

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5955221号
(P5955221)

(45) 発行日 平成28年7月20日 (2016. 7. 20)

(24) 登録日 平成28年6月24日 (2016. 6. 24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 257/12	(2006. 01)	C O 7 C 257/12	C S P
C O 7 C 211/45	(2006. 01)	C O 7 C 211/45	
C O 7 C 335/32	(2006. 01)	C O 7 C 335/32	
C O 7 D 213/38	(2006. 01)	C O 7 D 213/38	
C O 7 D 333/20	(2006. 01)	C O 7 D 333/20	

請求項の数 11 (全 62 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-541891 (P2012-541891)
(86) (22) 出願日	平成23年11月2日 (2011. 11. 2)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/075268
(87) 国際公開番号	W02012/060401
(87) 国際公開日	平成24年5月10日 (2012. 5. 10)
審査請求日	平成26年10月31日 (2014. 10. 31)
(31) 優先権主張番号	特願2011-168214 (P2011-168214)
(32) 優先日	平成23年8月1日 (2011. 8. 1)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)
(31) 優先権主張番号	特願2010-248118 (P2010-248118)
(32) 優先日	平成22年11月5日 (2010. 11. 5)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	310022224 O A T アグリオ株式会社 東京都千代田区神田小川町一丁目3番1号
(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(72) 発明者	増本 寛 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内
(72) 発明者	睦谷 仁志 徳島県鳴門市里浦町里浦字花面615 大塚アグリテクノ株式会社内
(72) 発明者	木村 幸 徳島県鳴門市里浦町里浦字花面615 大塚アグリテクノ株式会社内

最終頁に続く

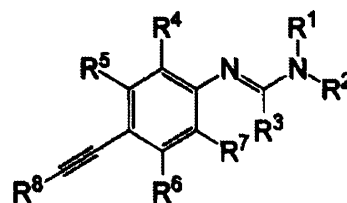
(54) 【発明の名称】 エチニルフェニルアミジン化合物又はその塩、その製造方法及び農園芸用殺菌剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1)

【化 1】



(1)

10

[式中、 R^1 及び R^2 は、各々水素原子又は C_{1-12} アルキル基を示すか、或いは R^1 及び R^2 は互いに結合して C_{2-7} アルキレン基を示してもよく、該 C_{2-7} アルキレン基は、置換基を有していてもよい窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含んでいてもよい。

R^3 は、水素原子又は C_{1-4} アルキルチオ基を示す。

R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、各々水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基又は C_{1-4} ハロアルコキシ基を示す。

R^8 は、水素原子、 C_{1-20} アルキル基（アルキル基上には、 C_{1-4} アルコキシ基、水酸基、シアノ基、フェニル基、フェノキシ基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1個又は2個以上置換していてもよい）

20

、 $C_3 - 8$ シクロアルキル基、 $C_1 - 4$ ハロアルキル基、フェニル基（フェニル環上には、ハロゲン原子、 $C_1 - 6$ アルキル基、 $C_1 - 4$ ハロアルキル基、 $C_1 - 4$ アルコキシ基及びフェノキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1～5個置換していてもよい）、複素環基（複素環上には、ハロゲン原子、 $C_1 - 4$ アルキル基、 $C_1 - 4$ ハロアルキル基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1個又は2個以上置換していてもよい）、基- $C(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$ 又は基- $(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ を示す。ここで、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、各々 $C_1 - 6$ アルキル基を示し、 n は0又は1の整数を示す。
]

で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩。

10

【請求項2】

エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式(1)において R^3 が水素原子を示す化合物である請求項1に記載のエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩。

【請求項3】

エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式(1)において R^1 及び R^2 が各々 $C_1 - 12$ アルキル基を示す化合物である請求項1又は2に記載のエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩。

【請求項4】

エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式(1)において R^4 又は R^7 がハロゲン原子又は $C_1 - 4$ アルキル基を示す化合物である請求項1～3のいずれかに記載のエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩。

20

【請求項5】

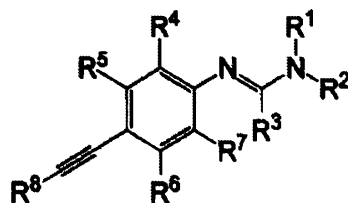
エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式(1)において R^8 が、水素原子、 $C_1 - 12$ アルキル基（アルキル基上には、 $C_1 - 4$ アルコキシ基、水酸基、シアノ基及びフェニル基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1個又は2個以上置換していてもよい）、 $C_3 - 8$ シクロアルキル基、フェニル基（フェニル環上には、ハロゲン原子、 $C_1 - 6$ アルキル基、 $C_1 - 4$ ハロアルキル基及び $C_1 - 4$ アルコキシ基及びフェノキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1～5個置換していてもよい）、複素環基、基- $C(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$ 又は基- $(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ を示す化合物（ここで、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び n は請求項1におけるそれらと同じ）である請求項1～4のいずれかに記載のエチニルフェニルアミジン化合物。

30

【請求項6】

一般式(1)

【化2】



(1)

40

[式中、 R^1 及び R^2 は、各々水素原子又は $C_1 - 12$ アルキル基を示すか、或いは R^1 及び R^2 は互いに結合して $C_2 - 7$ アルキレン基を示してもよく、該 $C_2 - 7$ アルキレン基は、置換基を有していてもよい窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含んでいてもよい。

R^3 は、水素原子又は $C_1 - 4$ アルキルチオ基を示す。

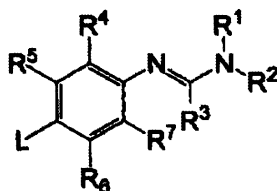
R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、各々水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - 4$ アルキル基、 $C_1 - 4$ ハロアルキル基又は $C_1 - 4$ ハロアルコキシ基を示す。

R^8 は、水素原子、 $C_1 - 20$ アルキル基（アルキル基上には、 $C_1 - 4$ アルコキシ基、水酸基、シアノ基、フェニル基、フェノキシ基及び置換基を有することのある複素環基か

50

らなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1個又は2個以上置換していてもよい)、 $C_3 - 8$ シクロアルキル基、 $C_1 - 4$ ハロアルキル基、フェニル基(フェニル環上には、ハロゲン原子、 $C_1 - 6$ アルキル基、 $C_1 - 4$ ハロアルキル基、 $C_1 - 4$ アルコキシ基及びフェノキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1~5個置換していてもよい)、複素環基(複素環上には、ハロゲン原子、 $C_1 - 4$ アルキル基、 $C_1 - 4$ ハロアルキル基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1個又は2個以上置換していてもよい)、基- $C(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$ 又は基- $(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ を示す。ここで、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、各々 $C_1 - 6$ アルキル基を示し、 n は0又は1の整数を示す。
]で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩を製造する方法であって、
一般式(2)

【化3】

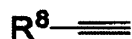


(2)

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、前記に同じ。Lは、脱離基を示す。]

で表わされるフェニルアミジン化合物に、一般式(3)

【化4】



(3)

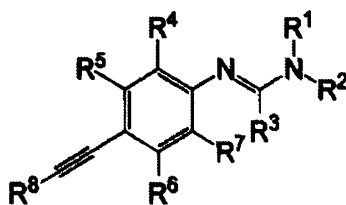
[式中、 R^8 は、前記に同じ。]

で表わされるアセチレン化合物をパラジウム触媒及び塩基の存在下で反応させる、エチニルフェニルアミジン化合物又はその塩の製造方法。

【請求項7】

一般式(1)

【化5】



(1)

[式中、 R^1 及び R^2 は、各々水素原子又は $C_1 - 12$ アルキル基を示すか、或いは R^1 及び R^2 は互いに結合して $C_2 - 7$ アルキレン基を示してもよく、該 $C_2 - 7$ アルキレン基は、置換基を有していてもよい窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含んでいてもよい。

R^3 は、水素原子又は $C_1 - 4$ アルキルチオ基を示す。

R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、各々水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - 4$ アルキル基、 $C_1 - 4$ ハロアルキル基又は $C_1 - 4$ ハロアルコキシ基を示す。

R^8 は、水素原子、 $C_1 - 20$ アルキル基(アルキル基上には、 $C_1 - 4$ アルコキシ基、水酸基、シアノ基、フェニル基、フェノキシ基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1個又は2個以上置換していてもよい)、 $C_3 - 8$ シクロアルキル基、 $C_1 - 4$ ハロアルキル基、フェニル基(フェニル環上には、ハロゲン原子、 $C_1 - 6$ アルキル基、 $C_1 - 4$ ハロアルキル基、 $C_1 - 4$ アルコキシ基

10

20

30

40

50

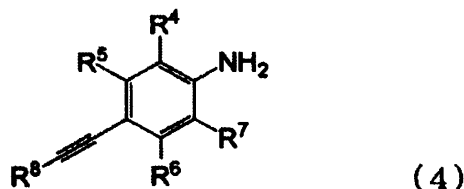
及びフェノキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1～5個置換していてもよい)、複素環基(複素環上には、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1個又は2個以上置換していてもよい)、基 $-C(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$ 又は基 $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ を示す。ここで、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、各々 C_{1-6} アルキル基を示し、 n は0又は1の整数を示す。

]

で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩を製造する方法であって、

一般式(4)

【化6】



[式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、前記に同じ。]

で表わされるエチニルアニリン化合物に、一般式(5)

【化7】



[式中、 R^3 は、前記に同じ。 B^1 及び B^2 は、各々 C_{1-4} アルキル基又は C_{3-8} シクロアルキル基を示す。]

で表わされるオルトエステル化合物を酸の存在下で反応させ、次いで生成する化合物に一般式(6)

【化8】



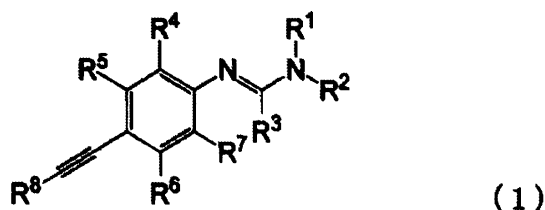
[式中、 R^1 及び R^2 は、前記に同じ。]

で表わされるアミン化合物を反応させる、エチニルフェニルアミジン化合物又はその塩の製造方法。

【請求項8】

一般式(1)

【化9】



[式中、 R^1 及び R^2 は、各々水素原子又は C_{1-12} アルキル基を示すか、或いは R^1 及び R^2 は互いに結合して C_{2-7} アルキレン基を示してもよく、該 C_{2-7} アルキレン基は、置換基を有していてもよい窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含んでいてもよい。]

R^3 は、水素原子又は C_{1-4} アルキルチオ基を示す。

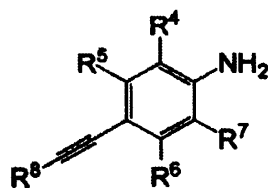
R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、各々水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基又は C_{1-4} ハロアルコキシ基を示す。

