン (fenthion)、ホノホス (fonophos)、ホルモチオン (formothion)、ヘプトノ
 ホス (heptonophos)、イプロベンホス (iprobenfos)、イサゾホス (isazophos)、イソ
 キサチオン (isoxathion)、ホレート (phorate)、マラチオン (malathion)、メカルバ
 ム (mecarbam)、メルヴィンホス (mervinphos)、メスルフェンホス (mesulfenophos)
 、メタクリホス (methcrifos)、メタミドホス (methamidophos)、ナレド (naled)、オ
 メトエオート (omethoate)、オキシデメトン M (oxydemeton M)、オキシデプロホス
 (oxydeprofos)、パラチオン A (parathion A)、パラチオン M (parathion M)、
 フェントエート (phenthoate)、ホレート (phorate)、ホサロン (phosalone)、ホスメ
 ット (phosmet)、ホスファミドン (phosphamdon)、ホキシム (phoxim)、ピリミホス
 A (pirimiphos A)、ピリミホス M (pirimiphos M)、プロパホス (propaphos)、プ
 ロチオホス (prothiophos)、プロトエート (prothoate)、ピラクロホス (pyraclohos)
 、ピリダフェンチオン (pyridaphenthion)、キナルホス (quinalphos)、サリチオン (s
 alithion)、セブホス (sebufos)、スルフォテップ (sulfotep)、スルプロホス (sulpr
 ofos)、テトラクロルヴィンホス (tetrachlorvinphos)、テメホス (temephos)、チオ
 メトン (thiomethon)、チオナジン (thionazin)、トリクロルフォン (trichlorfon)、
 トリアゾホス (triazophos)、ヴァミドチオン (vamidothion)、ブプロフェジン (bupro
 fezin)、クロルフルアズロン (chlorfluazuron)、ジフルベンズロン (diflubenzron)
 、フルシクロクスロン (flucyclooxuron)、フルフェノクスロン (flufenoxuron)、ヘキ
 サフルムロン (hexaflumuron)、ピリプロキシフェン (pyriproxifen)、テブフェノジド
 (tebufenozide)、テフルベンズロン (teflubenzuron)、トリフルムロン (triflumuron)
 、イミダクロプリド (imidacloprid)、ニテンピラム (nitenpyram)、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 (NI
 -25)、アバメクチン (abamectin)、アミトラジン (amitrazin)、アヴェルメクチン (a
 vermectin)、アザジラクチン (azadirachtin)、ベンスルタップ (bensultap)、バチ
 ルス・ツリンギエンシス (bacillus thuringiensis)、シロマジン (cyromazine)、ジア
 フェンチウロン (diafenthion)、エマメクチン (emamectin)、エトフェンプロックス
 (ethofenprox)、フェンピラド (fenpyrad)、フィプロニル (fipronil)、フルフェン
 プロックス (flufenprox)、ルフエヌロン (lufenuron)、メタルデヒド (metaldehyde)
 、ミルベメクチン (milbemectin)、ピメトロジン (pymetrozine)、テブフェンピラド (t
 ebufenpyrad)、トリアズロン (triazuron)、アルジカルブ (aldicarb)、ベンジオカ
 ルブ (bendiocarb)、ベンフラカルブ (benfuracarb)、カルボフラン (carbofuran)、
 カルボスルファン (carbosulfan)、クロレトキシフォス (chlorethoxyfos)、クロエト
 カルブ (clethocarb)、ジスルフォトン (disulfoton)、エトフロホス (ethophrophos)
 、エトリムホス (etrimphos)、フェナミホス (fenamiphos)、フィプロニル (fipronil)
 、フォノフォス (fonofos)、ホスチアゼート (fosthiazate)、フラチオカルブ (fura
 thiocarb)、HCH、イサゾホス (isazophos)、イソフェンホス (isofenphos)、メチオカ
 ルブ (methiocarb)、モノクロトホス (monocrotophos)、ニテンピラム (nitenpyram)
 、オキサミル (oxamyl)、ホレート (phorate)、ホキシム (phoxim)、プロチオホス (p
 rothiophos)、ピラクロフォス (pyrachlofos)、セブフォス (sebufos)、シラフルオフ
 ン (silafuofen)、テブピリムホス (tebupirimphos)、テフルトリン (tefluthrin)
 、テルブホス (terbufos)、チオジカルブ (thiodicarb)、チアフェノックス (thiafeno

10

20

30

40

50

x)、アゾシクロチン (azocyclotin)、ブチルピリダベン (butylpyridaben)、クロフェンテジン (clofentezine)、シヘキサチン (cyhexatin)、ジアフェンチウロン (diafenthiuron)、ジエチオン (diethion)、エマメクチン (emamectin)、フェナザクイン (fenazaquin)、フェンブタチンオキサイド (fenbutatin oxide)、フェノチオカルブ (fenothiocarb)、フェンプロパトリン (fenpropathrin)、フェンピラド (fenpyrad)、フェンピロキシメート (fenpyroximate)、フルアジナム (fluazinam)、フルアズロン (fluazuron)、フルシクロクスロン (flucycloxuron)、フルフェノクスロン (flufenoxuron)、フルヴァリネート (fluvalinate)、フブフェンプロックス (fubfenprox)、ヘキシチアゾックス (hexythiazox)、イヴェメクチン (ivemectin)、メチダチオン (methidathion)、モノクロトホス (monocrotophos)、モキシデクチン (moxidectin)、ナレド (naled)、ホサロン (phosalon)、プロフェノフォス (profenofos)、ピラクロフォス (pyraclofos)、ピリダベン (pyridaben)、ピリミジフェン (pyrimidifen)、テブフェンピラド (tebufenpyrad)、ツリンギエンシン (thuringiensin)、トリアラテネ (triarathene) およびまた 4-ブromo-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)-1H-ピロール-カルボニトリル (AC 303630)。

本活性化化合物は、そのままか、或はそれらの調合物の形態またはそれらを更に希釈することで調製した使用形態、例えば調製済み溶液剤、懸濁剤、乳剤、粉剤、ペーストおよび粒剤の形態で使用可能である。これらを通常の方法、例えば散水、スプレー、噴霧または散布で使用する。

本発明に従う活性化化合物は、植物の発芽前または後いずれでも適用可能である。

これらをまた種まきの前に土壌中に加えることも可能である。

本活性化化合物の使用量は実質的な範囲で変化させ得る。この量は、本質的に、望まれる効果の性質に依存する。一般に、この使用量は、土壌表面 1 ヘクタール当たり 0.01 から 10 kg の活性化化合物、好適には 0.05 から 5 kg/ha の使用量である。

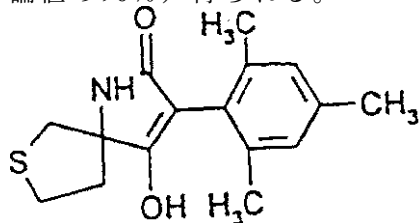
以下に示す実施例から、本発明に従う活性化化合物の製造および使用が分かるであろう。

【実施例】

製造実施例

実施例 I a-1

130mL の乾燥テトラヒドロフランにカリウム第三ブチラートを 49.9g 導入し、420mL の乾燥トルエン中に 65g の N-(2,4,6-トリメチルフェニル)-アセチルテトラヒドロチオフェン-3-アミノ-カルボン酸メチルが入っている溶液を還流下で加えた後、この混合物を 90 分間還流させる。冷却後、この反応溶液を 650mL の水で処理し、その水相を分離する。その有機相を更に 300mL の水で洗浄する。その水相を一緒にして 70mL の濃塩酸で酸性にした後、その沈澱物を吸引濾別して乾燥させる。これにより融点が > 230°C の下記が 56g (理論値の 96%) 得られる。



同様にして、以下の化合物を得る。

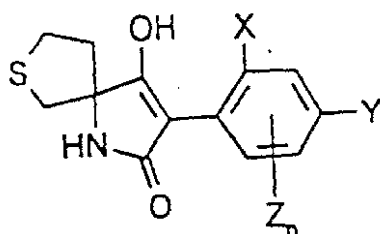
10

20

30

40

表 1 a

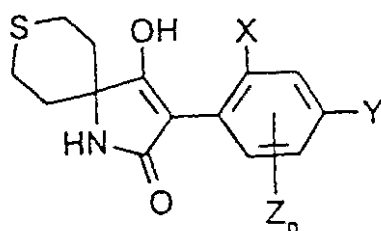


実施例番号	X	Y	Z _n	融点 °C
I a-2	Cl	Cl	H	> 220
I a-3	Cl	H	6-F	
I a-4	Cl	H	6-Cl	
I a-5	CH ₃	CH ₃	H	
I a-6	Cl	CF ₃	6-Cl	

10

20

表 1 b

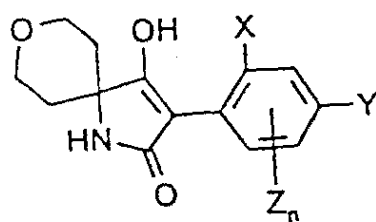


実施例番号	X	Y	Z _n	融点 °C
I a-7	Cl	Cl	H	
I a-8	Cl	H	6-F	
I a-9	Cl	H	6-Cl	
I a-10	CH ₃	CH ₃	H	
I a-11	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	>220
I a-12	Cl	CF ₃	6-Cl	

10

20

表 1 c

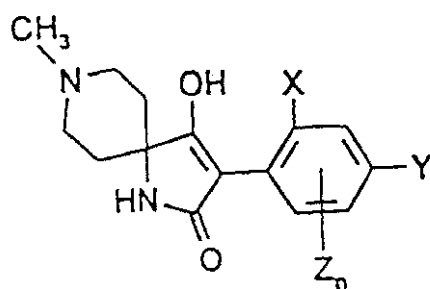


実施例番号	X	Y	Z _n	融点 °C
I a-13	Cl	Cl	H	>220
I a-14	Cl	H	6-F	
I a-15	Cl	H	6-Cl	
I a-16	CH ₃	CH ₃	H	>230
I a-17	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	>220
I a-18	Cl	CF ₃	6-Cl	

10

20

表 1 d

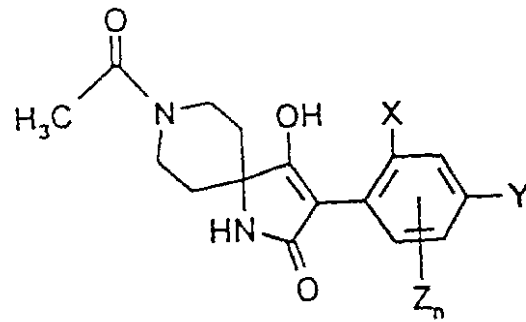


10

実施例番号	X	Y	Z _n	融点 °C
I a-20	Cl	Cl	H	
I a-21	Cl	H	6-F	
I a-22	Cl	H	6-Cl	
I a-23	CH ₃	CH ₃	H	
I a-24	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	>220
I a-25	Cl	CF ₃	6-Cl	

20

表 1 e

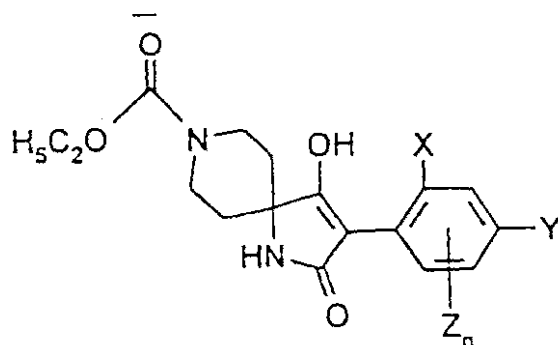


実施例番号	X	Y	Z _n	融点 °C
I a-26	Cl	Cl	H	
I a-27	Cl	H	6-F	
I a-28	Cl	H	6-Cl	
I a-29	CH ₃	CH ₃	H	
I a-30	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	>220
I a-31	Cl	CF ₃	6-Cl	

10

20

表 1f



10

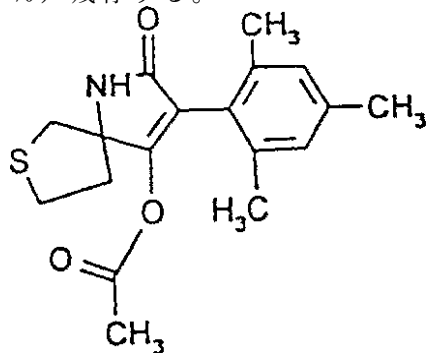
実施例番号	X	Y	Z _n	融点 °C
I a-32	Cl	Cl	H	
I a-33	Cl	H	6-F	
I a-34	Cl	H	6-Cl	
I a-35	CH ₃	CH ₃	H	
I a-36	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	
I a-37	Cl	CF ₃	6-Cl	