R^8 は、水素原子、 C_{1-20} アルキル基（アルキル基上には、 C_{1-4} アルコキシ基、水酸基、シアノ基、フェニル基、フェノキシ基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1 個又は 2 個以上置換していてもよい）、 C_{3-8} シクロアルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、フェニル基（フェニル環上には、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基及びフェノキシ基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1～5 個置換していてもよい）、複素環基（複素環上には、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1 個又は 2 個以上置換していてもよい）、基- $C(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$ 又は基- $(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ を示す。ここで、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、各々 C_{1-6} アルキル基を示し、 n は 0 又は 1 の整数を示す。
]

で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩を製造する方法であって、

一般式 (4)

【化 10】

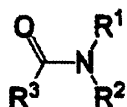


(4)

[式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、前記に同じ。]

で表わされるエチニルアニリン化合物に、一般式 (7)

【化 11】



(7)

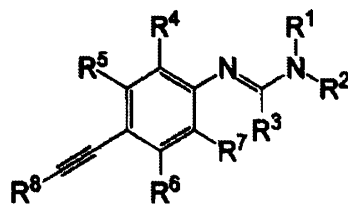
[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、前記に同じ。]

で表わされるアミド化合物をハロゲン化剤の存在下で反応させる、エチニルフェニルアミジン化合物又はその塩の製造方法。

【請求項 9】

一般式 (1)

【化 12】



(1)

[式中、 R^1 及び R^2 は、各々水素原子又は C_{1-12} アルキル基を示すか、或いは R^1 及び R^2 は互いに結合して C_{2-7} アルキレン基を示してもよく、該 C_{2-7} アルキレン基は、置換基を有していてもよい窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含んでいてもよい。

R^3 は、水素原子又は C_{1-4} アルキルチオ基を示す。

R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、各々水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基又は C_{1-4} ハロアルコキシ基を示す。

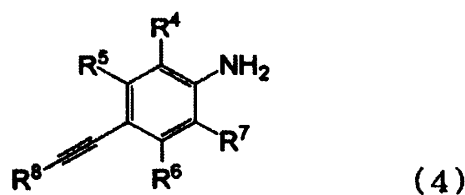
R^8 は、水素原子、 C_{1-20} アルキル基（アルキル基上には、 C_{1-4} アルコキシ基、水酸基、シアノ基、フェニル基、フェノキシ基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1 個又は 2 個以上置換していてもよい）、 C_{3-8} シクロアルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、フェニル基（フェニル環上には、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基及びフェノキシ基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1～5 個置換していてもよい）、複素環基（複素環上には、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1 個又は 2 個以上置換していてもよい）、基 $-C(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$ 又は基 $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ を示す。ここで、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、各々 C_{1-6} アルキル基を示し、 n は 0 又は 1 の整数を示す。

]

で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩を製造する方法であって、

一般式 (4)

【化 13】



[式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、前記に同じ。]

で表わされるエチニルアニリン化合物に、一般式 (8)

【化 14】



[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、前記に同じ。 B^1 及び B^2 は、各々 C_{1-4} アルキル基又は C_{3-8} シクロアルキル基を示す。]

で表わされるアミノアセタール化合物を酸の存在下で反応させる、エチニルフェニルアミジン化合物又はその塩の製造方法。

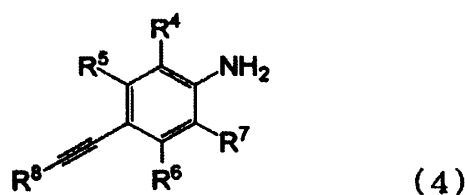
【請求項 10】

請求項 1～4 のいずれかに記載のエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤。

【請求項 11】

一般式 (4)

【化 15】



[式中、 R^4 及び R^6 は、各々ハロゲン原子、又は C_{1-4} アルキル基を示す。
 R^5 及び R^7 は、各々水素原子を示す。

R⁸ は、水素原子、C₁ - 2₀ アルキル基（アルキル基上には、C₁ - 4 アルコキシ基、水酸基、シアノ基、フェニル基、フェノキシ基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1個又は2個以上置換していてもよい）、C₃ - 8 シクロアルキル基、C₁ - 4 ハロアルキル基、フェニル基（フェニル環上には、ハロゲン原子、C₁ - 6 アルキル基、C₁ - 4 ハロアルキル基、C₁ - 4 アルコキシ基及びフェノキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1～5個置換していてもよい）、複素環基（複素環上には、ハロゲン原子、C₁ - 4 アルキル基、C₁ - 4 ハロアルキル基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1個又は2個以上置換していてもよい）、基 - C(CH₃)₂OSi(CH₃)₃ 又は基 - (CH₂)_n - Si(R⁹)(R¹⁰)(R¹¹) を示す。ここで、R⁹、R¹⁰ 及び R¹¹ は、各々 C₁ - 6 アルキル基を示し、n は 0 又は 1 の整数を示す。

10

で表わされるエチニルアニリン化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチニルフェニルアミジン化合物又はその塩、その製造方法及び農園芸用殺菌剤に関する。

【背景技術】

【0002】

20

フェニル環上にアミジノ基を有する化合物としては、農園芸用の殺菌活性を有する種々の化合物が知られている。これらの多くは、アミジノ基のパラ位に置換基を有しているが、その結合様式はヘテロ原子（酸素原子、硫黄原子又は窒素原子）を介したものとなっている（特許文献1乃至10参照）。しかしながら、これらの化合物の殺菌活性は、不十分である。

【0003】

また、前記パラ位の置換基がヘテロ原子を介さずに直接炭素原子と結合する化合物も報告されている（特許文献11参照）。しかしながら、特許文献11に記載の化合物は、高濃度での使用においては優れた殺菌効果を発揮するものの、農園芸用薬剤として実用場面においては満足できる程度に十分な効果が得られていない（後記比較試験1参照）。

30

【0004】

一般的に殺菌剤は、殺菌剤の長年にわたる使用により、近年、薬剤耐性菌が出現するに至っている。そのため、従来の殺菌剤、例えば、ベンズイミダゾール剤等による防除が困難となってきており、薬剤感受性菌のみならず薬剤耐性菌に対しても、殺菌活性を有する新しいタイプの薬剤の開発が早急に求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】WO2003/093224号公報

【特許文献2】WO2007/031508号公報

40

【特許文献3】WO2007/031526号公報

【特許文献4】WO2007/061966号公報

【特許文献5】WO2007/093227号公報

【特許文献6】WO2008/110280号公報

【特許文献7】WO2008/110281号公報

【特許文献8】WO2008/110313号公報

【特許文献9】WO2008/110315号公報

【特許文献10】WO2009/053250号公報

【特許文献11】WO2007/031512号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、薬剤感受性菌のみならず薬剤耐性菌に対しても、優れた殺菌活性を有する新規薬剤を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、アミノ基が置換したフェニル環上パラ位置換基に着目し、ヘテロ原子を介さずエチニル基が置換した化合物が、所望の優れた殺菌効果を発現することを見出した。本発明は、斯かる知見に基づき完成されたものである。

10

【0008】

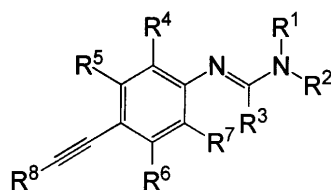
本発明は、下記項1～28に示すエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩、その製造方法及び農園芸用殺菌剤を提供する。

【0009】

項1. 一般式(1)

【0010】

【化1】



(1)

20

【0011】

[式中、 R^1 及び R^2 は、各々水素原子又は C_{1-12} アルキル基を示すか、或いは R^1 及び R^2 は互いに結合して C_{1-7} アルキレン基を示してもよい。

R^3 は、水素原子又は C_{1-4} アルキルチオ基を示す。

R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、各々水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基又は C_{1-4} ハロアルコキシ基を示す。

R^8 は、水素原子、 C_{1-20} アルキル基（アルキル基上には、 C_{1-4} アルコキシ基、水酸基、シアノ基、フェニル基、フェノキシ基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1個又は2個以上置換していてもよい）、 C_{3-8} シクロアルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、フェニル基（フェニル環上には、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基及びフェノキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1～5個置換していてもよい）、複素環基（複素環上には、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1個又は2個以上置換していてもよい）又は基— $(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ を示す。ここで、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、各々 C_{1-6} アルキル基を示し、 n は0又は1の整数を示す。]

30

で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩。

40

【0012】

項2. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式(1)において R^3 が水素原子を示す化合物である項1に記載のエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩。

【0013】

項3. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式(1)において R^1 及び R^2 が各々 C_{1-12} アルキル基を示す化合物である項1又は2に記載のエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩。

【0014】

項4. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式(1)において R^4 又は R^7 がハロ

50

ゲン原子又は C_{1-4} アルキル基を示す化合物である項 1～3 のいずれかに記載のエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩。

【0015】

項 5. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式 (1) において R^8 が、水素原子、 C_{1-12} アルキル基（アルキル基上には、 C_{1-4} アルコキシ基、水酸基、シアノ基及びフェニル基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1 個又は 2 個以上置換していてもよい）、 C_{3-8} シクロアルキル基、フェニル基（フェニル環上には、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基及び C_{1-4} アルコキシ基及びフェノキシ基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1～5 個置換していてもよい）、複素環基又は基 $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ を示す化合物（ここで、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び n は項 1 におけるそれらと同じ）である項 1～4 のいずれかに記載のエチニルフェニルアミジン化合物。

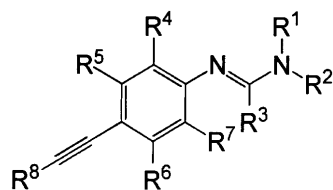
10

【0016】

項 6. 一般式 (1)

【0017】

【化 2】



(1)

20

【0018】

[式中、 R^1 及び R^2 は、各々水素原子又は C_{1-12} アルキル基を示すか、或いは R^1 及び R^2 は互いに結合して C_{1-7} アルキレン基を示してもよい。

R^3 は、水素原子又は C_{1-4} アルキルチオ基を示す。

R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、各々水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基又は C_{1-4} ハロアルコキシ基を示す。

R^8 は、水素原子、 C_{1-20} アルキル基（アルキル基上には、 C_{1-4} アルコキシ基、水酸基、シアノ基、フェニル基、フェノキシ基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1 個又は 2 個以上置換していてもよい）、 C_{3-8} シクロアルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、フェニル基（フェニル環上には、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基及びフェノキシ基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1～5 個置換していてもよい）、複素環基（複素環上には、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1 個又は 2 個以上置換していてもよい）又は基 $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ を示す。ここで、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、各々 C_{1-6} アルキル基を示し、 n は 0 又は 1 の整数を示す。] で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩を製造する方法であって、

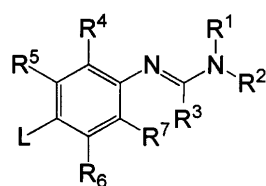
30

一般式 (2)

40

【0019】

【化 3】



(2)

【0020】

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、前記に同じ。L は、脱離基を

50

示す。]

で表わされるフェニルアミジン化合物に、一般式 (3)

【0021】

【化4】



【0022】

[式中、 R^8 は、前記に同じ。]

で表わされるアセチレン化合物をパラジウム触媒及び塩基の存在下で反応させる、エチニルフェニルアミジン化合物又はその塩の製造方法。

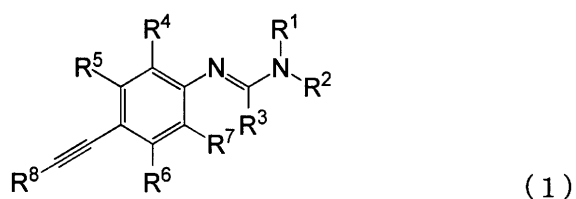
10

【0023】

項7. 一般式 (1)

【0024】

【化5】



20

【0025】

[式中、 R^1 及び R^2 は、各々水素原子又は C_{1-12} アルキル基を示すか、或いは R^1 及び R^2 は互いに結合して C_{1-7} アルキレン基を示してもよい。

R^3 は、水素原子又は C_{1-4} アルキルチオ基を示す。

R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、各々水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基又は C_{1-4} ハロアルコキシ基を示す。

R^8 は、水素原子、 C_{1-20} アルキル基（アルキル基上には、 C_{1-4} アルコキシ基、水酸基、シアノ基、フェニル基、フェノキシ基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1個又は2個以上置換していてもよい）、 C_{3-8} シクロアルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、フェニル基（フェニル環上には、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基及びフェノキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1～5個置換していてもよい）、複素環基（複素環上には、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1個又は2個以上置換していてもよい）又は基 $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ を示す。ここで、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、各々 C_{1-6} アルキル基を示し、 n は0又は1の整数を示す。]

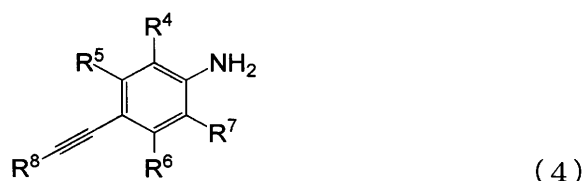
30

で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩を製造する方法であって、

一般式 (4)

【0026】

【化6】



【0027】

[式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、前記に同じ。]

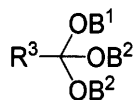
で表わされるエチニルアニリン化合物に、一般式 (5)

【0028】

40

50

【化 7】



(5)

【0029】

[式中、 R^3 は、前記に同じ。 B^1 及び B^2 は、各々 C_{1-4} アルキル基又は C_{3-8} シクロアルキル基を示す。]

で表わされるオルトエステル化合物を酸の存在下で反応させ、次いで生成する化合物に一般式 (6)

10

【0030】

【化 8】



(6)

【0031】

[式中、 R^1 及び R^2 は、前記に同じ。]

で表わされるアミン化合物を反応させる、エチニルフェニルアミジン化合物又はその塩の製造方法。

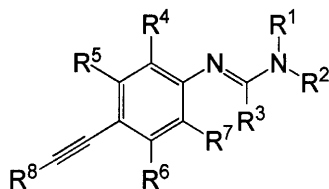
【0032】

20

項 8. 一般式 (1)

【0033】

【化 9】



(1)

【0034】

30

[式中、 R^1 及び R^2 は、各々水素原子又は C_{1-12} アルキル基を示すか、或いは R^1 及び R^2 は互いに結合して C_{1-7} アルキレン基を示してもよい。

R^3 は、水素原子又は C_{1-4} アルキルチオ基を示す。

R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、各々水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基又は C_{1-4} ハロアルコキシ基を示す。

R^8 は、水素原子、 C_{1-20} アルキル基（アルキル基上には、 C_{1-4} アルコキシ基、水酸基、シアノ基、フェニル基、フェノキシ基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1 個又は 2 個以上置換していてもよい）、 C_{3-8} シクロアルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、フェニル基（フェニル環上には、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基及びフェノキシ基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1~5 個置換していてもよい）、複素環基（複素環上には、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1 個又は 2 個以上置換していてもよい）又は基 $-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^9)(\text{R}^{10})(\text{R}^{11})$ を示す。ここで、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、各々 C_{1-6} アルキル基を示し、 n は 0 又は 1 の整数を示す。]

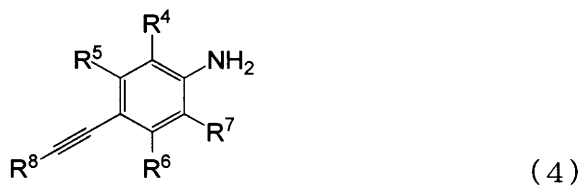
40

で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩を製造する方法であって、

一般式 (4)

【0035】

【化 1 0】



【0 0 3 6】

[式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、前記に同じ。]
 で表わされるエチニルアニリン化合物に、一般式 (7)

【0 0 3 7】

10

【化 1 1】



【0 0 3 8】

[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、前記に同じ。]
 で表わされるアミド化合物をハロゲン化剤の存在下で反応させる、エチニルフェニルアミジン化合物又はその塩の製造方法。

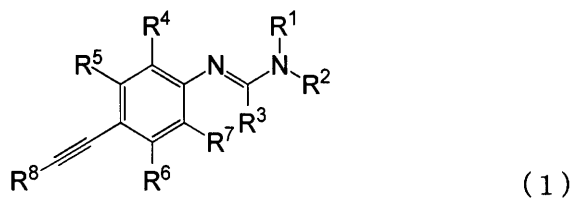
【0 0 3 9】

項 9. 一般式 (1)

20

【0 0 4 0】

【化 1 2】



【0 0 4 1】

[式中、 R^1 及び R^2 は、各々水素原子又は C_{1-12} アルキル基を示すか、或いは R^1 及び R^2 は互いに結合して C_{1-7} アルキレン基を示してもよい。]

30

R^3 は、水素原子又は C_{1-4} アルキルチオ基を示す。

R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、各々水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基又は C_{1-4} ハロアルコキシ基を示す。

R^8 は、水素原子、 C_{1-20} アルキル基（アルキル基上には、 C_{1-4} アルコキシ基、水酸基、シアノ基、フェニル基、フェノキシ基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1 個又は 2 個以上置換していてもよい）、 C_{3-8} シクロアルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、フェニル基（フェニル環上には、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基及びフェノキシ基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1～5 個置換していてもよい）、複素環基（複素環上には、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1 個又は 2 個以上置換していてもよい）又は基 - $(CH_2)_n - Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ を示す。ここで、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、各々 C_{1-6} アルキル基を示し、 n は 0 又は 1 の整数を示す。]

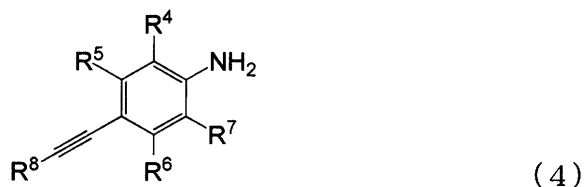
40

で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩を製造する方法であって、

一般式 (4)

【0 0 4 2】

【化 1 3】



【0 0 4 3】

[式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、前記に同じ。]
 で表わされるエチニルアニリン化合物に、一般式 (8)

10

【0 0 4 4】

【化 1 4】



【0 0 4 5】

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 B^1 及び B^2 は、前記に同じ。]
 で表わされるアミノアセタール化合物を酸の存在下で反応させる、エチニルフェニルアミジン化合物又はその塩の製造方法。

20

【0 0 4 6】

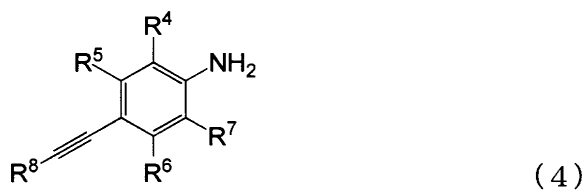
項 1 0. 項 1 ~ 4 のいずれかに記載のエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤。

【0 0 4 7】

項 1 1. 一般式 (4)

【0 0 4 8】

【化 1 5】



30

【0 0 4 9】

[式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、各々水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基又は C_{1-4} ハロアルコキシ基を示す。

R^8 は、水素原子、 C_{1-20} アルキル基（アルキル基上には、 C_{1-4} アルコキシ基、水酸基、シアノ基、フェニル基、フェノキシ基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1 個又は 2 個以上置換していてもよい）、 C_{3-8} シクロアルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、フェニル基（フェニル環上には、 C_{1-4} アルコキシ基及びフェノキシ基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1 ~ 5 個置換していてもよい）、複素環基（複素環上には、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基及び置換基を有することのある複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1 個又は 2 個以上置換していてもよい）又は基 $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ を示す。ここで、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、各々 C_{1-6} アルキル基を示し、 n は 0 又は 1 の整数を示す。]

40

で表わされるエチニルアニリン化合物。

【0 0 5 0】

項 1 2. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式 (1) において R^1 及び R^2 が各

50

々 C_{1-4} アルキル基を示す化合物である項 3 に記載のエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩。

【0051】

項 13. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式 (1) において R^1 及び R^2 がメチル基又はエチル基を示す化合物である項 11 に記載のエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩。

【0052】

項 14. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式 (1) において R^4 又は R^7 がフッ素原子、塩素原子又はメチル基を示す化合物である項 4 に記載のエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩。

10

【0053】

項 15. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式 (1) において R^4 又は R^7 がメチル基を示す化合物である項 13 に記載のエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩。

【0054】

項 16. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式 (1) において R^5 及び R^7 が、水素原子であって、 R^4 及び R^6 が、ハロゲン原子又は C_{1-4} アルキル基を示す化合物である項 1 又は 2 に記載のエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩。

【0055】

項 17. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式 (1) において R^5 及び R^7 が水素原子であって、 R^4 及び R^6 が、フッ素原子、塩素原子又はメチル基を示す化合物である項 15 に記載のエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩。

20

【0056】

項 18. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式 (1) において R^5 及び R^7 が水素原子であって、 R^4 及び R^6 がメチル基を示す化合物である項 15 に記載のエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩。