20

実施例 I b-1

30

70mLの乾燥塩化メチレンに実施例 I a-1 の化合物を5.8g入れ、これを2.8mLのトリエチルアミンで処理した後、5mLの乾燥塩化メチレンに入れた1.5mLの塩化アセチルを0から10℃で加える。この反応溶液を200mLの0.5N水酸化ナトリウム溶液で2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させた後、溶媒を蒸留除去する。融点が211℃の下記が1.7g（理論値の26%）残存する。

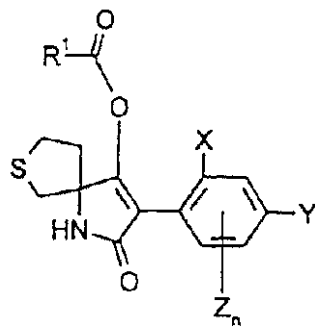


実施例 I b-1

40

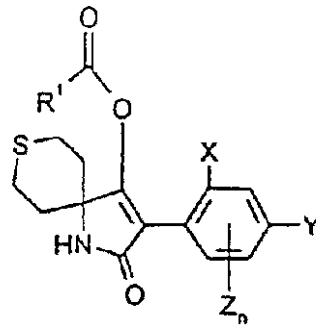
同様にして、以下の化合物を得る。

表 2 a



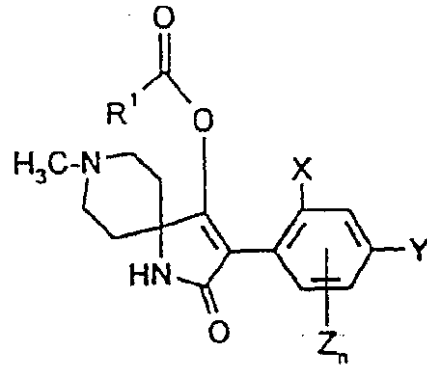
実施例番号	X	Y	Z _n	R ¹	融点 °C
I b-2	Cl	Cl	H	CH ₃	199-201
I b-3	Cl	H	6-F	CH ₃	
I b-4	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I b-5	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
I b-6	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I b-7	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	133-135
I b-8	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I b-9	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-10	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	
I b-11	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	175
I b-12	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-13	Cl	Cl	H	t-C ₄ H ₉	
I b-14	Cl	H	6-F	t-C ₄ H ₉	
I b-15	Cl	H	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-16	CH ₃	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	
I b-17	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	t-C ₄ H ₉	185
I b-18	Cl	CF ₃	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-19	Cl	Cl	H	Ph	
I b-20	Cl	H	6-F	Ph	
I b-21	Cl	H	6-Cl	Ph	
I b-22	CH ₃	CH ₃	H	Ph	
I b-23	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Ph	
I b-24	Cl	CF ₃	6-Cl	Ph	

表 2 b



実施例番号	X	Y	Z _n	R ¹	融点 °C
I b-25	Cl	Cl	H	CH ₃	
I b-27	Cl	H	6-F	CH ₃	
I b-28	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I b-29	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
I b-30	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	>220
I b-31	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I b-32	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	
I b-33	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I b-34	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-35	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	
I b-36	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	208-209
I b-37	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-38	Cl	Cl	H	t-C ₄ H ₉	
I b-39	Cl	H	6-F	t-C ₄ H ₉	
I b-40	Cl	H	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-41	CH ₃	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	
I b-42	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	t-C ₄ H ₉	>220
I b-43	Cl	CF ₃	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-44	Cl	Cl	H	フェニル	
I b-45	Cl	H	6-F	フェニル	
I b-46	Cl	H	6-Cl	フェニル	
I b-47	CH ₃	CH ₃	H	フェニル	
I b-48	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	フェニル	
I b-49	Cl	CF ₃	6-Cl	フェニル	

表 2 c



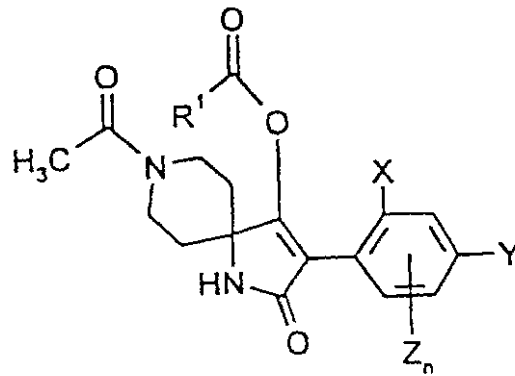
実施例番号	X	Y	Z _n	R ¹	融点 °C
I b-50	Cl	Cl	H	CH ₃	
I b-51	Cl	H	6-F	CH ₃	
I b-52	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I b-53	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
I b-54	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	
I b-55	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I b-56	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	
I b-57	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I b-58	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-59	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	
I b-60	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	
I b-61	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-62	Cl	Cl	H	t-C ₄ H ₉	
I b-63	Cl	H	6-F	t-C ₄ H ₉	
I b-64	Cl	H	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-65	CH ₃	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	
I b-66	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	t-C ₄ H ₉	
I b-67	Cl	CF ₃	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-68	Cl	Cl	H	フェニル	
I b-69	Cl	H	6-F	フェニル	

表 2 c (続き)

実施例番号	X	Y	Z _n	R ¹	融点 °C
I b-70	Cl	H	6-Cl	フェニル	
I b-71	CH ₃	CH ₃	H	フェニル	
I b-72	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	フェニル	
I b-73	Cl	CF ₃	6-Cl	フェニル	

10

表 2 d



20

実施例番号	X	Y	Z _n	R ¹	融点 °C
I b-74	Cl	Cl	H	CH ₃	
I b-75	Cl	H	6-F	CH ₃	
I b-76	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I b-77	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
I b-78	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	
I b-79	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I b-80	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	
I b-81	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I b-82	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-83	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	
I b-84	CH ₃	CH ₃	6CH ₃	i-C ₃ H ₇	
I b-85	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	

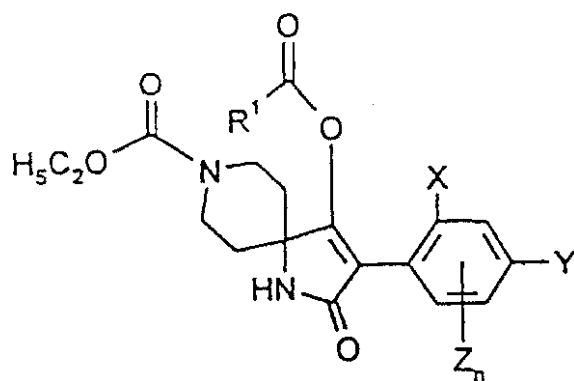
30

40

表 2 d (続き)

実施例番号	X	Y	Z _n	R ¹	融点 °C
I b-86	Cl	Cl	H	t-C ₄ H ₉	
I b-87	Cl	H	6-F	t-C ₄ H ₉	
I b-88	Cl	H	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-89	CH ₃	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	
I b-90	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	t-C ₄ H ₉	
I b-91	Cl	CF ₃	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-92	Cl	Cl	H	フェニル	
I b-93	Cl	H	6-F	フェニル	
I b-94	Cl	H	6-Cl	フェニル	
I b-95	CH ₃	CH ₃	H	フェニル	
I b-96	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	フェニル	
I b-97	Cl	CF ₃	6-Cl	フェニル	

表 2 e



実施例番号	X	Y	Z _n	R ¹	融点 °C
I b-98	Cl	Cl	H	CH ₃	
I b-99	Cl	H	6-F	CH ₃	

表 2 e (続き)

実施例番号	X	Y	Z _n	R ¹	融点 °C
I b-100	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I b-101	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
I b-102	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	
I b-103	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I b-104	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	
I b-105	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I b-106	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-107	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	
I b-108	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	
I b-109	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-110	Cl	Cl	H	t-C ₄ H ₉	
I b-111	Cl	H	6-F	t-C ₄ H ₉	
I b-112	Cl	H	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-113	CH ₃	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	
I b-114	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	t-C ₄ H ₉	
I b-115	Cl	CF ₃	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-116	Cl	Cl	H	フェニル	
I b-117	Cl	H	6-F	フェニル	
I b-118	Cl	H	6-Cl	フェニル	
I b-119	CH ₃	CH ₃	H	フェニル	
I b-120	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	フェニル	
I b-121	Cl	CF ₃	6-Cl	フェニル	

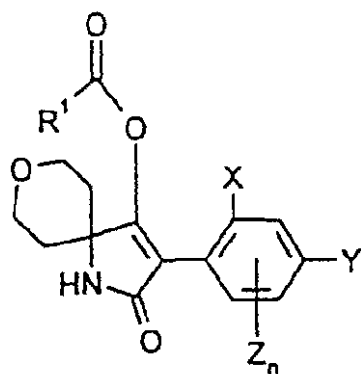
10

20

30

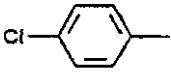
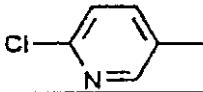
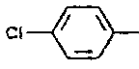
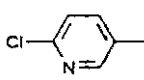
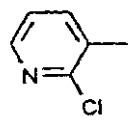
40

表 2 f



実施例番号	X	Y	Z _n	R ¹	融点 °C
I b-122	Cl	Cl	H	CH ₃	>220
I b-123	Cl	H	6-F	CH ₃	
I b-124	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I b-125	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	186
I b-126	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	>220
I b-127	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I b-128	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	205-206
I b-129	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I b-130	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-131	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	169
I b-132	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	212-215
I b-133	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-134	Cl	Cl	H	t-C ₄ H ₉	209-212
I b-135	Cl	H	6-F	t-C ₄ H ₉	
I b-136	Cl	H	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-137	CH ₃	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	162
I b-138	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	t-C ₄ H ₉	
I b-139	Cl	CF ₃	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-140	Cl	Cl	H	Ph	
I b-141	Cl	H	6-F	Ph	

表 2 f (続き)

実施例番号	X	Y	Z _n	R ¹	融点 °C
I b-142	Cl	H	6-Cl	Ph	
I b-143	CH ₃	CH ₃	H	Ph	
I b-144	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Ph	
I b-145	Cl	CF ₃	6-Cl	Ph	
I b-146	CH ₃	CH ₃	H	H ₅ C ₂ -O-CH ₂ -	171
I b-147	CH ₃	CH ₃	H		>220
I b-148	CH ₃	CH ₃	H		>220
I b-149	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	199
I b-150	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		>220
I b-151	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		>220
I b-152	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		>220

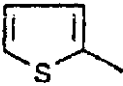
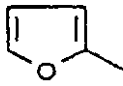
10

20

30

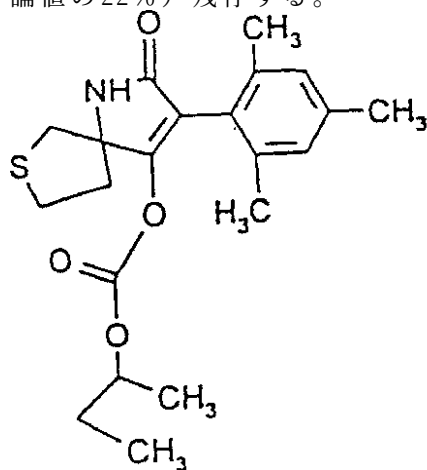
40

表 2 f (続き)

実施例番号	X	Y	Z _n	R ¹	融点 °C
I b-153	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		>220
I b-154	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		201
I b-155	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H ₃ C ₂ -O-CH ₂ -	182
I b-156	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₄ H ₉	>220
I b-157	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		214

実施例 I c-1

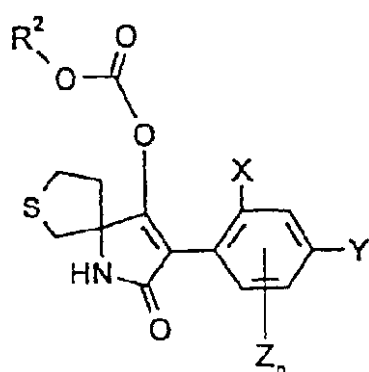
70mLの乾燥塩化メチレンに実施例 I a-1 の化合物を5.8g入れ、これを2.8mLのトリエチルアミンで処理した後、5mLの乾燥塩化メチレンに入れた2.7gのクロロ蟻酸 s-ブチルを0から10°Cで加える。この反応溶液を200mLの0.5N水酸化ナトリウム溶液で2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させた後、溶媒を蒸留除去する。融点が157°Cの下記が1.7g (理論値の22%) 残存する。



実施例 I c-1

同様にして、以下の化合物を得る。

表 3 a



実施例番号	X	Y	Z _n	R ²	融点 °C
I c-2	Cl	Cl	H	CH ₃	
I c-3	Cl	H	6-F	CH ₃	
I c-4	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I c-5	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
I c-6	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	
I c-7	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I c-8	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	159-162
I c-9	Cl	H	6-F	C ₂ H ₅	
I c-10	Cl	H	6-Cl	C ₂ H ₅	
I c-11	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	
I c-12	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅	134
I c-13	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	
I c-14	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	