【0057】

項 19. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式 (1) において R^8 が C_{1-12} アルキル基 (アルキル基上には、水酸基、シアノ基及びフェニル基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の置換基が 1 個又は 2 個以上置換していてもよい)、フェニル基 (フェニル環上には、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基及び C_{1-4} ハロアルキル基が 1~5 個置換していてもよい) 又は基 $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ を示す化合物 (ここで、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び n は項 1 におけるそれらと同じ) である項 5 に記載のエチニルフェニルアミジン化合物。

30

【0058】

項 20. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式 (1) において R^8 が C_{1-6} アルキル基、フェニル基、基 $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ を示す化合物 (ここで、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び n は項 1 におけるそれらと同じ) である項 18 に記載のエチニルフェニルアミジン化合物。

【0059】

項 21. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式 (1) において R^8 が C_{1-6} アルキル基である項 20 に記載のエチニルフェニルアミジン化合物。

40

【0060】

項 22. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式 (1) において R^8 がフェニル基である項 20 に記載のエチニルフェニルアミジン化合物。

【0061】

項 23. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式 (1) において R^8 が基 $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ を示す化合物 (ここで、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は項 1 におけるそれらと同じであり、 n は 0 である) である項 20 に記載のエチニルフェニルアミジン化合物。

【0062】

50

項24. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式(1)において R^8 が基 $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ を示す化合物(ここで、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は項1におけるそれらと同じであり、 n は1である)である項20に記載のエチニルフェニルアミジン化合物。

【0063】

項25. エチニルフェニルアミジン化合物が、一般式(1)において R^8 がtert-ブチル基、フェニル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基又はトリメチルシリルメチル基を示す化合物である項18に記載のエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩。

【0064】

項26. 一般式(1)で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物又はその塩を製造する方法であって、一般式(2)で表わされるフェニルアミジン化合物に、一般式(3)で表わされるアセチレン化合物をパラジウム触媒、銅触媒及び塩基の存在下で反応させる、エチニルフェニルアミジン化合物又はその塩の製造方法。

【0065】

項27. エチニルアニリン化合物が、一般式(4)において R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が各々水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基を示し、 R^8 が水素原子、 C_{1-6} アルキル基、フェニル基(フェニル環上には、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基及びフェノキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1~5個置換していてもよい)又は基 $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ を示す化合物(ここで、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び n は請求項1におけるそれらと同じ)である項11に記載のエチニルアニリン化合物。

【0066】

項28. エチニルアニリン化合物が、一般式(4)において R^8 がtert-ブチル基、フェニル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基又はトリメチルシリルメチル基、tert-ブチルジメチルシリル基を示す化合物である項11又は27に記載のエチニルアニリン化合物。

【0067】

本明細書において示される各基は、次の通りである。

【0068】

C_{1-4} アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が挙げられる。

【0069】

C_{1-6} アルキル基としては、前記 C_{1-4} アルキル基で例示した基に加えて、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基等の炭素数1~6の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が挙げられる。

【0070】

C_{1-12} アルキル基としては、前記 C_{1-6} アルキル基で例示した基に加えて、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、n-ノニル基、イソノニル基、n-デシル基、イソデシル基、n-ウンデシル基、イソウンデシル基、n-ドデシル基、イソドデシル基等の炭素数1~12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が挙げられる。

【0071】

C_{1-20} アルキル基としては、前記 C_{1-12} アルキル基で例示した基に加えて、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-イコサニル基等の炭素数1~20の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が挙げられる。

【0072】

これらアルキル基は、置換可能な任意の位置に適当な置換基、例えば C_{1-4} アルコキ

10

20

30

40

50

シ基、シアノ基、フェニル基、フェノキシ基及び置換基を有することのある複素環基等が置換可能な任意の位置に1～5個（好ましくは1～3個）置換してもよい。

【0073】

C₁₋₄ アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、シクロプロピルオキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状アルコキシ基が挙げられる。

【0074】

C₁₋₄ アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、tert-ブチルチオ基等の炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状アルキルチオ基が挙げられる。

10

【0075】

C₁₋₄ ハロアルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロジフルオロメチル基、ブロモジフルオロメチル基、ジクロロフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-ヨードエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、ペンタフルオロエチル基、1-フルオロイソプロピル基、3-フルオロプロピル基、3-クロロプロピル基、3-ブロモプロピル基、ヘプタフルオロプロピル基、4-フルオロブチル基、4-クロロブチル、ノナフルオロブチル基等の1～9個、好ましくは1～5個のハロゲン原子で置換された炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が挙げられる。

20

【0076】

C₁₋₄ ハロアルコキシ基としては、例えば、フルオロメトキシ基、クロロメトキシ基、ブロモメトキシ基、ヨードメトキシ基、ジクロロメトキシ基、トリクロロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、クロロジフルオロメトキシ基、ブロモジフルオロメトキシ基、ジクロロフルオロメトキシ基、1-フルオロエトキシ基、2-フルオロエトキシ基、2-クロロエトキシ基、2-ブロモエトキシ基、2-ヨードエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリクロロエトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、1-フルオロイソプロポキシ基、3-フルオロプロポキシ基、3-クロロプロポキシ基、3-ブロモプロポキシ基、4-フルオロブトキシ基、4-クロロブトキシ基等の1～9個、好ましくは1～5個のハロゲン原子で置換された炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状アルコキシ基が挙げられる。

30

【0077】

複素環基としては、例えば、チエニル、フリル、テトラヒドロフリル、ジオキサニル、ジオキサニル、ピロリル、ピロリニル、ピロリジニル、オキサゾリル、イソキサゾリル、オキサゾリニル、オキサゾリジニル、イソキサゾリニル、チアゾリル、イソチアゾリル、チアゾリニル、チアゾリジニル、イソチアゾリニル、ピラゾリル、ピラゾリジニル、イミダゾリル、イミダゾリニル、イミダゾリジニル、オキサジアゾリル、オキサジアゾリニル、チアジアゾリニル、トリアゾリル、トリアゾリニル、トリアゾリジニル、テトラゾリル、テトラゾリニル、ピリジル、ジヒドロピリジル、テトラヒドロピリジル、ピペリジル、オキサジニル、ジヒドロオキサジニル、モルホリノ、チアジニル、ジヒドロチアジニル、チアモルホリノ、ピリダジニル、ジヒドロピリダジニル、テトラヒドロピリダジニル、ヘキサヒドロピリダジニル、オキサジアジニル、ジヒドロオキサジアジニル、テトラヒドロオキサジアジニル、チアジアゾリル、チアジアジニル、ジヒドロチアジアジニル、テトラヒドロチアジアジニル、ピリミジニル、ジヒドロピリミジニル、テトラヒドロピリミジニル、ヘキサヒドロピリミジニル、ピラジニル、ジヒドロピラジニル、テトラヒドロピラジニル、ピペラジニル、トリアジニル、ジヒドロトリアジニル、テトラヒドロトリアジニル、ヘキサヒドロトリアジニル、テトラジニル、ジヒドロテトラジニル、インドリル、インドリニル、イソインドリル、インダゾリル、キナゾリニル、ジヒドロキナゾリル、テトラヒドロキナゾリル、カルバゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾオキサゾリニル、ベン

40

50

ゾイソキサゾリル、ベンゾイソオキサゾリニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイソチアゾリル、ベンゾイソチアゾリニル、ベンゾイミダゾリル、インダゾリニル、キノリニル、ジヒドロキノリニル、テトラヒドロキノリニル、イソキノリニル、ジヒドロイソキノリニル、テトラヒドロイソキノリニル、ピリドインドリル、ジヒドロベンゾオキサジニル、シンノリニル、ジヒドロシンノリニル、テトラヒドロシンノリル、フタラジニル、ジヒドロフタラジニル、テトラヒドロフタラジニル、キノキサリニル、ジヒドロキノキサリニル、テトラヒドロキノキサリニル、プリニル、ジヒドロベンゾトリアジニル、ジヒドロベンゾテトラジニル、フェノチアジニルフラニル、ベンゾフラニル、ベンゾチエニル等が挙げられる。

【0078】

10

これら複素環基は、置換可能な任意の位置にオキソ体又はチオケトン体となっているものも含むことができ、また、これら複素環基は置換可能な任意の位置に適当な置換基、例えばハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、置換基を有する複素環基（具体的には、3-クロロピリジン-2-イル基、4-トリフルオロメチル-1, 3-チアゾール-2-イル基、5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル基等）等が置換可能な任意の位置に1~5個（好ましくは1~3個）置換してもよい。

【0079】

これら複素環の中でもチエニル、フリル、テトラヒドロフリル、ジオキサニル、ジオキサニル、オキサゾリル、イソキサゾリル、チアゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピペリジル、フタルイミドが好ましく、チエニル、テトラヒドロフリル、ジオキサニル、ジオキサニル、チアゾリル、ピリジル、フタルイミドが特に好ましい。

20

【0080】

C_{3-8} シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3~8の環状アルキル基が挙げられる。

【0081】

C_{1-7} アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基を挙げることができる。これらアルキレン基は、置換基を有していてもよい窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を含んでいてもよい。このようなアルキレン基としては、例えば、 $-CH_2NHCH_2-$ 、 $-CH_2NHCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2NHNHCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2NHNHCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2NHCH_2NHCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2SCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$ 一等が挙げられる。これらアルキレン基は、任意の位置に、或いは窒素原子上に置換基を有していてもよく、その置換基としては、例えば、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシカルボニル基、水酸基等が挙げられる。

30

【0082】

脱離基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メシラート基、トシラート基、トリフラート基等のスルホニルオキシ基、メチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基等のスルフィニル基を挙げることができる。

40

【0083】

エチニルフェニルアミジン化合物

本発明の一般式(1)で表されるエチニルフェニルアミジン化合物は、アミジノ基に対してフェニル環パラ位にエチニル基が結合する、新規な化合物である。

【0084】

一般式(1)で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物には、アミジノ基においてE体とZ体の幾何異性体が存在するが、本発明の化合物には、各異性体及びその混合物が包含される。また、置換基の種類、組み合わせによっては立体異性体、光学異性体、互変異性体等の異性体が存在し得るが、各異性体及びそれら混合物も本発明の化合物に包含さ

50

れる。

【0085】

一般式(1)で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物は、塩基性を有しており、例えば、塩酸、臭化水素酸及び硫酸等の鉱酸、酒石酸、ギ酸、酢酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、トリクロロ酢酸及びトリフルオロ酢酸等の有機カルボン酸、並びに、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸及びカンファースルホン酸等のスルホン酸と塩を形成することができる。本発明の一般式(1)で表されるエチニルフェニルアミジン化合物には、これらの塩も包含される。

【0086】

本発明の一般式(1)で表されるエチニルフェニルアミジン化合物の中でも、 R^3 が水素原子を示す化合物が好ましい。

【0087】

本発明の一般式(1)で表されるエチニルフェニルアミジン化合物の中でも、 R^1 及び R^2 が、各々 C_{1-12} アルキル基を示す化合物が好ましく、各々 C_{1-4} アルキル基を示す化合物が更に好ましく、メチル基又はエチル基を示す化合物が特に好ましい。

【0088】

本発明の一般式(1)で表されるエチニルフェニルアミジン化合物の中でも、 R^4 又は R^7 がハロゲン原子又は C_{1-4} アルキル基を示す化合物が好ましく、フッ素原子、塩素原子又はメチル基を示す化合物が更に好ましく、メチル基を示す化合物が特に好ましい。

【0089】

本発明の一般式(1)で表されるエチニルフェニルアミジン化合物の中でも、 R^5 及び R^7 が水素原子であって、 R^4 及び R^6 がハロゲン原子又は C_{1-4} アルキル基を示す化合物である化合物が好ましく、フッ素原子、塩素原子又はメチル基を示す化合物が更に好ましく、メチル基を示す化合物が特に好ましい。

【0090】

本発明の一般式(1)で表されるエチニルフェニルアミジン化合物の中でも、 R^8 が水素原子、 C_{1-12} アルキル基(アルキル基上には、 C_{1-4} アルコキシ基、水酸基、シアノ基及びフェニル基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1個又は2個以上置換していてもよい)、 C_{3-8} シクロアルキル基、フェニル基(フェニル環上には、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-4} ハロアルキル基及び C_{1-4} アルコキシ基、フェノキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1~5個置換していてもよい)、複素環基又は基- $(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ [ここで、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、各々 C_{1-6} アルキル基を示し、 n は0又は1の整数を示す。]を示す化合物が好ましく、 C_{1-12} アルキル基(アルキル基上には、水酸基、シアノ基及びフェニル基からなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基が1個又は2個以上置換していてもよい)、フェニル基(フェニル環上には、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基及び C_{1-4} ハロアルキル基が1~5個置換していてもよい)又は基- $(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ [ここで、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、各々 C_{1-6} アルキル基を示し、 n は0又は1の整数を示す。]を示す化合物が更に好ましく、 C_{1-6} アルキル基、フェニル基、基- $(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ [ここで、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、各々 C_{1-6} アルキル基を示し、 n は0又は1の整数を示す。]を示す化合物が特に好ましく、具体的には、tert-ブチル基、フェニル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基又はトリメチルシリルメチル基である化合物が最も好ましい。

【0091】

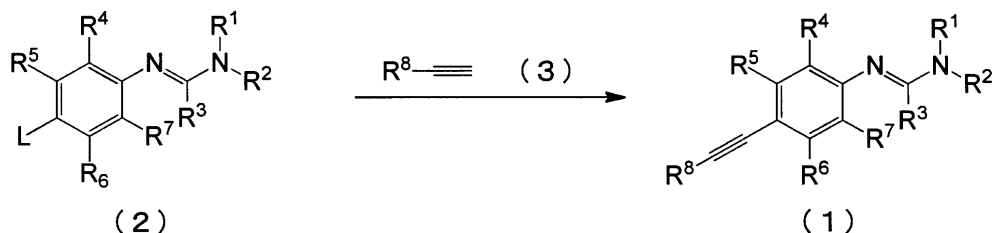
エチニルフェニルアミジン化合物の製造方法

本発明の一般式(1)で表されるエチニルフェニルアミジン化合物は、例えば、下記反応式-1、反応式-2、反応式-3又は反応式-4に示す方法により容易に製造される。

【0092】

【化 1 6】

反応式- 1



【0093】

[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びLは、前記に同じ。]

反応式- 1 に示す方法においては、一般式 (1) で表されるエチニルフェニルアミジン化合物は、一般式 (2) で表されるフェニルアミジン化合物に一般式 (3) で表されるアセチレン化合物をパラジウム触媒及び塩基の存在下で反応させることにより製造される。

【0094】

一般式 (2) の化合物と一般式 (3) の化合物との反応は、必要に応じ、不活性溶媒中で行うことができる。

【0095】

不活性溶媒としては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族もしくは脂環式炭化水素系溶媒、ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル等のエーテル系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアニリド、N, N'-ジメチルイミダゾリノン、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、s-ブタノール、tert-ブタノール、エタンジオール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコール系溶媒及び水を挙げることができる。これらの溶媒は、1種を単独で、又は2種以上混合して使用される。

【0096】

これらの溶媒は、一般式 (2) で表されるフェニルアミジン化合物1重量部に対して、通常1~500重量部程度、好ましくは5~100重量部程度使用される。

【0097】

上記反応で使用されるパラジウム触媒としては、例えば、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウム、ビス(ベンジリデンアセトン)パラジウム、酢酸パラジウム-トリフェニルホスフィン、酢酸パラジウム-トリシクロヘキシルホスフィン、ジクロロパラジウム-1, 1'-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)フェロセン、パラジウム/炭素等を挙げることができる。なお、パラジウム触媒が錯体の場合、予め単離したものを使用してもよいし、反応溶媒中で形成させて使用してもよい。これらのパラジウム触媒の中でも、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、パラジウム/炭素が好ましく使用され、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムが特に好

10

20

30

40

50

ましく使用される。

【0098】

このようなパラジウム触媒は、一般式(2)で表されるフェニルアミジン化合物1モルに対して、通常0.005~0.5モル、好ましくは0.002~0.05モルとなるような量で使用される。

【0099】

上記反応で使用される塩基としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物等の無機塩基、プロピルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、ピロリジン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロウンデセン等のアミン、ピリジン、2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン等のピリジン、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムtert-ブトキシド、ナトリウムtert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド等の有機塩基等を挙げることができる。これらの塩基は、1種単独で又は2種以上混合して使用される。これらの塩基の中でも、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、プロピルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、ピロリジン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロウンデセン等のアミン及びピリジン、2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン等のピリジンが好ましく使用され、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、ジエチルアミン、トリエチルアミン及びジイソプロピルエチルアミンが特に好ましく使用される。

【0100】

このような塩基は、一般式(2)で表されるフェニルアミジン化合物1当量に対して、通常0.1~100当量、好ましくは1~3当量となるような量で使用される。

【0101】

上記反応において、一般式(2)で表されるフェニルアミジン化合物と一般式(3)で表されるアセチレン化合物との使用割合は、広い範囲内から適宜選択することができるが、前者1モルに対して、後者を0.5モル以上使用するのが好ましく、1~3モル使用するのがより好ましい。

【0102】

上記反応系内には、銅触媒を存在させるのが好ましい。使用できる銅触媒としては、例えば、ヨウ化銅、臭化銅、塩化銅、酸化銅、シアン化銅等が挙げられるが、ヨウ化銅が好ましく、その使用量は、一般式(2)で表されるフェニルアミジン化合物1モルに対して、通常0.005~0.5モル、好ましくは0.001~0.1モルとなるような量で使用される。

【0103】

上記反応は、通常-78℃から使用する溶媒の沸点温度までの範囲内、好ましくは0℃~使用する溶媒の沸点温度、より好ましくは10℃~100℃で反応を行われる。また、この反応は、好ましくは、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行われる。

【0104】

該反応の反応時間は、反応温度、基質の使用量等により異なり一概には言えないが、通常0.5~72時間程度で該反応は完結する。

【0105】

10

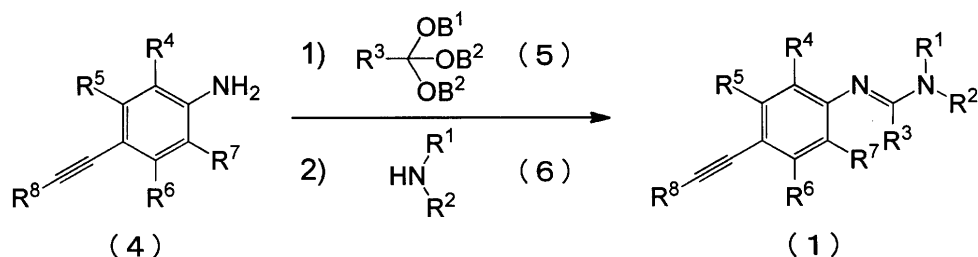
20

30

40

【化 17】

反応式-2



10

【0106】

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 B^1 及び B^2 は、前記に同じ。]

反応式-2に示す方法においては、一般式(1)で表されるエチニルフェニルアミジン化合物は、一般式(4)で表されるエチニルアニリン化合物に一般式(5)で表されるオルトエステル化合物を酸の存在下で反応させ、次いで生成する化合物に一般式(6)で表されるアミン化合物を反応させることにより製造される。

【0107】

上記反応は、必要に応じ、溶媒中で行うことができる。使用する溶媒としては不活性溶媒であれば特に問題なく使用でき、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族もしくは脂環式炭化水素系溶媒、ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル等のエーテル系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアニリド、N,N'-ジメチルイミダゾリノン、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、スルホラン等のスルホン系溶媒、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、エタンジオール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコール系溶媒及び水を挙げることができる。これらの溶媒は、1種を単独で又は2種以上混合して使用される。

20

30

【0108】

これらの溶媒は、一般式(4)で表されるエチニルアニリン化合物1重量部に対して、通常1~500重量部程度、好ましくは5~100重量部程度使用される。

【0109】

一般式(5)で表されるオルトエステル化合物としては、公知のオルトエステル化合物を広く使用することができる。具体的には、例えば、オルトギ酸エチル、オルトギ酸メチル、オルトギ酸プロピル、オルトギ酸イソプロピル、オルトギ酸n-ブチルを挙げることができる。これらの中でもオルトギ酸エチル、オルトギ酸メチル等を好ましく使用することができる。

40

【0110】

一般式(4)で表されるエチニルアニリン化合物と一般式(5)で表されるオルトエステル化合物との反応において使用される酸としては、通常この種の反応に使用される無機酸及び有機酸を使用でき、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、塩酸又は硫酸を好ましく使用することができる。酸の使用量としては、通常、触媒量とすればよい。

【0111】

50

一般式(4)で表されるエチニルアニリン化合物と一般式(5)で表されるオルトエステル化合物との反応は、一般式(4)で表されるエチニルアニリン化合物1モルに対して、一般式(5)で表されるオルトエステル化合物を通常0.8~80モル、好ましくは5~50モル使用し、通常0℃~150℃、好ましくは100℃~120℃で行われる。

【0112】

該反応の反応時間は、反応温度、基質の使用量等により異なり一概には言えないが、通常0.5~72時間程度で該反応は完結する。

【0113】

一般式(4)で表されるエチニルアニリン化合物と一般式(5)で表されるオルトエステル化合物との反応生成物と、一般式(6)で表されるアミン化合物との反応は、当該反応生成物を単離した後に行ってもよいが、通常一般式(4)で表されるエチニルアニリン化合物と一般式(5)で表されるオルトエステル化合物との反応液から反応生成物を単離することなく、そのまま反応液に一般式(6)で表されるアミン化合物を作用させることで行うことができる。