表 3 a (続き)

実施例番号	X	Y	Z _n	R ²	融点 °C
I c-15	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I c-16	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	
I c-17	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	
I c-18	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I c-19	Cl	Cl	H	s-C ₄ H ₉	
I c-20	Cl	H	6-F	s-C ₄ H ₉	
I c-21	Cl	H	6-Cl	s-C ₄ H ₉	
I c-22	CH ₃	CH ₃	H	s-C ₄ H ₉	
I c-23	Cl	CF ₃	6-Cl	s-C ₄ H ₉	
I c-24	Cl	Cl	H	フェニル	
I c-25	Cl	H	6-F	フェニル	
I c-26	Cl	H	6-Cl	フェニル	
I c-27	CH ₃	CH ₃	H	フェニル	
I c-28	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	フェニル	
I c-29	Cl	CF ₃	6-Cl	フェニル	
I c-30	Cl	Cl	H	ベンジル	
I c-31	Cl	H	6-F	ベンジル	
I c-32	Cl	H	6-Cl	ベンジル	
I c-33	CH ₃	CH ₃	H	ベンジル	
I c-34	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	ベンジル	
I c-35	Cl	CF ₃	6-Cl	ベンジル	

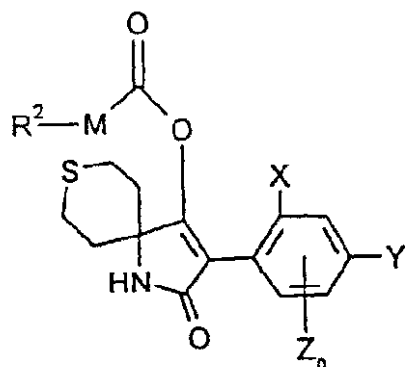
10

20

30

40

表 3 b



实施例番号	X	Y	Z _n	R ²	M	融点 °C
I c-36	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	S	
I c-37	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	S	
I c-38	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	S	
I c-39	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	S	
I c-40	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	S	208-209
I c-41	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	O	
I c-42	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	O	
I c-43	Cl	H	6-F	C ₂ H ₅	O	
I c-44	Cl	H	6-Cl	C ₂ H ₅	O	
I c-45	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	O	
I c-46	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅	O	201-202
I c-47	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	O	
I c-48	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	O	
I c-49	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	O	

表 3 b (続き)

実施例番号	X	Y	Z _n	R ²	M	融点 °C
I c-50	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	O	
I c-51	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	O	
I c-52	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	O	
I c-53	Cl	Cl	H	s-C ₄ H ₉	O	
I c-54	Cl	H	6-F	s-C ₄ H ₉	O	
I c-55	Cl	H	6-Cl	s-C ₄ H ₉	O	
I c-56	CH ₃	CH ₃	H	s-C ₄ H ₉	O	
I c-57	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	s-C ₄ H ₉	O	185-187
I c-58	Cl	CF ₃	6-Cl	s-C ₄ H ₉	O	
I c-60	Cl	Cl	H	フェニル	O	
I c-61	Cl	H	6-F	フェニル	O	
I c-62	Cl	H	6-Cl	フェニル	O	
I c-63	CH ₃	CH ₃	H	フェニル	O	
I c-64	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	フェニル	O	
I c-65	Cl	CF ₃	6-Cl	フェニル	O	
I c-66	Cl	Cl	H	ベンジル	O	
I c-67	Cl	H	6-F	ベンジル	O	
I c-68	Cl	H	6-Cl	ベンジル	O	
I c-69	CH ₃	CH ₃	H	ベンジル	O	
I c-70	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	ベンジル	O	
I c-71	Cl	CF ₃	6-Cl	ベンジル	O	

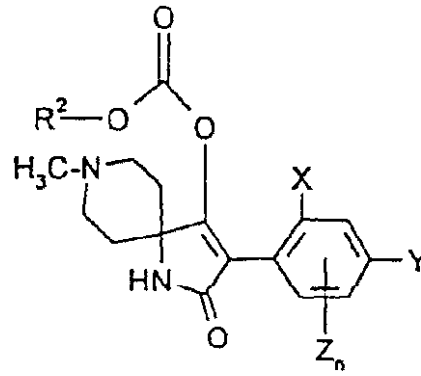
10

20

30

40

表 3 c



実施例番号	X	Y	Z _n	R ²	融点 °C
I c-72	Cl	Cl	H	CH ₃	
I c-73	Cl	H	6-F	CH ₃	
I c-74	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I c-75	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
I c-76	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	
I c-77	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I c-78	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	
I c-79	Cl	H	6-F	C ₂ H ₅	
I c-80	Cl	H	6-Cl	C ₂ H ₅	
I c-81	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	
I c-82	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅	
I c-83	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	
I c-84	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I c-85	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	

表 3 c (続き)

実施例番号	X	Y	Z _n	R ²	融点 °C
I c-86	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	
I c-87	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	
I c-88	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I c-89	Cl	Cl	H	s-C ₄ H ₉	
I c-90	Cl	H	6-F	s-C ₄ H ₉	
I c-91	Cl	H	6-Cl	s-C ₄ H ₉	
I c-92	CH ₃	CH ₃	H	s-C ₄ H ₉	
I c-93	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	s-C ₄ H ₉	
I c-94	Cl	CF ₃	6-Cl	s-C ₄ H ₉	
I c-95	Cl	Cl	H	フェニル	
I c-96	Cl	H	6-F	フェニル	
I c-97	Cl	H	6-Cl	フェニル	
I c-98	CH ₃	CH ₃	H	フェニル	
I c-99	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	フェニル	
I c-100	Cl	CF ₃	6-Cl	フェニル	
I c-101	Cl	Cl	H	ベンジル	
I c-102	Cl	H	6-F	ベンジル	
I c-103	Cl	H	6-Cl	ベンジル	
I c-104	CH ₃	CH ₃	H	ベンジル	
I c-105	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	ベンジル	
I c-106	Cl	CF ₃	6-Cl	ベンジル	

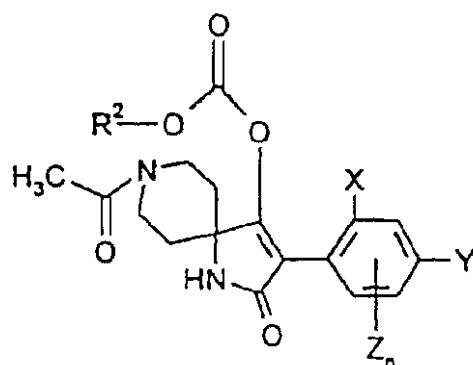
10

20

30

40

表 3 d

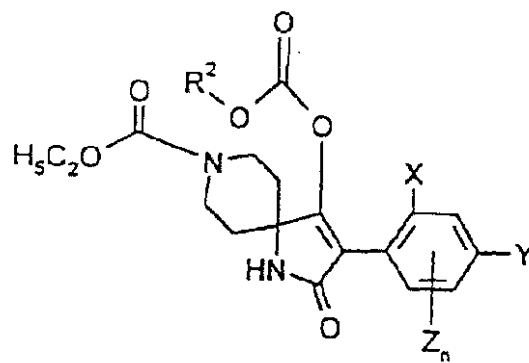


実施例番号	X	Y	Z _n	R ²	融点°C
I c-107	Cl	Cl	H	CH ₃	
I c-108	Cl	H	6-F	CH ₃	
I c-109	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I c-110	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
I c-111	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	
I c-112	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I c-113	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	
I c-114	Cl	H	6-F	C ₂ H ₅	
I c-115	Cl	H	6-Cl	C ₂ H ₅	
I c-116	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	
I c-117	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅	216
I c-118	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	
I c-119	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I c-120	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I c-121	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	

表 3 d (続き)

実施例番号	X	Y	Z _n	R ²	融点 °C
I c-122	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	
I c-123	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I c-124	Cl	Cl	H	s-C ₄ H ₉	
I c-125	Cl	H	6-F	s-C ₄ H ₉	
I c-126	Cl	H	6-Cl	s-C ₄ H ₉	
I c-127	CH ₃	CH ₃	H	s-C ₄ H ₉	
I c-128	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	s-C ₄ H ₉	
I c-129	Cl	CF ₃	6-Cl	s-C ₄ H ₉	
I c-130	Cl	Cl	H	フェニル	
I c-131	Cl	H	6-F	フェニル	
I c-132	Cl	H	6-Cl	フェニル	
I c-133	CH ₃	CH ₃	H	フェニル	
I c-134	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	フェニル	
I c-135	Cl	CF ₃	6-Cl	フェニル	
I c-136	Cl	Cl	H	ベンジル	
I c-137	Cl	H	6-F	ベンジル	
I c-138	Cl	H	6-Cl	ベンジル	
I c-139	CH ₃	CH ₃	H	ベンジル	
I c-140	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	ベンジル	
I c-141	Cl	CF ₃	6-Cl	ベンジル	

表 3 e



実施例番号	X	Y	Z _n	R ²	融点 °C
I c-142	Cl	Cl	H	CH ₃	
I c-143	Cl	H	6-F	CH ₃	
I c-144	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I c-145	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
I c-146	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	
I c-147	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I c-148	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	
I c-149	Cl	H	6-F	C ₂ H ₅	
I c-150	Cl	H	6-Cl	C ₂ H ₅	
I c-151	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	
I c-152	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅	
I c-153	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	
I c-154	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I c-155	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I c-156	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	

表 3 e (続き)

実施例番号	X	Y	Z _n	R ²	融点 °C
I c-157	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	
I c-158	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I c-159	Cl	Cl	H	s-C ₄ H ₉	
I c-160	Cl	H	6-F	s-C ₄ H ₉	
I c-161	Cl	H	6-Cl	s-C ₄ H ₉	
I c-162	CH ₃	CH ₃	H	s-C ₄ H ₉	
I c-163	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	s-C ₄ H ₉	
I c-164	Cl	CF ₃	6-Cl	s-C ₄ H ₉	
I c-165	Cl	Cl	H	フェニル	
I c-166	Cl	H	6-F	フェニル	
I c-167	Cl	H	6-Cl	フェニル	
I c-168	CH ₃	CH ₃	H	フェニル	
I c-169	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	フェニル	
I c-170	Cl	CF ₃	6-Cl	フェニル	
I c-171	Cl	Cl	H	ベンジル	
I c-172	Cl	H	6-F	ベンジル	
I c-173	Cl	H	6-Cl	ベンジル	
I c-174	CH ₃	CH ₃	H	ベンジル	
I c-175	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	ベンジル	
I c-176	Cl	CF ₃	6-Cl	ベンジル	

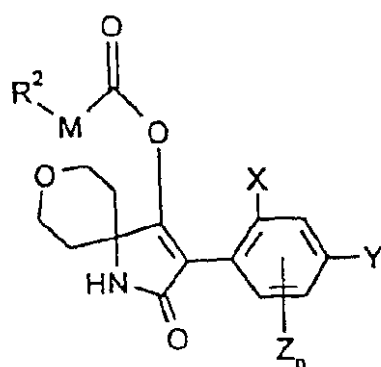
10

20

30

40

表 3 f



実施例番号	X	Y	Z _n	R ²	M	融点 °C
I c-177	Cl	Cl	H	CH ₃	O	
I c-178	Cl	H	6-F	CH ₃	O	
I c-179	Cl	H	6-Cl	CH ₃	O	
I c-180	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	O	
I c-181	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	O	191
I c-182	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	O	
I c-183	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	O	194-196
I c-184	Cl	H	6-F	C ₂ H ₅	O	
I c-185	Cl	H	6-Cl	C ₂ H ₅	O	
I c-186	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	O	188
I c-187	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅	O	193-195
I c-188	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	O	
I c-189	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	O	
I c-190	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	O	

表 3 f (続き)

実施例番号	X	Y	Z _n	R ²	M	融点 °C
I c-191	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	O	177
I c-192	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	O	197
I c-193	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	O	
I c-194	Cl	Cl	H	s-C ₄ H ₉	O	203-205
I c-195	Cl	H	6-F	s-C ₄ H ₉	O	
I c-196	Cl	H	6-Cl	s-C ₄ H ₉	O	
I c-197	CH ₃	CH ₃	H	s-C ₄ H ₉	O	151
I c-198	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	s-C ₄ H ₉	O	215-218
I c-199	Cl	CF ₃	6-Cl	s-C ₄ H ₉	O	
I c-200	Cl	Cl	H	フェニル	O	
I c-201	Cl	H	6-F	フェニル	O	
I c-202	Cl	H	6-Cl	フェニル	O	
I c-203	CH ₃	CH ₃	H	フェニル	O	
I c-204	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	フェニル	O	>220
I c-205	Cl	CF ₃	6-Cl	フェニル	O	
I c-206	Cl	Cl	H	ベンジル	O	
I c-207	Cl	H	6-F	ベンジル	O	
I c-208	Cl	H	6-Cl	ベンジル	O	
I c-209	CH ₃	CH ₃	H	ベンジル	O	>220
I c-210	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	ベンジル	O	215
I c-211	Cl	CF ₃	6-Cl	ベンジル	O	