10

【0114】

オルトエステル化合物の使用量としては、一般式(4)で表されるエチニルアニリン化合物1モルに対して、一般式(5)で表されるオルトエステル化合物を通常0.8~80モル、好ましくは5~50モルとすればよい。

【0115】

この反応は、通常0℃~150℃、好ましくは10℃~50℃で行われる。

20

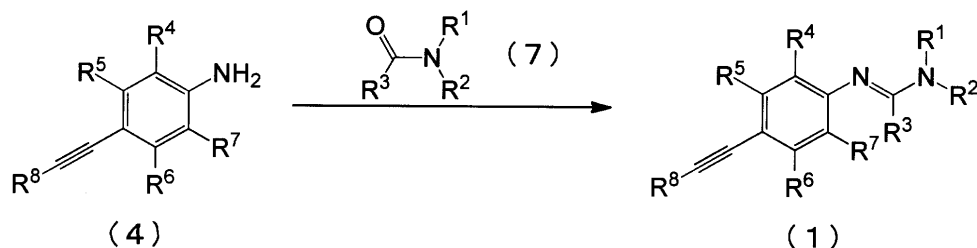
【0116】

該反応の反応時間は、反応温度、基質の使用量等により異なり一概には言えないが、通常0.5~72時間程度で該反応は完結する。

【0117】

【化18】

反応式-3



30

【0118】

[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、前記に同じ。]

反応式-3に示す方法においては、一般式(1)で表されるエチニルフェニルアミン化合物は、一般式(4)で表されるエチニルアニリン化合物に一般式(7)で表されるアミド化合物をハロゲン化剤の存在下で反応させることにより製造される。

【0119】

40

上記反応は、必要に応じ、溶媒中で行うことができる。使用する溶媒としては不活性溶媒であれば特に問題なく使用でき、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族もしくは脂環式炭化水素系溶媒、ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル等のエーテル系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアニリド、N,N'-ジメチルイミダゾリノン、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニ

50

トリル系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、スルホラン等のスルホン系溶媒、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、エタンジオール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコール系溶媒及び水を挙げることができる。これらの溶媒は、1種を単独で又は2種以上混合して使用される。

【0120】

これらの溶媒は、一般式(4)で表されるエチニルアニリン化合物1重量部に対して、通常1～500重量部程度、好ましくは5～100重量部程度使用される。

【0121】

上記反応は、ハロゲン化剤の存在下で行われる。使用できるハロゲン化剤としては、公知のハロゲン化剤を広く使用でき、例えば、五塩化リン、三塩化リン、オキシ塩化リン、塩化チオニル等が挙げられる。

【0122】

ハロゲン化剤の使用量としては、一般式(4)で表されるエチニルアニリン化合物1モルに対して、通常0.8～100モル、好ましくは1～20モルとすればよい。

【0123】

上記反応は、一般式(4)で表されるエチニルアニリン化合物1モルに対して、一般式(7)で表されるアミド化合物を通常0.8～80モル、好ましくは1～10モルを使用し、通常0℃～150℃、好ましくは100℃～120℃で行われる。

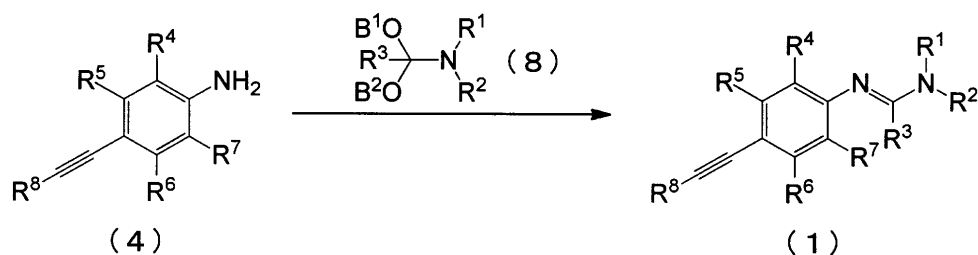
【0124】

該反応の反応時間は、反応温度、基質の使用量等により異なり一概には言えないが、通常0.5～72時間程度で該反応は完結する。

【0125】

【化19】

反応式-4



【0126】

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 B^1 及び B^2 は、前記に同じ。]

反応式-4に示す方法においては、一般式(1)で表されるエチニルフェニルアミジン化合物は、一般式(4)で表されるエチニルアニリン化合物に一般式(8)で表されるアミノアセタール化合物を反応させることにより製造される。

【0127】

上記反応は、必要に応じ、溶媒中で行うことができる。使用する溶媒としては不活性溶媒であれば特に問題なく使用でき、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族もしくは脂環式炭化水素系溶媒、ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチル-*tert*-ブチルエーテル等のエーテル系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系溶媒、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルホルムアニリド、*N*、*N*'-ジメチルイミダゾリノ

ン、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、スルホラン等のスルホン系溶媒、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、エタンジオール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコール系溶媒及び水を挙げることができる。これらの溶媒は、1種を単独で又は2種以上混合して使用される。

【0128】

これらの溶媒は、一般式(4)で表されるエチニルアニリン化合物1重量部に対して、通常1～500重量部程度、好ましくは5～100重量部程度使用される。

10

【0129】

上記反応は、一般式(4)で表されるエチニルアニリン化合物1モルに対して、一般式(8)で表されるアミノアセタール化合物を通常0.8～80モル、好ましくは1～10モルを使用し、通常0℃～150℃、好ましくは20℃～120℃で行われる。

【0130】

該反応の反応時間は、反応温度、基質の使用量等により異なり一概には言えないが、通常0.5～72時間程度で該反応は完結する。

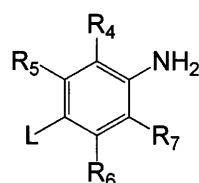
【0131】

上記反応式-1において、出発原料として用いられる一般式(2)で表されるフェニルアミジン化合物は、一般式(4)で表されるエチニルアニリン化合物の代わりに一般式(9)で表わされるアニリン化合物を使用し、反応式-2、反応式-3又は反応式-4で示される各反応と同様の反応を行うことにより容易に製造される。

20

【0132】

【化20】



(9)

30

【0133】

[式中、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びLは、前記に同じ。]

上記反応式-2、反応式-3及び反応式-4において、出発原料として用いられる一般式(4)で表わされるエチニルアニリン化合物は、一般式(2)で表されるフェニルアミジン化合物の代わりに一般式(9)で表わされるアニリン化合物を使用し、反応式-1で示される反応と同様の反応を行うことにより容易に製造される。

【0134】

一般式(4)で表わされるエチニルアニリン化合物は、文献未記載の新規化合物であり、一般式(1)で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物の製造中間体として好適に使用される有用な化合物である。

40

【0135】

一般式(9)で表わされるアニリン化合物は、公知の方法を駆使して容易に製造することができるし、また市販されている公知の化合物である。

【0136】

上記各反応で得られる各々の目的化合物は、通常行われている単離手段、例えば有機溶媒抽出法、クロマトグラフィー法、再結晶法、蒸留法等により、反応混合物から容易に単離され、更に通常の精製手段により精製される。

【0137】

本発明の一般式(1)で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物は、優れた殺菌活性と広い殺菌スペクトラムとを有しており、農園芸上の病害、例えば、イネのいもち病、

50

ごま葉枯病、紋枯れ病、馬鹿苗病；ムギ類のうどんこ病、赤かび病、さび病、雪腐病、裸黒穂病、眼紋病、葉枯病、ふ枯病；カンキツの黒点病、そうか病；リンゴのモニリア病、うどんこ病、斑点落葉病、黒星病；ナシの赤星病、黒星病、黒斑病；モモの灰星病、黒星病、フォモプシス腐敗病；ブドウの黒とう病、晩腐病、うどんこ病、べと病；カキの炭そ病、落葉病；ウリ類の炭そ病、うどんこ病、つる枯病、べと病；トマトの輪紋病、葉かび病、疫病；チャの輪斑病、炭そ病；アブラナ科野菜の黒斑病；パレイショの疫病、夏疫病；イチゴのうどんこ病；種々の作物の灰色かび病、菌核病等の防除に使用することができ、特にムギ類、野菜類の各種うどんこ病に好適に使用することができる。

【0138】

また、本発明の一般式（１）で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物は、フザリウム菌、ピシウム菌、リゾクトニア菌、パーティシリウム菌、プラズモディオホーラ菌等の植物病原菌によって引き起こされる土壌病害の防除にも有効に使用できる。

10

【0139】

更に、本発明の一般式（１）で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物には、優れた揮散効果を有する化合物が存在し、該化合物は、より優れた病害の防除効果を発現する。

【0140】

本発明の一般式（１）で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物は、他の成分を加えずにそのまま殺菌剤として使用してもよいが、通常は液体状、固体状、ガス状等の各種担体と混合し、更に必要に応じて界面活性剤及びその他製剤用補助剤を添加して、油剤、乳剤、水和剤、ドライフロアブル剤、フロアブル剤、水溶剤、粒剤、微粒剤、顆粒剤、粉剤、塗布剤、スプレー用製剤、エアゾール製剤、マイクロカプセル製剤、燻蒸用製剤、燻煙用製剤等の各種製剤形態に製剤化して用いることができる。

20

【0141】

これら製剤において、一般式（１）で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物の含有量は特に限定されず、製剤形態、対象病害や作物の種類、病害の程度、施用場所、施用時期、施用方法、併用する薬剤（殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、除草剤、植物成長製剤、共力剤、土壌改良剤等）、肥料の使用量及び種類等の種々の条件に応じて広い範囲から適宜選択できる。一般式（１）で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物の含有量は、通常殺菌剤全量の０．０１～９５重量％程度、好ましくは０．１～５０重量％程度とすればよい。

30

【0142】

担体としては、この分野で常用されている従来公知のものをいずれも使用できる。

【0143】

これら製剤を調製するに当たって用いられる固体状担体としては、例えば、カオリンクレー、珪藻土、ベントナイト、フバサミクレー、酸性白土等の粘土類、タルク類、セラミック、セライト、石英、硫黄、活性炭、炭酸シリカ、水和シリカ等の無機鉱物、化学肥料（硫安、磷安、硝安、尿素、塩安等）等の微粉末、粒状物等が挙げられる。

【0144】

液状担体としては、例えば、水；メタノール、エタノール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、灯油、軽油等の脂肪族ないし脂環式炭化水素；ベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等の芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル；アセトニトリル、イソブチロニトリル等のニトリル；ジイソプロピルエーテル、ジオキサン等のエーテル；*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン、*N*，*N*'-ジメチルイミダゾリノン等の酸アミド；ジクロロメタン、トリクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素；ジメチルスルホキシド；大豆油、綿実油、オリーブ油、ヤシ油、菜種油、ごま油、トウモロコシ油、ひまし油等の植物油等が挙げられる。

40

【0145】

50

ガス状担体としては、一般に噴射剤として用いられているものであり、例えば、ブタンガス、液化石油ガス、ジメチルエーテル、炭酸ガス等が挙げられる。

【0146】

界面活性剤としては、例えば、非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤等が挙げられる。

【0147】

非イオン界面活性剤をより具体的に示すと、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の糖エステル型非イオン界面活性剤；ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等の脂肪酸エステル型非イオン界面活性剤；ポリオキシエチレンヒマシ油等の植物油型非イオン界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のアルコール型非イオン界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキル（ C_{8-12} ）フェニルエーテル・ホルマリン縮合物等のアルキルフェノール型非イオン界面活性剤；ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー等のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー型非イオン界面活性剤；フェニルフェニルエーテル等の多芳香環型非イオン界面活性剤等が挙げられる。

10

【0148】

陰イオン界面活性剤をより具体的に示すと、例えば、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルスルホサクシネート、アリルスルホネート等のスルホネート型陰イオン界面活性剤；アルキルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルサルフェート等のサルフェート型陰イオン界面活性剤；リグニン亜硫酸塩等が挙げられる。

20

【0149】

製剤用補助剤としては、例えば、固着剤、分散剤、増粘剤、防腐剤、凍結防止剤、安定剤、アジュバント等が挙げられる。

【0150】

固着剤及び分散剤としては、例えば、カゼイン、ゼラチン、多糖類（澱粉、アラビアガム、セルロース誘導体、アルギン酸等）、リグニン誘導体、ベントナイト、糖類、合成水溶性高分子（ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸類等）等が挙げられる。

【0151】

増粘剤としては、例えば、キサンタンガム、カルボキシメチルセルロース等の水溶性高分子化合物、高純度ベントナイト、ホワイトカーボン等が挙げられる。

30

【0152】

防腐剤としては、例えば、安息香酸ナトリウム、パラヒドロキシ安息香酸エステル等が挙げられる。

【0153】

凍結防止剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール等が挙げられる。

【0154】

安定剤としては、例えば、PAP（酸性リン酸イソプロピル）、BHT（2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール）、BHA（2-tert-ブチル-4-メトキシフェノールと3-tert-ブチル-4-メトキシフェノールとの混合物）、植物油、鉱物油、界面活性剤、脂肪酸又はそのエステル等が挙げられる。

40

【0155】

アジュバントとしては、例えば、大豆油、コーン油等の植物油、マシン油、グリセリン、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0156】

これら製剤は、有機又は無機染料を用いて着色してもよい。

【0157】

また、本発明化合物は、他の殺虫剤、殺線虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、抗ウイルス剤、誘引剤、除草剤、植物成長調節剤、共力剤（例えばピペロニルブトキシド等）、土壌改良剤

50

等と予め混合して製剤化してもよく、或いは一層優れた効果を得ることを目的として本発明の殺菌剤と上記各剤とを、使用の際に併用してもよい。

【0158】

本発明化合物を農園芸用殺菌剤として用いる場合、その施用量は特に制限されず、有効成分量、製剤形態、対象病害や作物の種類、病害の程度、施用場所、施用時期、施用方法、併用する薬剤（殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、除草剤、植物成長調節剤、共力剤、土壌改良剤等）、肥料の使用量及び種類等の種々の条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、通常100m²当たり0.001g～100g程度である。また、乳剤、水和剤、フロアブル剤等を水で希釈して用いる場合は、その施用濃度は、通常0.1～1000ppm程度、好ましくは1～500ppm程度である。粒剤、粉剤等は何ら希釈することなく製剤のままで施用される。

10

【発明の効果】

【0159】

本発明の一般式（1）で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物は、優れた殺菌活性と広い殺菌スペクトラムとを有しており、農園芸上の病害に対して優れた防除効果を有している。従って、本発明の一般式（1）で表されるエチニルフェニルアミジン化合物は、殺菌剤、特に農園芸用殺菌剤として好適に使用され得る。

【発明を実施するための形態】

【0160】

以下に、参考例、製造例、製剤例及び試験例を挙げて、本発明を一層明らかにするが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

【0161】

参考例1

N, N-ジメチル-N'-（4-ヨード-2-メチルフェニル）ホルムアミジン（化合物2-1）の製造

4-ヨード-2-メチルアニリン10.0gにオルトギ酸メチル105g及びp-トルエンスルホン酸一水和物0.8gを加え、12時間加熱還流した。反応溶液を減圧濃縮した残渣をジクロロメタン50mlに溶解し、これに50%ジメチルアミン水溶液7.70gを加え、25℃で15時間攪拌した。反応溶液を減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（n-ヘキサン：酢酸エチル＝4：1）で精製し、N, N-ジメチル-N'-（4-ヨード-2-メチルフェニル）ホルムアミジン（化合物2-1）6.80gを得た。

30

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): 2.21 (s, 3H), 3.00 (s, 6H), 6.48 (d, 1H), 7.34-7.37 (m, 2H), 7.43 (s, 1H)

【0162】

参考例2

N-エチル-N-メチル-N'-（4-ヨード-2-メチルフェニル）ホルムアミジン（化合物2-2）の製造

4-ヨード-2-メチルアニリン2.30gにオルトギ酸メチル24.1g及びp-トルエンスルホン酸一水和物0.19gを加え、12時間加熱還流した。反応溶液を減圧濃縮し、得られた残渣をジクロロメタン20mlに溶解し、これにN-エチル-N-メチルアミン1.17gを加え、25℃で15時間攪拌した。反応溶液を減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（n-ヘキサン：酢酸エチル＝4：1）で精製し、N-エチル-N-メチル-N'-（4-ヨード-2-メチルフェニル）ホルムアミジン（化合物2-2）1.80gを得た。

40

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): 1.20 (t, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.98 (s, 3H), 3.30 (brs, 2H), 6.48 (d, 1H), 7.35-7.37 (m, 2H), 7.43 (s, 1H)

【0163】

製造例1

4-（2-フェニル-1-エチニル）アニリン（化合物4-1）の製造

50

4-ヨードアニリン 1.0 g に、ジメチルホルムアミド 10 ml、トリエチルアミン 10 ml、フェニルアセチレン 0.93 g、塩化パラジウムジトリフェニルホスフィン錯体 0.32 g 及びヨウ化銅 0.09 g を加え、50℃で12時間攪拌した。反応終了後、反応溶液に水を加え、酢酸エチルで3回抽出した。有機層を合わせ、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（n-ヘキサン：酢酸エチル＝3：1）で精製し、4-（2-フェニル-1-エチニル）アニリン（化合物4-1）0.50 g を得た。

【0164】

製造例2

2, 5-ジメチル-4-（3, 3-ジメチル-1-ブチニル）アニリン（化合物4-25）の製造 10

2, 5-ジメチル-4-ヨードアニリン 0.5 g に、テトラヒドロフラン 5 ml、トリエチルアミン 5 ml、tert-ブチルアセチレン 216 mg、塩化パラジウムジトリフェニルホスフィン錯体 71 mg 及びヨウ化銅 19 mg を加え、50℃で15時間攪拌した。反応終了後、反応溶液に水を加え、酢酸エチルで3回抽出した。有機層を合わせ、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（n-ヘキサン：酢酸エチル＝10：1）で精製し、2, 5-ジメチル-4-（3, 3-ジメチル-1-ブチニル）アニリン（化合物4-25）0.31 g を得た。

【0165】

製造例3

2, 5-ジメチル-4-（2-トリメチルシリル-1-エチニル）アニリン（化合物4-27）の製造 20

2, 5-ジメチル-4-ヨードアニリン 14.7 g に、テトラヒドロフラン 100 ml、トリエチルアミン 100 ml、トリメチルシリルアセチレン 7.6 g、塩化パラジウムジトリフェニルホスフィン錯体 1.25 g 及びヨウ化銅 0.34 g を加え、50℃で15時間攪拌した。反応終了後、反応溶液に水を加え、酢酸エチルで3回抽出した。有機層を合わせ、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（n-ヘキサン：酢酸エチル＝5：1）で精製し、2, 5-ジメチル-4-（2-トリメチルシリル-1-エチニル）アニリン（化合物4-27）9.8 g を得た。

【0166】

製造例4

N, N-ジメチル-N'-[2-メチル-4-（2-トリメチルシリル-1-エチニル）フェニル]ホルムアミジン（化合物49）の製造 30

参考例1で製造したN, N-ジメチル-N'-（4-ヨード-2-メチルフェニル）ホルムアミジン（化合物2-1）0.50 g に、ジメチルホルムアミド 10 ml、トリエチルアミン 10 ml、トリメチルシリルアセチレン 0.33 g、塩化パラジウムジトリフェニルホスフィン錯体 0.11 g 及びヨウ化銅 0.03 g を加え、80℃で12時間攪拌した。反応終了後、反応溶液に水を加え、酢酸エチルで3回抽出した。有機層を合わせ、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（n-ヘキサン：酢酸エチル＝3：1）で精製し、N, N-ジメチル-N'-[2-メチル-4-（2-トリメチルシリル-1-エチニル）フェニル]ホルムアミジン（化合物49）0.20 g を得た。

【0167】

製造例5

N-エチル-N-メチル-N'-[2-メチル-4-（3, 3-ジメチル-1-ブチニル）フェニル]ホルムアミジン（化合物66）の製造 40

参考例2で製造したN-エチル-N-メチル-N'-（4-ヨード-2-メチルフェニル）ホルムアミジン（化合物2-2）0.50 g に、ジメチルホルムアミド 10 ml、ト 50

リエチルアミン10ml、tert-ブチルアセチレン0.27g、塩化パラジウムジトリフェニルホスフィン錯体0.11g及びヨウ化銅0.03gを加え、80℃で12時間攪拌した。反応終了後、反応溶液に水を加え、酢酸エチルで3回抽出した。有機層を合わせ、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（n-ヘキサン：酢酸エチル＝3：1）で精製し、N-エチル-N-メチル-N'-[2-メチル-4-(3,3-ジメチル-1-ブチニル)フェニル]ホルムアミジン（化合物66）0.10gを得た。

【0168】

製造例6

N, N-ジメチル-N'-[(4-(フェニル-1-エチニル)フェニル)ホルムアミジン（化合物5）の製造

10

製造例1で製造した4-(2-フェニル-1-エチニル)アニリン（化合物4-1）0.50gに、オルトギ酸メチル6.32g及びp-トルエンスルホン酸一水和物0.05gを加え、12時間加熱還流した。反応溶液を減圧濃縮し、残渣をジクロロメタン200mlに溶解し、これに50%ジメチルアミン水溶液0.47gを加え、25℃で16時間攪拌した。反応溶液を減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（n-ヘキサン：酢酸エチル＝2：1）で精製し、N, N-ジメチル-N'-[(4-(フェニル-1-エチニル)フェニル)ホルムアミジン（化合物5）0.06gを得た。