10

20

30

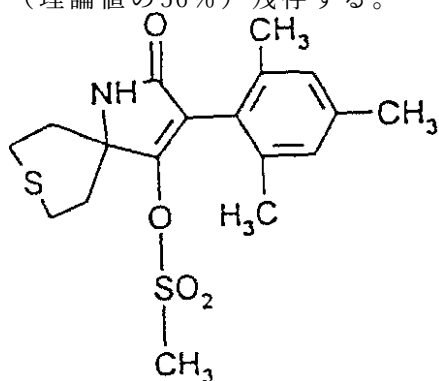
40

表 3f (続き)

実施例番号	X	Y	Z _n	R ²	M	融点 °C
I c-212	CH ₃	CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}_4-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	O	218
I c-213	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₄ H ₉	O	178
I c-214	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-(CH ₂) ₂ -	S	185-190
I c-215	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	S	210-215
I c-216	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	t-C ₄ H ₉	S	220-225
I c-217	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₄ H ₉	O	188
I c-218	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}_4-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	O	198

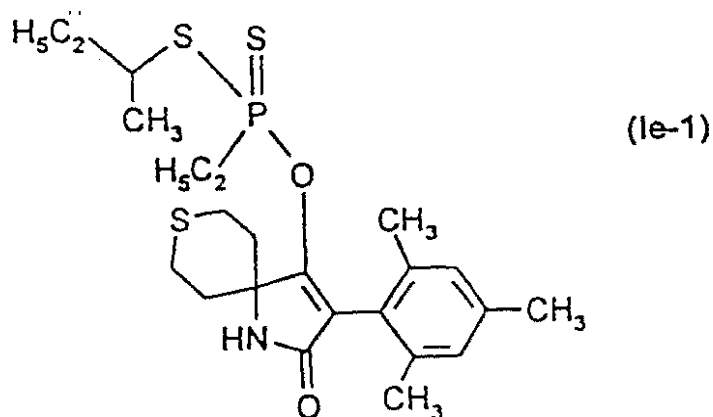
実施例 I d-1

70mLの乾燥塩化メチレンに実施例 I a-11の化合物5.8g入れ、これを2.8mLのトリエチルアミンで処理した後、5mLの乾燥塩化メチレンに入れた1.7gのメタンスルホニルクロライドを0から10℃で加える。この反応溶液を200mLの0.5N水酸化ナトリウム溶液で2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させた後、溶媒を蒸留除去する。融点が220℃の下記が3.2g（理論値の56%）残存する。



実施例 I d-1

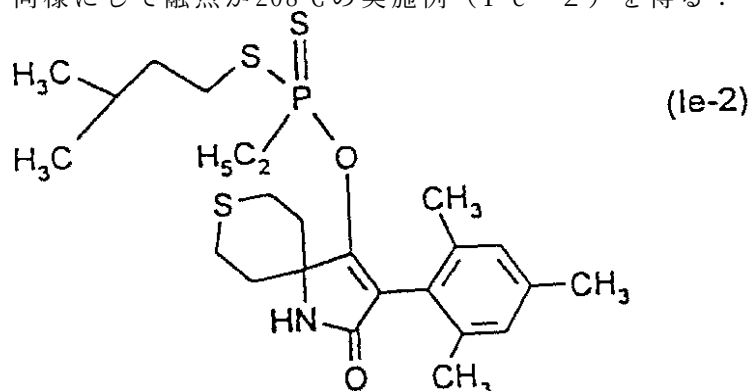
実施例 I e-1



(Ie-1)

10

20mLの乾燥テトラヒドロフランに実施例I a-11の化合物を3gを入れ、この混合物を1.5 mLのトリエチルアミンで処理した後、2.1gのブチルエタニチオホスホノチオエートを加える。この混合物を50℃で1日攪拌し、溶媒を蒸発させた後、その残渣を、溶離剤として9:1のヘキサン／アセトンを用いたシリカゲル使用クロマトグラフィーにかける。溶媒を蒸発させた後、融点が216℃の上記化合物を1.1g (=理論値の23%) 得る。同様にして融点が208℃の実施例 (I e-2) を得る：

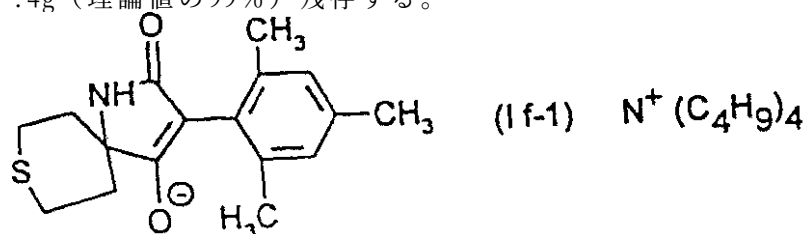


(Ie-2)

20

実施例I f-1

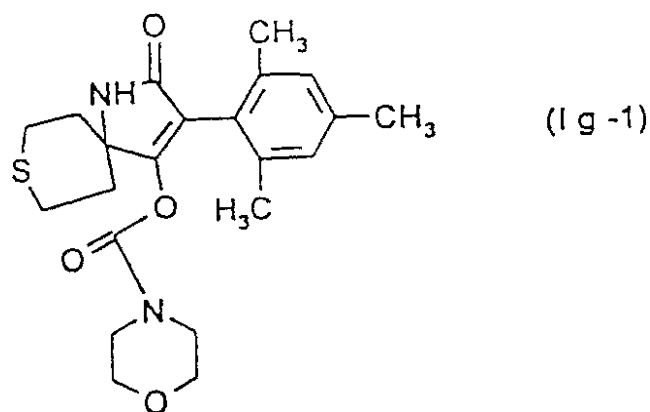
70mLの乾燥塩化メチレンに実施例I a-11の化合物5.8g入れ、これを6.24mLの水酸化テトラブチルアンモニウム (40%濃度水溶液の形態) で処理した後、この混合物を0から10℃ 30
で15分間攪拌する。この反応溶液の濃縮を行った後、その残渣にジイソプロピルエーテルを加えることによって結晶化させる。吸引濾過で沈澱物を得た後、融点が110℃の下記が5.4g (理論値の99%) 残存する。

(If-1) N⁺ (C₄H₉)₄

実施例I g-1

70mLの乾燥塩化メチレンに実施例I a-11の化合物5.8g入れ、これを2.8mLのトリエチルアミンで処理した後、5mLの乾燥塩化メチレンに入れた1.76mLのモルホリンカルバモイルクロライドを0から10℃で加える。この反応溶液を200mLの0.5N水酸化ナトリウム溶液で2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させた後、溶媒を蒸留除去する。融点が198℃の下記が1.2g (理論値の19%) 残存する。

40

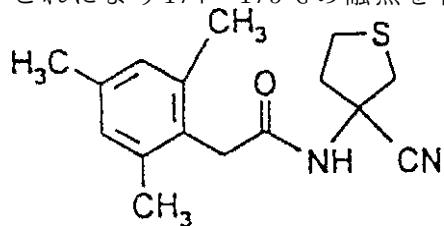


10

式XVIIで表される中間体の製造実施例

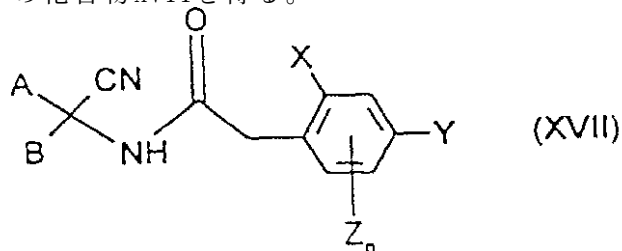
実施例XVII-1

600mLの乾燥テトラヒドロフランの中に入れた51.2gの3-アミノ-3-シアノーチオランにトリエチルアミンを56mL加えた後、80mLの乾燥テトラヒドロフラン中に78.6gのメシチレンアセチルクロライドが入っている溶液を0℃で滴下する。この反応混合物を1.2Lの水に注ぎ込み、200mLの1N塩酸を加えた後、生じた沈澱物を吸引濾過で得て乾燥させる。これにより174-175℃の融点を有する下記の化合物が89.5g（理論値の78%）得られる。



20

同様にして、以下の化合物XVIIを得る。



30

実施例番号	X	X	Z _n	A	B	融点
XVII-2	Cl	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -		131-133
XVII-3	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		>220
XVII-4	Cl	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		198-199
XVII-5	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		182-183
XVII-6	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		176

40

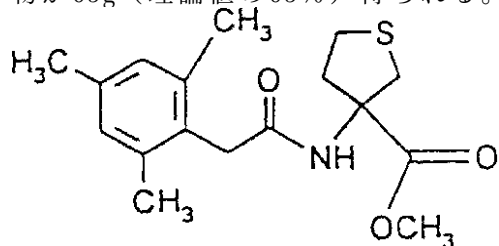
50

実施例番号	X	X	Z _n	A	B	融点
XVII-7	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		$-(CH_2)_2-N-(CH_2)_2-$ CO-CH ₃	206
XVII-8	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		$-(CH_2)_2-N-(CH_2)_2-$ CO-C ₆ H ₅	120
XVII-9	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		$-(CH_2)_2-N-(CH_2)_2-$ CO-OC ₂ H ₅	161
XVII-10	CH ₃	CH ₃	H		$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$	152

式IIで表される中間体の製造実施例

実施例II-1

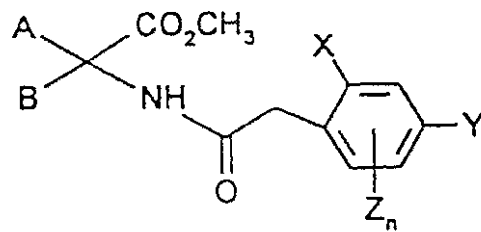
500mLの塩化メチレンに実施例XVII-1の化合物を89.5g入れた懸濁液を152.4gの濃硫酸に加え、攪拌を2時間継続した後、218mLのメタノールを40℃で滴下する。攪拌を40-70℃で6時間継続する。この反応溶液を1.5Lの水の上に注ぎ、500mLの塩化メチレンで抽出し、この塩化メチレン相を乾燥させた後、溶媒を蒸留除去する。これにより式で表される化合物が65g（理論値の65%）得られる。



実施例II-1

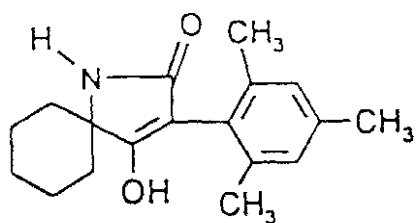
融点111-113℃

同様にして、以下の式IIで表される化合物を得る。

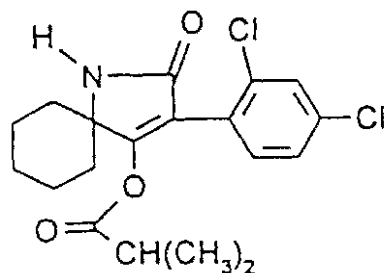


実施例番号	X	X	Z_n	A B	融点
II-2	Cl	Cl	H	$-(CH_2)_2-S-CH_2-$	133-135
II-3	CH_3	CH_3	6- CH_3	$-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$	158
II-4	Cl	Cl	H	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$	130-131
II-5	CH_3	CH_3	6- CH_3	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$	153-154
II-6	CH_3	CH_3	6- CH_3	$-(CH_2)_2-N-(CH_2)_2-$ CH_3	128-130
II-7	CH_3	CH_3	6- CH_3	$-(CH_2)_2-N-(CH_2)_2-$ $CO-CH_3$	148-150
II-8	CH_3	CH_3	6- CH_3	$-(CH_2)_2-N-(CH_2)_2-$ $CO-C_6H_5$	油
II-9	CH_3	CH_3	H	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$	119

従来技術で公知である下記の比較化合物を使用実施例で用いた。

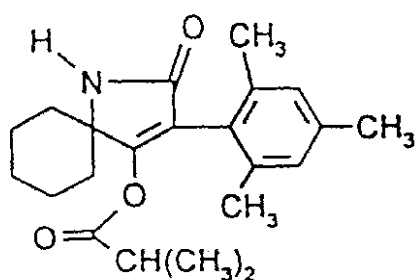


(A)



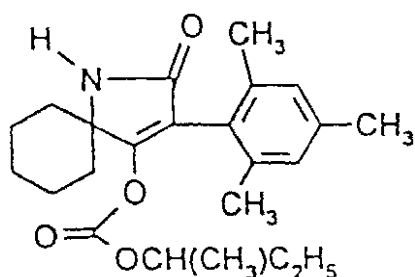
(B)

10



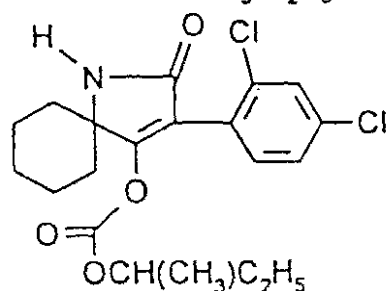
(C)

20



(D)

30



(E)

(全部ヨーロッパ特許第0456063号の中に開示されている)

実施例 A

ミズス (Myzus) 試験

40

溶 媒: 7重量部のジメチルホルムアミド

乳化剤: 1重量部のアルキルアリールポリグリコールエーテル

活性化合物の適切な調剤を製造する目的で、1重量部の活性化合物と既定量の溶媒および既定量の乳化剤とを混合し、そしてこの濃縮物を水で希釈して所望の濃度とする。

多数のグリーンピーチアブラムシ (Myzus persicae) を外寄生させたキャベツ (Brassica oleracea) の葉を所望濃度の活性化合物調剤中に浸漬することで処理する。

示した期間の後、駆除をパーセントで測定する。100%は全てのアブラムシが死滅したことを意味し、0%は全くアブラムシが死滅しなかったことを意味する。

この試験で、例えば製造実施例 I a-17および I b-128の化合物は、例として0.01%の活性化合物濃度で6日後少なくとも90%の駆除率を示したが、従来技術の化合物 (A) は全

50

く駆除をもたらさず、そして従来技術の化合物（B）を用いた時に達成された駆除率は、0.1%の活性化合物濃度で20%のみであった。

実施例 B

プルテラ（*Plutella*）試験

溶 媒:7重量部のジメチルホルムアミド

乳化剤:1重量部のアルキルアリールポリグリコールエーテル

活性化合物の適切な調剤を製造する目的で、1重量部の活性化合物と既定量の溶媒および既定量の乳化剤とを混合し、そしてこの濃縮物を水で希釈して所望の濃度とする。

キャベツ（*Brassica oleracea*）を所望濃度の活性化合物調合物の中に浸漬することで処理した後、また葉が湿っている間に、ダイヤモンドバックモス（*Plutella maculipennis*）の毛虫を外寄生させた。

10

示した期間の後、駆除をパーセントで測定する。100%は全ての毛虫が死滅したことを意味し、0%は全く毛虫が死滅しなかったことを意味する。

この試験で、例えば製造実施例I a-132の化合物は、例として0.1%の活性化合物濃度で3日後100%の駆除率を示した。

実施例 C

ネフオテティックス（*Nephotettix*）試験

溶 媒:7重量部のジメチルホルムアミド

乳化剤:1重量部のアルキルアリールポリグリコールエーテル

活性化合物の適切な調剤を製造する目的で、1重量部の活性化合物と既定量の溶媒および既定量の乳化剤とを混合し、そしてこの濃縮物を乳化剤が入っている水で希釈して所望の濃度とする。

20

稲の苗（*Oryza sativa*）を所望濃度の活性化合物調合物の中に浸漬することで処理した後、まだ葉が湿っている間に、グリーンライスリーフホッパー（*Nephotettix Cincticeps*）の幼虫を外寄生させた。

示した期間の後、駆除をパーセントで測定する。100%は全てのリーフホッパーが死滅したことを意味し、0%は全くリーフホッパーが死滅しなかったことを意味する。

この試験で、例えば製造実施例I c-194およびI c-198の化合物は、例として0.01%の活性化合物濃度で100%の駆除率を示した。

実施例 D

30

テトラニクス（*Tetranychus*）試験（OP耐性）

溶 媒:3重量部のジメチルホルムアミド

乳化剤:1重量部のアルキルアリールポリグリコールエーテル

活性化合物の適切な調剤を製造する目的で、1重量部の活性化合物と既定量の溶媒および既定量の乳化剤とを混合し、そしてこの濃縮物を水で希釈して所望の濃度とする。

全ての発育段階のグリーンハウスレッドクモダニ（*Tetranychus urticae*）を多数外寄生させた豆植物（*Phaseolus vulgaris*）に、所望濃度の活性化合物調剤を噴霧する。

示した期間の後、駆除をパーセントで測定する。100%は全てのクモダニが死滅したことを意味し、0%は全くクモダニが死滅しなかったことを意味する。

この試験で、例えば製造実施例I a-17、I b-132およびI c-198の化合物は、例として0.02%の活性物質濃度で14日後100%の駆除率を示した。

40

実施例 E

パノニクス（*Panonychus*）試験

溶 媒:3重量部のジメチルホルムアミド

乳化剤:1重量部のアルキルアリールポリグリコールエーテル

活性化合物の適切な調剤を製造する目的で、1重量部の活性化合物と既定量の溶媒および既定量の乳化剤とを混合した後、この濃縮物を乳化剤が入っている水で希釈して所望の濃度とする。

全ての発育段階の果樹クモダニ（*Panonychus ulmi*）を多数外寄生させた、高さが約30cmの若いプラム木（*Prunus domestica*）に、所望濃度の活性化合物調剤を噴霧する。

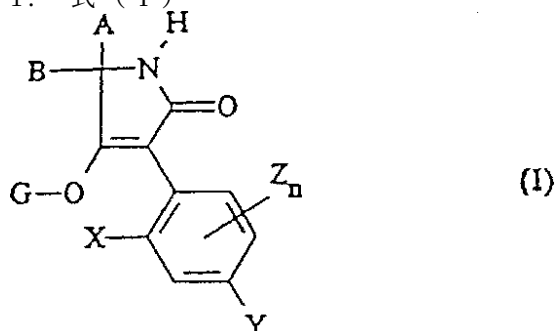
50

示した期間の後、駆除をパーセントで測定する。100%は全てのクモダニが死滅したことを意味し、0%は全くクモダニが死滅しなかったことを意味する。

この試験で、例えば製造実施例I a-17、I b-132およびI c-198の化合物は、例として0.02%の活性化化合物濃度で14日後100%の駆除率を示す。

本発明の主たる態様および特徴は次のとおりである。

1. 式(I)



10

[式中、

AおよびBは、それらは結合している炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子が少なくとも1個割り込んでいる未置換もしくは置換5-6員環を表し、

Xは、アルキル、ハロゲンまたはアルコキシを表し、

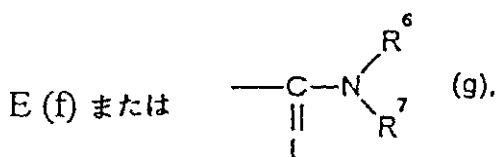
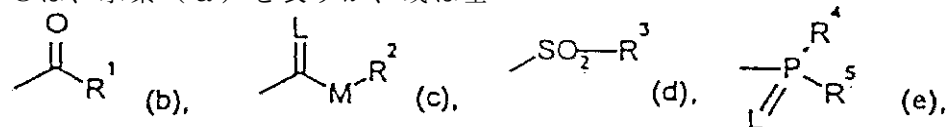
Yは、水素、アルキル、ハロゲン、アルコキシまたはハロゲノアルキルを表し、

20

Zは、アルキル、ハロゲンまたはアルコキシを表し、

nは、数0、1、2または3を表し、

Gは、水素(a)を表すか、或は基



30

を表し、

Eは、金属イオン相当物またはアンモニウムイオンを表し、

LおよびMは、各場合とも酸素または硫黄を表し、

R¹は、各々の基が任意にハロゲンで置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルコキシアルキル、アルキルチオアルキル、ポリアルコキシアルキル、またはヘテロ原子が割り込んでいてもよいシクロアルキルを表すか、或は各場合とも任意に置換されていてもよいフェニル、フェニルアルキル、ヘタリール、フェノキシアルキルまたはヘタリールオキシアルキルを表し、

40

R²は、各場合とも任意に置換されていてもよいアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルコキシアルキルまたはポリアルコキシアルキルを表すか、或は各場合とも任意に置換されていてもよいフェニルまたはベンジルを表し、

R³、R⁴およびR⁵は、互いに独立して、各々が任意にハロゲン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、ジアルキルアミノ、アルキルチオ、アルケニルチオまたはシクロアルキルチオを表すか、或は各場合とも任意に置換されていてもよいフェニル、フェノキシまたはフェニルチオを表し、

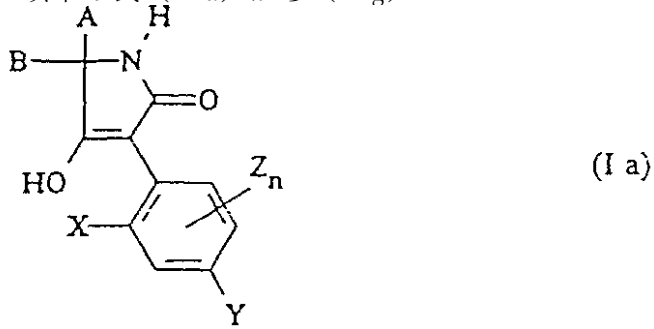
R⁶およびR⁷は、互いに独立して、水素を表すか、或は各々が任意にハロゲンで置換されていてもよいアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルコキシまたはアルコキシアルキルを表すか、或は任意に置換されていてもよいフェニルまたは任意に置換されていてもよ

50

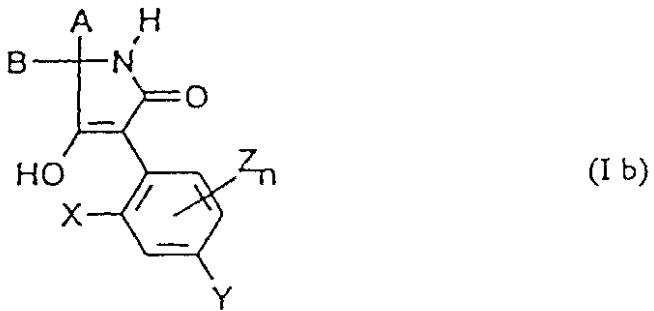
いベンジルを表すか、或はこれらが結合しているN原子と一緒に、任意に酸素または硫黄が割り込んでいてもよい環を表す]

で表される新規な置換スピロ環状1H-3-アリールピロリジン-2,4-ジオン誘導体。

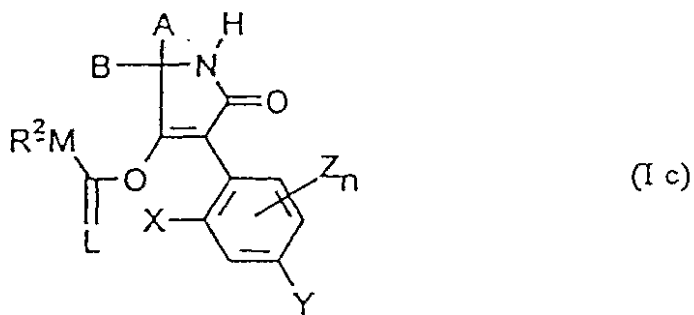
2. 以下の式 (I a) から (I g) :



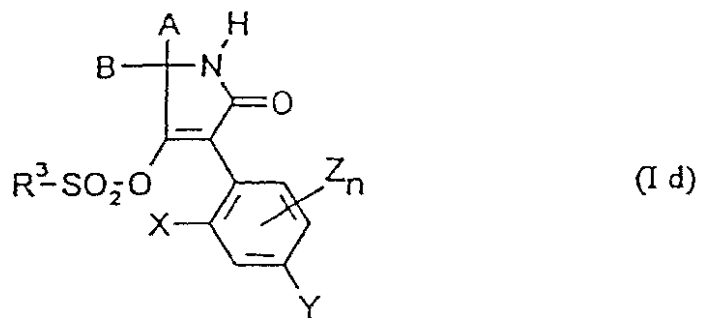
10

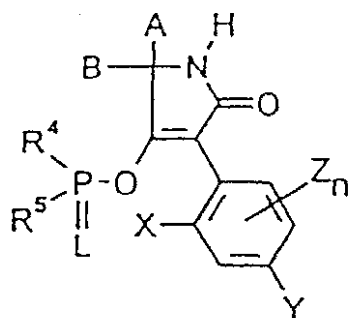


20

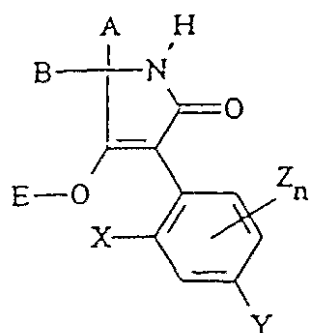


30

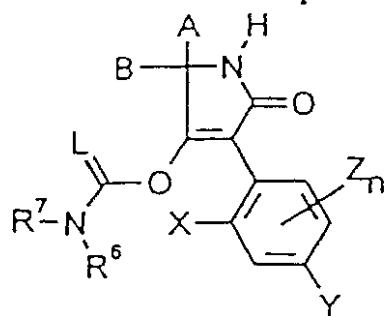




(I c)



(I f)



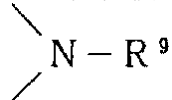
(I g)

[式中、

A、B、E、L、M、X、Y、Z、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびnは、上記1で与えた意味を有する]

で表される上記1記載の置換スピロ環状1-H-3-アリールーピロリジン-2,4-ジオン誘導体。

3. AとBとそれらが結合している炭素原子が、未置換であるか或はアルキル、シクロアルキル、ハロアルキル、アルコキシ、チオアルキル、ハロゲンまたはフェニルで一置換または多置換されていてもよくそして基



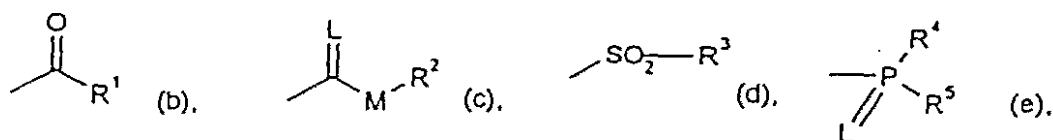
および／または酸素および／または硫黄を含む5-6員のスピロ環を表し、

Xが、C₁-C₆-アルキル、ハロゲンまたはC₁-C₆-アルコキシを表し、

Yが、水素、C₁-C₆-アルキル、ハロゲン、C₁-C₆-アルコキシまたはC₁-C₃-ハロゲノアルキルを表し、

Zが、C₁-C₆-アルキル、ハロゲンまたはC₁-C₆-アルコキシを表し、

Gが、水素(a)または基



10

を表し、ここで、

Eは、金属イオン相当物またはアンモニウムイオンを表し、そして

LおよびMは、各場合とも酸素または硫黄を表し、

R¹は、各々の基が任意にハロゲンで置換されていてもよいC₁–C₂₀–アルキル、C₂–C₁₀–アルケニル、C₁–C₈–アルコキシ–C₁–C₈–アルキル、C₁–C₈–アルキルチオ–C₁–C₈–アルキル、C₁–C₈–ポリアルコキシ–C₁–C₈–アルキル、またはC₁–C₆–アルキルで置換されていてもよくそして酸素および／または硫黄原子が割り込んでいてもよい3から8個の環原子を有するシクロアルキルを表すか、或は

任意にハロゲン、ニトロ、C₁–C₆–アルキル、C₁–C₆–アルコキシ、C₁–C₆–ハロゲノアルキルまたはC₁–C₆–ハロゲノアルコキシで置換されていてもよいフェニルを表すか、或は

20

任意にハロゲン、C₁–C₆–アルキル、C₁–C₆–アルコキシ、C₁–C₆–ハロゲノアルキルまたはC₁–C₆–ハロゲノアルコキシで置換されていてもよいフェニル–C₁–C₆–アルキルを表すか、或は

任意にハロゲンおよび／またはC₁–C₆–アルキルで置換されていてもよいヘタリールを表すか、或は

任意にハロゲンおよび／またはC₁–C₆–アルキルで置換されていてもよいフェノキシ–C₁–C₆–アルキルを表すか、或は

任意にハロゲン、アミノおよび／またはC₁–C₆–アルキルで置換されていてもよいヘタリールオキシ–C₁–C₆–アルキルを表し、

30

R²は、各々が任意にハロゲンで置換されていてもよいC₁–C₂₀–アルキル、C₃–C₁₀–アルケニル、C₁–C₈–アルコキシ–C₂–C₈–アルキルまたはC₁–C₈–ポリアルコキシ–C₂–C₈–アルキルを表すか、或は

任意にハロゲンまたはC₁–C₆–アルキルで置換されていてもよいC₃–C₆–シクロアルキルを表すか、或は

各々が任意にハロゲン、ニトロ、C₁–C₆–アルキル、C₁–C₆–アルコキシまたはC₁–C₆–ハロゲノアルキルで置換されていてもよいフェニルまたはベンジルを表し、

R³、R⁴およびR⁵が、互いに独立して、各々が任意にハロゲンで置換されていてもよいC₁–C₈–アルキル、C₁–C₈–アルコキシ、C₁–C₈–アルキルアミノ、ジ–(C₁–C₈)–アルキルアミノ、C₁–C₈–アルキルチオ、C₃–C₅–アルケニルチオ、C₃–C₇–シクロアルキルチオを表すか、或は各々が任意にハロゲン、ニトロ、シアノ、C₁–C₄–アルコキシ、C₁–C₄–ハロゲノアルコキシ、C₁–C₄–アルキルチオ、C₁–C₄–ハロゲノアルキルチオ、C₁–C₄–アルキルまたはC₁–C₄–ハロゲノアルキルで置換されていてもよいフェニル、フェノキシまたはフェニルチオを表し、

40

R⁶およびR⁷は、互いに独立して、水素を表すか、或は各々が任意にハロゲンで置換されていてもよいC₁–C₁₀–アルキル、C₃–C₁₀–シクロアルキル、C₁–C₁₀–アルコキシ、C₃–C₈–アルケニルまたはC₁–C₈–アルコキシ–C₁–C₈–アルキルを表すか、或は任意にハロゲン、C₁–C₈–ハロゲノアルキル、C₁–C₈–アルキルまたはC₁–C₈–アルコキシで置換されていてもよいフェニルを表すか、或は任意にハロゲン、C₁–C₈–アルキル、C₁–C₈–ハ

50

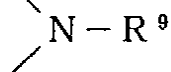
ロゲノアルキルまたは C_1-C_8 -アルコキシで置換されていてもよいベンジルを表すか、或はこれらが結合しているN原子と一緒にあって、任意に酸素または硫黄が割り込んでいてもよい3員から7員の環を表し、

R^9 が、水素、 R^1 、 COR^1 または CO_2R^2 を表し、ここで、 R^1 および R^2 はそれぞれ請求の範囲第3項で R^1 および R^2 にとって好適であるとして述べた意味を取ってもよく、そして

n は、0から3の数を表す、

上記1記載の式(I)で表される置換スピロ環状1H-3-アリール-ピロリジン-2,4-ジオン誘導体。

4. AとBとそれらが結合している炭素原子が、未置換であるか或は C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_8 -シクロアルキル、 C_1-C_3 -ハロアルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、 C_1-C_4 -チオアルキル、フッ素、塩素またはフェニル-置換または多置換されていてもよくそして基



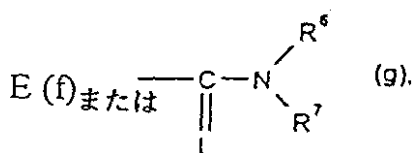
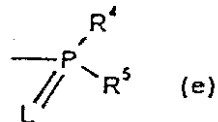
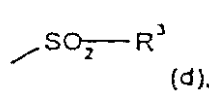
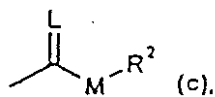
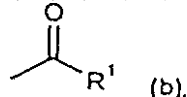
および/または酸素および/または硫黄を含む5-6員のスピロ環を表し、

Xが、 C_1-C_4 -アルキル、ハロゲンまたは C_1-C_4 -アルコキシを表し、

Yが、水素、 C_1-C_4 -アルキル、ハロゲン、 C_1-C_4 -アルコキシまたは C_1-C_2 -ハロゲノアルキルを表し、

Zが、 C_1-C_4 -アルキル、ハロゲンまたは C_1-C_4 -アルコキシを表し、

Gが、水素(a)または基



を表し、ここで、

Eが、金属イオン相当物またはアンモニウムイオンを表し、そして

LおよびMが、各場合とも酸素または硫黄を表し、

R^1 は、各々の基が任意にハロゲンで置換されていてもよい C_1-C_{16} -アルキル、 C_2-C_8 -アルケニル、 C_1-C_6 -アルコキシ- C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -アルキルチオ- C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -ポリアルコキシ- C_1-C_6 -アルキル、または C_1-C_4 -アルキルで置換されていてもよくそして1-2個の酸素および/または硫黄原子が割り込んでいてもよい3から7個の環原子を有するシクロアルキルを表すか、或は

任意にハロゲン、ニトロ、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、 C_1-C_3 -ハロゲノアルキルまたは C_1-C_3 -ハロゲノアルコキシで置換されていてもよいフェニルを表すか、或は

任意にハロゲン、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、 C_1-C_3 -ハロゲノアルキルまたは C_1-C_3 -ハロゲノアルコキシで置換されていてもよいフェニル- C_1-C_4 -アルキルを表すか、或は

各々が任意にフッ素、塩素、臭素および/または C_1-C_4 -アルキルで置換されていてもよいフラニル、チエニル、ピリジル、ピリミジル、チアゾリルまたはピラゾリルを表すか、或は

任意にフッ素、塩素、臭素および/または C_1-C_4 -アルキルで置換されていてもよいフェノキシ- C_1-C_5 -アルキルを表すか、或は

各々が任意にフッ素、塩素、臭素、アミノおよび/または C_1-C_4 -アルキルで置換されていてもよいピリジリオキシ- C_1-C_6 -アルキル、ピリミジニリオキシ- C_1-C_6 -アルキル

10

20

30

40

50

またはチアゾリルオキシ- C_1-C_6 -アルキルを表し、

R^2 が、各々が任意にハロゲンで置換されていてもよい C_1-C_{16} -アルキル、 C_3-C_8 -アルケニル、 C_1-C_6 -アルコキシ- C_2-C_6 -アルキルまたは C_1-C_6 -ポリアルコキシ- C_2-C_6 -アルキルを表すか、或は

任意にフッ素、塩素または C_1-C_4 -アルキルで置換されていてもよい C_3-C_6 -シクロアルキルを表すか、或は

各々が任意にハロゲン、ニトロ、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_3 -アルコキシまたは C_1-C_3 -ハロゲノアルキルで置換されていてもよいフェニルまたはベンジルを表し、

R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに独立して、各々が任意にハロゲンで置換されていてもよい C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -アルコキシ、 C_1-C_6 -アルキルアミノ、ジ- (C_1-C_6)-アルキルアミノ、 C_1-C_6 -アルキルチオ、 C_3-C_4 -アルケニルチオ、 C_3-C_6 -シクロアルキルチオを表すか、或は各々が任意にフッ素、塩素、臭素、ニトロ、シアノ、 C_1-C_3 -アルコキシ、 C_1-C_3 -ハロゲノアルコキシ、 C_1-C_3 -アルキルチオ、 C_1-C_3 -ハロゲノアルキルチオ、 C_1-C_3 -アルキルまたは C_1-C_3 -ハロゲノアルキルで置換されていてもよいフェニル、フェノキシまたはフェニルチオを表し、

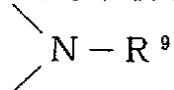
R^6 および R^7 は、互いに独立して、水素を表すか、或は各々が任意にハロゲンで置換されていてもよい C_1-C_8 -アルキル、 C_3-C_8 -シクロアルキル、 C_1-C_8 -アルコキシ、 C_3-C_6 -アルケニルまたは C_1-C_6 -アルコキシ- C_1-C_6 -アルキルを表すか、或は任意にハロゲン、 C_1-C_5 -ハロゲノアルキル、 C_1-C_5 -アルキルまたは C_1-C_5 -アルコキシで置換されていてもよいフェニルを表すか、或は任意にハロゲン、 C_1-C_5 -アルキル、 C_1-C_5 -ハロゲノアルキルまたは C_1-C_5 -アルコキシで置換されていてもよいベンジルを表すか、或はこれらが結合しているN原子と一緒にあって、任意に酸素または硫黄が割り込んでいてもよい4員から7員の環を表し、

R^9 が、水素、 $CO_2R^{1'}$ または $CO_2R^{1'}$ を表し、ここで、 $R^{1'}$ は C_1-C_6 -アルキル、フェニルまたはベンジルを表し、そして

nが、0から2の数を表す、

上記1記載の式(I)で表される置換スピロ環状1H-3-アリール-ピロリジン-2,4-ジオン誘導体。

5. AとBとそれらが結合している炭素原子が、未置換であるか或はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、トリフルオロメチル、メトキシ、メチルチオ、フッ素、塩素またはフェニルで一置換または多置換されていてもよくそして基



および／または酸素および／または硫黄を含む5-6員のスピロ環を表し、

Xは、メチル、エチル、プロピル、2-プロピル、フッ素、塩素、臭素、メトキシまたはエトキシを表し、

Yは、水素、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、i-ブチル、t-ブチル、フッ素、塩素、臭素、メトキシ、エトキシまたはトリフルオロメチルを表し、

Zは、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、i-ブチル、t-ブチル、フッ素、塩素、臭素、メトキシまたはエトキシを表し、

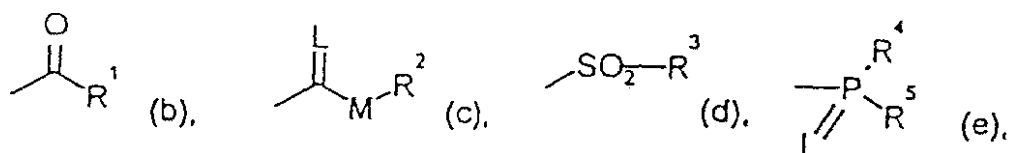
Gは、水素(a)または基

10

20

30

40



を表し、ここで、

Eは、金属イオン相当物またはアンモニウムイオンを表し、そして

LおよびMは、各場合とも酸素または硫黄を表し、

R¹が、各々の基が任意にフッ素または塩素で置換されていてもよいC₁–C₁₄–アルキル、C₂–C₆–アルケニル、C₁–C₄–アルコキシ–C₁–C₆–アルキル、C₁–C₄–アルキルチオ–C₁–C₆–アルキル、C₁–C₄–ポリアルコキシ–C₁–C₄–アルキル、またはメチルまたはエチルで置換されていてもよくそして1から2個の酸素および／または硫黄原子が割り込んでいてもよい3から6個の環原子を有するシクロアルキルを表すか、或は

任意にフッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、プロピル、i–プロピル、メトキシ、エトキシ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシまたはニトロで置換されていてもよいフェニルを表すか、或は

任意にフッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、プロピル、i–プロピル、メトキシ、エトキシ、トリフルオロメチルまたはトリフルオロメトキシで置換されていてもよいフェニル–C₁–C₃–アルキルを表すか、或は各々が任意にフッ素、塩素、臭素、メチルまたはエチルで置換されていてもよいフラニル、チエニル、ピリジル、ピリミジル、チアゾリルまたはピラゾリルを表すか、或は

任意にフッ素、塩素、メチルまたはエチルで置換されていてもよいフェノキシ–C₁–C₄–アルキルを表すか、或は

各々が任意にフッ素、塩素、アミノ、メチルまたはエチルで置換されていてもよいピリジルオキシ–C₁–C₄–アルキル、ピリミジルオキシ–C₁–C₄–アルキルまたはチアゾリルオキシ–C₁–C₄–アルキルを表し、

R²は、各々が任意にフッ素または塩素で置換されていてもよいC₁–C₁₄–アルキル、C₃–C₆–アルケニル、C₁–C₄–アルコキシ–C₂–C₆–アルキルまたはC₁–C₄–ポリアルコキシ–C₂–C₆–アルキルを表すか、或は任意にフッ素、塩素、メチルまたはエチルで置換されていてもよいC₃–C₆–シクロアルキルを表すか、或は

各々が任意にフッ素、塩素、ニトロ、メチル、エチル、プロピル、i–プロピル、メトキシ、エトキシまたはトリフルオロメチルで置換されていてもよいフェニルまたはベンジルを表し、

R³、R⁴およびR⁵は、互いに独立して、各々が任意にフッ素または塩素で置換されていてもよいC₁–C₄–アルキル、C₁–C₄–アルコキシ、C₁–C₄–アルキルアミノ、ジ–(C₁–C₄)–アルキルアミノまたはC₁–C₄–アルキルチオを表すか、或は各々が任意にフッ素、塩素、臭素、ニトロ、シアノ、C₁–C₂–アルコキシ、C₁–C₂–フルオロアルコキシ、C₁–C₂–アルキルチオ、C₁–C₂–フルオロアルキルチオまたはC₁–C₃–アルキルで置換されていてもよいフェニル、フェノキシまたはフェニルチオを表し、

R⁶およびR⁷は、互いに独立して、水素を表すか、或は各々が任意にフッ素、塩素または臭素で置換されていてもよいC₁–C₆–アルキル、C₃–C₆–シクロアルキル、C₁–C₆–アルコキシまたはC₁–C₆–アルコキシ–C₁–C₄–アルキルを表すか、或は任意にフッ素、塩素、臭素、C₁–C₄–ハロゲノアルキル、C₁–C₄–アルキルまたはC₁–C₄–アルコキシで置換されていてもよいフェニルを表すか、或は任意にフッ素、塩素、臭素、C₁–C₄–アルキル、C₁–C₄–ハロゲノアルキルまたはC₁–C₄–アルコキシで置換されていてもよいベンジルを表すか、或はこれらが結合しているN原子と一緒に、任意に酸素または硫黄が割り

10

20

30

40

50

込んでもよい5員から7員の環を表し、

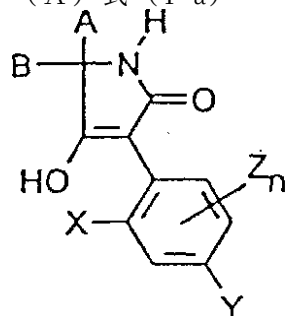
R^9 が、水素、 $\text{COR}^{1'}$ または $\text{CO}_2\text{R}^{1'}$ を表し、ここで、 $\text{R}^{1'}$ は $\text{C}_1\text{--C}_4$ −アルキル、フェニルまたはベンジルを表し、そして

n が、0または1を表す、

上記1記載の式(I)で表される置換スピロ環状1H−3−アリール−ピロリジン−2,4−ジオン誘導体。

6. 上記1記載の式(I)で表される置換スピロ環状1H−3−アリール−ピロリジン−2,4−ジオン誘導体の製造方法であって、

(A) 式(I a)



(I a)

10

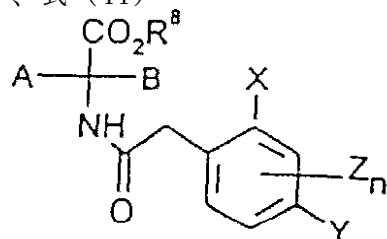
[式中、

A、B、X、Y、Zおよび n は、上記1で与えた意味を有する]

で表される1−H−アリール−ピロリジン−2,4−ジオン類またはこれらのエノール類が

20

、式(II)



(II)

[式中、

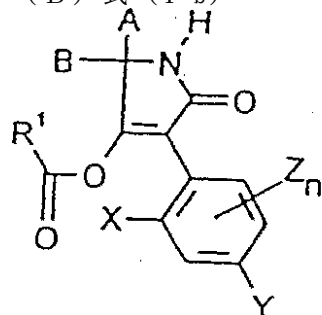
A、B、X、Y、Zおよび n は、上述した意味を有し、そして

30

R^8 は、アルキルを表す]

で表されるN−アシルアミノ酸エステルに希釈剤存在下および塩基存在下で分子内縮合反応を受けさせるとき得られること、或は

(B) 式(I b)



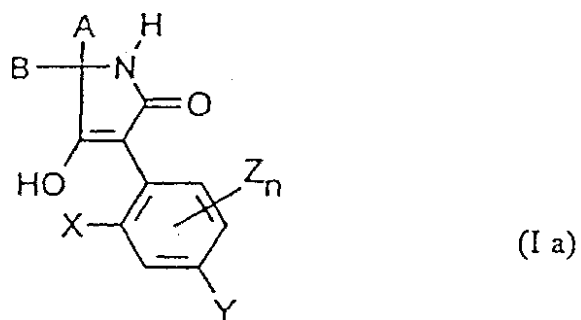
(I b)

40

[式中、

A、B、X、Y、Z、 R^1 および n は、上述した意味を有する]

で表される化合物が、式(I a)



[式中、
A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]
で表される化合物を、

10

α) 式 (III)



[式中、
R¹は、上述した意味を有し、そして
Halは、ハロゲンを表す]

で表される酸ハロゲン化物と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応さ
せるか、或は

20

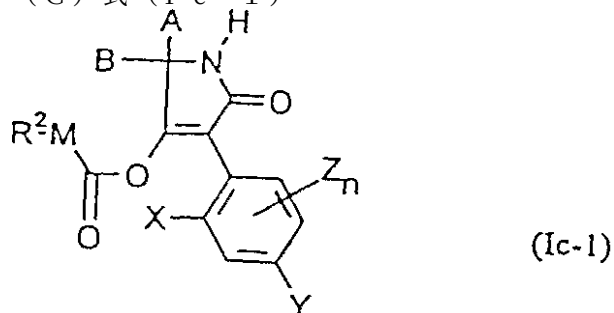
β) 式 (IV)



[式中、
R¹は、上述した意味を有する]

で表される無水カルボン酸と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応さ
せるとき得られること、或は

(C) 式 (I c-1)

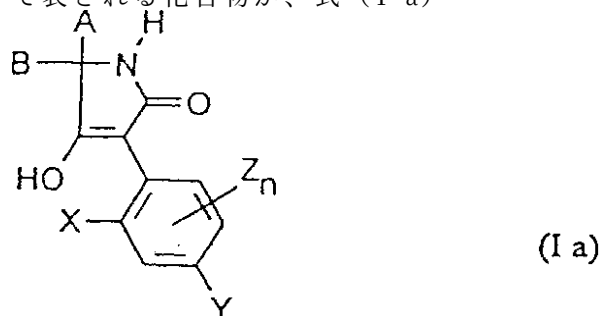


30

[式中、
A、B、X、Y、Z、R²およびnは、上述した意味を有し、そして
Mは、酸素または硫黄を表す]

で表される化合物が、式 (I a)

40



[式中、
A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]

50

で表される化合物を、式 (V)

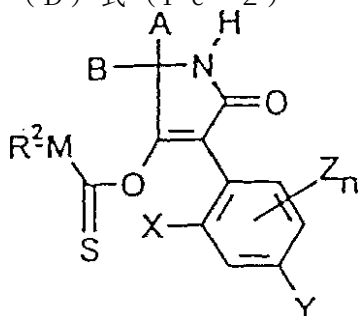


[式中、

R^2 および M は、上述した意味を有する]

で表されるクロロ蟻酸エステルまたはクロロ蟻酸チオールエステル類と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応させるとき得られること、或は

(D) 式 (Ic-2)



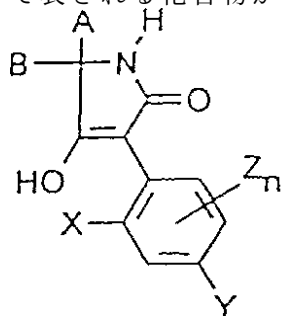
(Ic-2)

10

[式中、

A 、 B 、 R^2 、 X 、 Y 、 Z および n は、上述した意味を有し、そして M は、酸素または硫黄を表す]

で表される化合物が、式 (Ia)



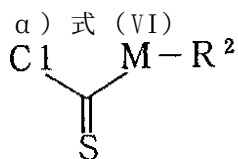
(Ia)

20

[式中、

A 、 B 、 X 、 Y 、 Z および n は、上述した意味を有する]

で表される化合物を、



(VI)

30

[式中、

M および R^2 は、上述した意味を有する]

で表されるクロロモノチオ蟻酸エステルまたはクロロジチオ蟻酸エステル類と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応させるか、或は

β) 二硫化炭素と反応させた後、一般式 (VII)



40

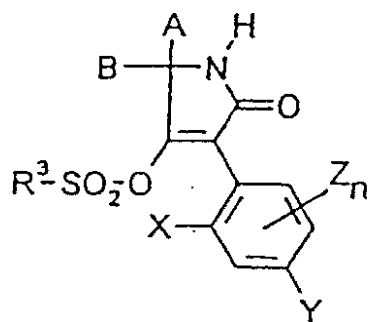
[式中、

R^2 は、上述した意味を有し、そして

Hal は、塩素、臭素またはヨウ素を表す]

で表されるハロゲン化アルキルと、適宜希釈剤の存在下および適宜塩基の存在下で反応させるとき得られること、或は

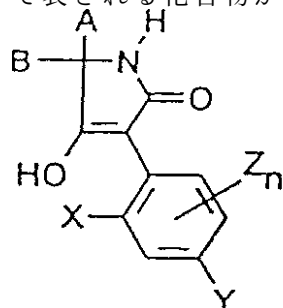
(E) 式 (Id)



(I d)

[式中、
A、B、X、Y、Z、R³およびnは、上述した意味を有する]
で表される化合物が、式 (I a)

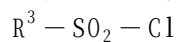
10



(I a)

[式中、
A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]
で表される化合物を、式 (VIII)

20

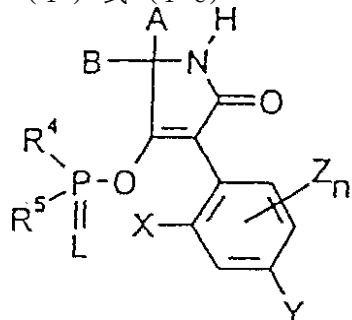


(VIII)

[式中、
R³は、上述した意味を有する]

で表されるスルホニルクロライド類と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下
で反応させるとき得られること、或は

(F) 式 (I e)

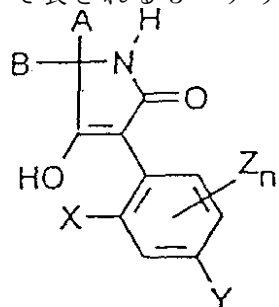


(I e)

30

[式中、
A、B、L、X、Y、Z、R⁴、R⁵およびnは、上述した意味を有する]
で表される3-アリール-ピロリジン-2,4-ジオン類が、式 (I a)

40

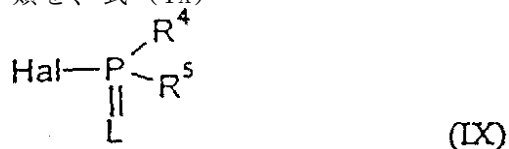


(I a)

[式中、
A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]

50

で表される 1-H-3-アリールーピロリジン-2,4-ジオン類またはこれらのエノール類を、式 (IX)

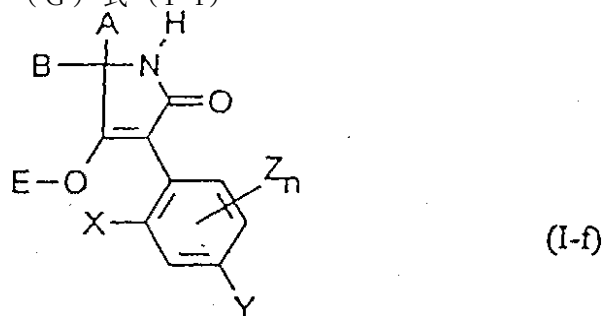


[式中、

L、R⁴およびR⁵は、上述した意味を有し、そして
Halは、ハロゲンを表す]

で表されるリン化合物と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応させると 10
とき得られること、或は

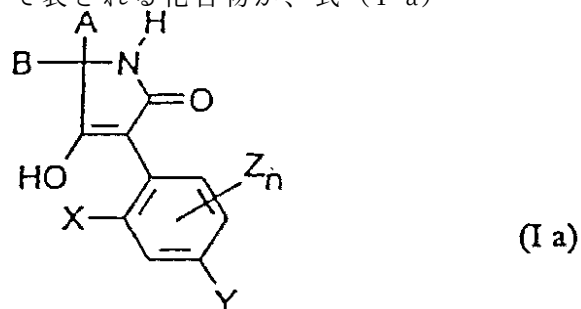
(G) 式 (I f)



[式中、

A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有し、そして
Eは、金属イオン相当物またはアニオンイオンを表す]

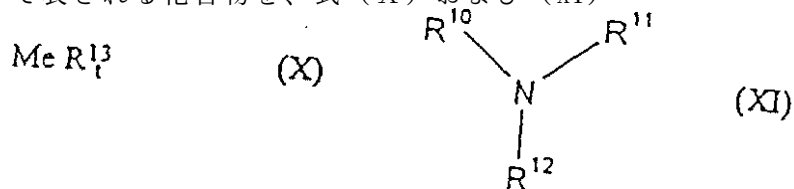
で表される化合物が、式 (I a)



[式中、

A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]

で表される化合物を、式 (X) および (XI)



[式中、

Meは、一価または二価の金属イオンを表し、

tは、数1または2を表し、

R¹⁰、R¹¹およびR¹²は、互いに独立して、水素またはアルキルを表し、そして

R¹³は、水素、ヒドロキシルまたはC₁-C₄-アルコキシを表す]

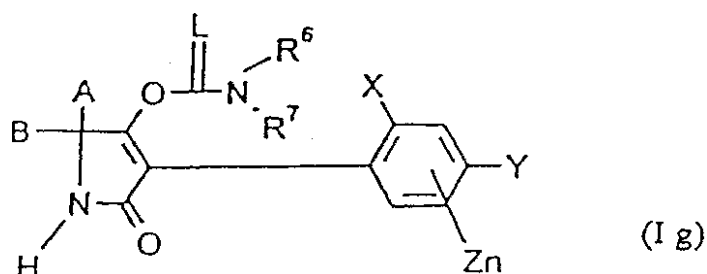
で表される金属化合物またはアミン類と、適宜希釈剤の存在下で反応させるとき得られる
こと、

H) 式 (g)

20

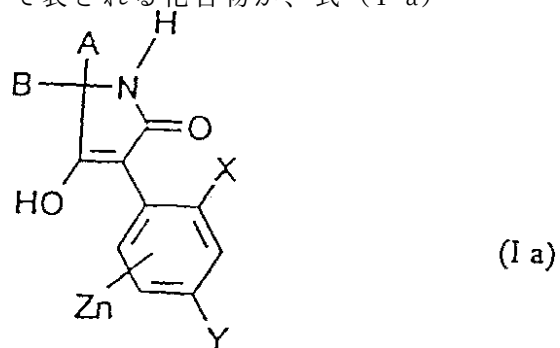
30

40



[式中、
A、B、L、X、Y、Z、R⁶、R⁷およびnは、上述した意味を有する]
で表される化合物が、式 (I a)

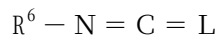
10



[式中、
A、B、X、Y、Zおよびnは、上述した意味を有する]
で表される化合物を、

20

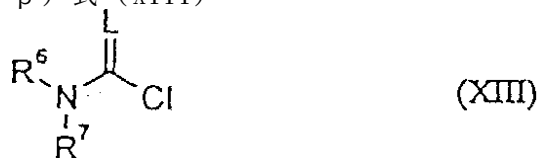
α) 式 (XII)



(XII)

[式中、
LおよびL⁶は、上述した意味を有する]

で表される化合物と、適宜希釈剤の存在下および適宜触媒の存在下で反応させるか、或は
β) 式 (XIII)

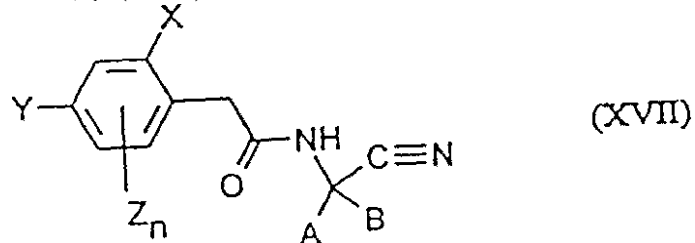


30

[式中、
L、R⁶およびR⁷は、上述した意味を有する]

で表されるカルバモイルクロライド類またはチオカルバモイルクロライド類と、適宜希釈剤の存在下および適宜酸結合剤の存在下で反応させるとき得られること、
を特徴とする方法。

7. 式 (XVII)



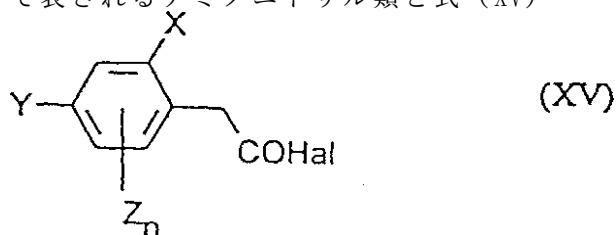
40

[式中、
A、B、X、Y、Zおよびnは上記1で与えた意味を有する] で表される化合物。

8. 上記7記載の式 (XVII) で表される化合物の製造方法であって、式 (XVI)



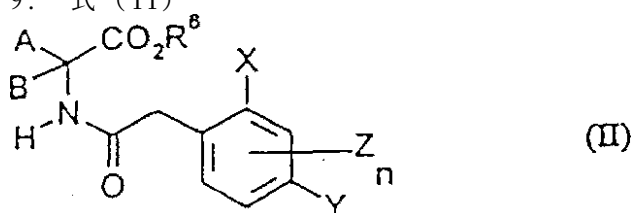
[式中、
AおよびBは上記1で与えた意味を有する]
で表されるアミノニトリル類と式(XV)



10

[式中、
X、Y、Zおよびnは上記1で与えた意味を有し、そして
Halは塩素または臭素を表す]
で表されるフェニルアセチルハロゲン化物と反応させることを特徴とする方法。

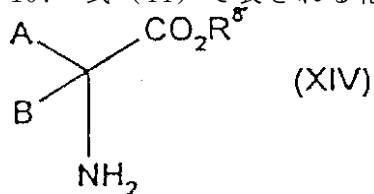
9. 式(II)



20

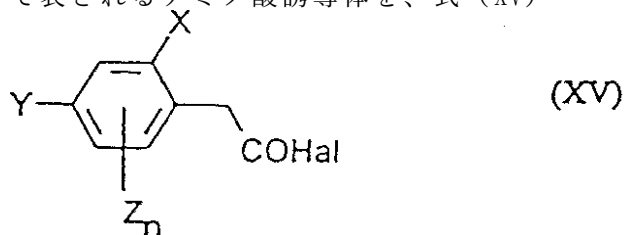
[式中、
A、B、X、Y、Zおよびnは上記1で与えた意味を有し、そして
R⁸はアルキルを表す]
で表される化合物。

10. 式(II)で表される化合物の製造方法であって、式(XIV)



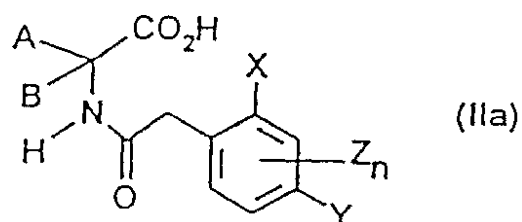
30

[式中、
R^{8'}は水素(XIV a)またはアルキル(XIV b)を表し、そして
Aは上記1で与えた意味を有する]
で表されるアミノ酸誘導体を、式(XV)



40

[式中、
X、Y、Zおよびnは上記1で与えた意味を有し、そして
Halは塩素または臭素を表す]
で表されるフェニルアセチルハロゲン化物でアシル化し、そしてR^{8'}=水素の場合適宜、
生じた式(II a)



[式中、

A、B、X、Y、Zおよびnは上記1で与えた意味を有する]で表されるアシルアミノ酸をエステル化すること、或は上記7記載の式(XVII)で表される化合物に硫酸中でアルコール分解を受けさせることを特徴とする方法。

10

11. 上記1記載の式(I)で表される置換スピロ環状1-H-3-アリール-ピロリジン-2,4-ジオン誘導体を少なくとも1種含むことを特徴とする有害生物防除剤および除草剤。

12. 有害生物および望まれない植物を防除するための上記1記載の式(I)で表される置換スピロ環状1-H-3-アリール-ピロリジン-2,4-ジオン誘導体の使用。

13. 有害生物、望まれない植物および/またはそれらの環境に上記1記載の式(I)で表される置換スピロ環状1-H-3-アリール-ピロリジン-2,4-ジオン誘導体を作用させることを特徴とする有害生物の防除方法。

14. 上記1記載の式(I)で表される置換スピロ環状1-H-3-アリール-ピロリジン-2,4-ジオン誘導体を増量剤および/または界面活性剤と混合することを特徴とする有害生物防除剤および除草剤の製造方法。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	
C 0 7 D 495/10	C 0 7 D 495/10	
C 0 7 F 9/572	C 0 7 F 9/572	A
C 0 7 F 9/6561	C 0 7 F 9/6561	Z

(31)優先権主張番号 P4415334.1

(32)優先日 平成6年5月2日(1994.5.2)

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(72)発明者 クリュガー, ベルントービーラント

ドイツ連邦共和国デー—5 1 4 6 7 ベルギツシユグラートバツハ・アムフオレント5 2

(72)発明者 ザンテル, ハンスーヨアヒム

ドイツ連邦共和国デー—5 1 3 7 1 レーフエルクーゼン・グリユンシユトラーセ9 アー

(72)発明者 ドリングー, マルクス

ドイツ連邦共和国デー—5 1 3 8 1 レーフエルクーゼン・ブルシヤイダーシユトラーセ1 5 4 ベー

(72)発明者 エルデレン, クリストフ

ドイツ連邦共和国デー—4 2 7 9 9 ライヒリンゲン・ウンテルビユシヤーホフ1 5

(72)発明者 バヘンドルファーノイマン, ウルリケ

ドイツ連邦共和国デー—4 0 7 8 9 モンハイム・クリシヤーシユトラーセ8 1

審査官 守安 智

(56)参考文献 欧州特許出願公開第0 0 5 2 1 3 3 4 (E P, A 1)

特開平0 4—2 2 6 9 5 7 (J P, A)

特開平0 6—2 7 1 5 3 7 (J P, A)

欧州特許出願公開第0 0 5 2 1 3 3 4 (E P, A 1)

特開平0 4—2 2 6 9 5 7 (J P, A)

特開平0 6—2 7 1 5 3 7 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

C07D487/00

A01N 43/00