【0169】

製造例7

20

N, N-ジメチル-N'-[2,5-ジメチル-4-(3,3-ジメチル-1-ブチニル)フェニル]ホルムアミジン（化合物52）の製造

ジクロロメタン5ml及びN, N-ジメチルホルムアミド145mgの混合物に、25℃でオキシ塩化リン182mgを加えた。25℃で1時間攪拌した後、これに製造例2で製造した2,5-ジメチル-4-(3,3-ジメチル-1-ブチニル)アニリン（化合物4-25）200mgの塩化メチレン溶液1mlを滴下した。この混合物を25℃で2.5時間攪拌した後、反応溶液を氷水に注いだ。1N水酸化カリウム水溶液でpHを11に調整し、ジクロロメタンで3回抽出した。有機層を合わせ、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（n-ヘキサン：酢酸エチル＝3：1）で精製し、N, N-ジメチル-N'-[2,5-ジメチル-4-(3,3-ジメチル-1-ブチニル)フェニル]ホルムアミジン（化合物52）30mgを得た。

30

【0170】

製造例8

N, N-ジメチル-N'-[2,5-ジメチル-4-(2-トリメチルシリル-1-エチニル)フェニル]ホルムアミジン（化合物59）の製造

製造例3で製造した2,5-ジメチル-4-(2-トリメチルシリル-1-エチニル)アニリン（化合物4-27）1.09gにN, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール5.97g及びトルエン10mlを加え、110℃で9時間攪拌した。反応溶液を減圧濃縮し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（n-ヘキサン：酢酸エチル＝5：1）で精製し、N, N-ジメチル-N'-[2,5-ジメチル-4-(2-トリメチルシリル-1-エチニル)フェニル]ホルムアミジン（化合物59）0.56gを得た。

40

【0171】

製造例9

N-エチル-N-メチル-N'-[2,5-ジメチル-4-(2-トリメチルシリル-1-エチニル)フェニル]ホルムアミジン（化合物123）の製造

製造例3で製造した2,5-ジメチル-4-(2-トリメチルシリル-1-エチニル)アニリン（化合物4-27）20.0gに、オルトギ酸メチル97.6g及びp-トルエンスルホン酸一水和物1.58gを加え、12時間加熱還流した。反応溶液を減圧濃縮し、得られた残渣をジクロロメタン100mlに溶解し、これにN-エチル-N-メチルアミン

50

4. 98 gを加え、25℃で12時間攪拌した。反応溶液を減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（トルエン：アセトニトリル：トリエチルアミン＝50：1：0.1）で精製し、N-エチル-N-メチル-N'-[2,5-ジメチル-4-(2-トリメチルシリル-1-エチニル)フェニル]ホルムアミジン（化合物123）14.5 gを得た。

【0172】

製造例10

N-エチル-N-メチル-N'-[2,5-ジメチル-4-(2-トリメチルシリル-1-エチニル)フェニル]ホルムアミジン塩酸塩（化合物162）の製造

製造例9で製造したN-エチル-N-メチル-N'-[2,5-ジメチル-4-(2-トリメチルシリル-1-エチニル)フェニル]ホルムアミジン（化合物123）400 mgをジエチルエーテル5 mlに溶解し、氷浴下で塩酸-エーテル溶液700 mgを加え、25℃で30分間攪拌した。反応溶液を減圧濃縮し、得られた残渣結晶をジエチルエーテル溶液で洗浄し、N-エチル-N-メチル-N'-[2,5-ジメチル-4-(2-トリメチルシリル-1-エチニル)フェニル]ホルムアミジン塩酸塩（化合物162）412 mgを得た。

【0173】

製造例11

N-エチル-N-メチル-N'-[2,5-ジメチル-4-(2-トリメチルシリル-1-エチニル)フェニル]ホルムアミジン（+）-カンファースルホン酸塩（化合物174）の製造

製造例9で製造したN-エチル-N-メチル-N'-[2,5-ジメチル-4-(2-トリメチルシリル-1-エチニル)フェニル]ホルムアミジン（化合物123）をヘキサン10 mlに溶解し、（+）-カンファースルホン酸405 mgを加え、25℃で30分間攪拌した。反応溶液を氷浴へ移し、30分間攪拌した。反応溶液を減圧濃縮し、得られた残渣結晶をジエチルエーテル溶液で洗浄し、N-エチル-N-メチル-N'-[2,5-ジメチル-4-(2-トリメチルシリル-1-エチニル)フェニル]ホルムアミジン（+）カンファースルホン酸塩（化合物174）710 mgを得た。

【0174】

上記製造例1～3に示した方法に準じて製造した一般式（4）で表されるエチニルアニン化合物及びそれら化合物の¹H-NMRデータを表1～表4に示し、製造例4～11に示した方法に準じて製造した一般式（1）で表わされるエチニルフェニルアミジン化合物及び各化合物の物理学的性質を表5～表25に示す。

【0175】

これらの表において、使用する各略号とその説明を以下に示す。

Me：メチル基、Et：エチル基、n-Pr：n-プロピル基、i-Pr：イソプロピル基、c-Pr：シクロプロピル基、n-Bu：n-ブチル基、i-Bu：イソブチル基、t-Bu：tert-ブチル基、n-Pen：n-ペンチル基、n-Hex：n-ヘキシル基、c-Hex：シクロヘキシル基、Ph：フェニル基、Ts：p-トルエンスルホン基。

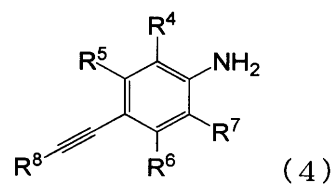
【0176】

また、置換フェニル基は、例えば、3-トリフルオロメチルフェニル基はPh-3-CF₃、4-メトキシ-2-メチルフェニル基はPh-2-Me-4-OMe、2,4,5-トリメチルフェニル基はPh-2,4,5-Me₃のように表示するものとし、その他の置換基の場合もこれに準ずる。

尚、¹H-NMRスペクトルは、テトラメチルシラン（TMS）を基準物質として測定した。

【0177】

【表 1】



化合物番号	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
4-1	H	H	H	H	Ph
4-2	F	H	H	H	H
4-3	Cl	H	H	H	Ph
4-4	H	Cl	H	H	Ph
4-5	Cl	H	Cl	H	H
4-6	Cl	H	Cl	H	t-Bu
4-7	Cl	H	Cl	H	Ph
4-8	Cl	H	Cl	H	SiMe ₃
4-9	Cl	H	Cl	H	SiEt ₃
4-10	Cl	H	Cl	H	CH ₂ SiMe ₃
4-11	Cl	H	Me	H	t-Bu
4-12	Cl	H	Me	H	Ph
4-13	Cl	H	Me	H	SiMe ₃
4-14	Cl	H	Me	H	SiEt ₃
4-15	Cl	H	Me	H	CH ₂ SiMe ₃
4-16	Me	H	H	H	Ph
4-17	Me	H	H	H	SiEt ₃
4-18	Me	H	Cl	H	H
4-19	Me	H	Cl	H	t-Bu
4-20	Me	H	Cl	H	Ph
4-21	Me	H	Cl	H	SiMe ₃
4-22	Me	H	Cl	H	SiEt ₃
4-23	Me	H	Cl	H	CH ₂ SiMe ₃
4-24	Me	H	Me	H	H
4-25	Me	H	Me	H	t-Bu
4-26	Me	H	Me	H	Ph
4-27	Me	H	Me	H	SiMe ₃
4-28	Me	H	Me	H	CH ₂ SiMe ₃
4-29	Me	H	Me	H	SiEt ₃
4-30	Me	H	H	Me	Ph
4-31	Me	H	Me	Me	C(Me) ₂ OH

【0178】

【表 2】

化合物番号	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
4-32	Me	H	F	H	H
4-33	Me	H	F	H	t-Bu
4-34	Me	H	F	H	Ph
4-35	Me	H	F	H	CH ₂ SiMe ₃
4-36	Me	H	F	H	SiMe ₃
4-37	Me	H	F	H	SiEt ₃
4-38	Me	H	Me	H	C(Me) ₂ OH
4-39	Me	H	Me	H	Si(Me) ₂ (t-Bu)

【 0 1 7 9 】

【表 3】

化合物番号	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , δ (ppm))
4-1	3.74(brs, 2H), 6.56(d, 2H), 7.18-7.28(m, 5H), 7.40-7.43(m, 2H)
4-2	3.89(brs, 2H), 6.72(t, 1H), 7.12-7.18(m, 2H), 7.30-7.36(m, 3H), 7.48-7.50(m, 2H)
4-3	4.21(s, 2H), 6.69(d, 1H), 7.22-7.25(m, 1H), 7.29-7.35(m, 3H), 7.44-7.50(m, 3H)
4-4	3.88(brs, 2H), 6.52(d, 1H), 6.73(s, 1H), 7.28-7.36(m, 4H), 7.51-7.54(m, 2H)
4-5	3.24 (s, 1H), 4.29 (brs, 2H), 6.78 (s, 1H), 7.41 (s, 1H)
4-6	1.31 (s, 9H), 4.15 (brs, 2H), 6.75 (s, 1H), 7.30 (s, 1H)
4-7	4.27 (brs, 2H), 6.81 (s, 1H), 7.31-7.36 (m, 3H), 7.45 (s, 1H), 7.51-7.53 (m, 2H)
4-8	0.25 (s, 9H), 4.25 (brs, 2H), 6.76 (s, 1H), 7.39 (s, 1H)
4-9	0.67 (q, 6H), 1.05 (t, 9H), 4.24 (brs, 2H), 6.76 (s, 1H), 7.39 (s, 1H)
4-10	0.16 (s, 9H), 1.72 (s, 2H), 4.13 (brs, 2H), 6.75 (s, 1H), 7.28 (s, 1H)
4-11	1.30 (s, 9H), 2.28 (s, 3H), 4.01 (s, 2H), 6.57 (s, 1H), 7.25 (s, 1H).
4-12	2.40 (s, 3H), 4.13 (brs, 2H), 6.62 (s, 1H), 7.29-7.55 (m, 6H).
4-13	0.23 (s, 9H), 2.31 (s, 3H), 4.11 (brs, 2H), 6.56 (s, 1H), 7.32 (s, 1H).
4-14	0.66 (q, 6H), 1.38 (t, 9H), 2.33 (s, 3H), 4.10 (s, 2H), 6.57 (s, 1H), 7.34 (s, 1H).
4-15	0.15 (s, 9H), 1.71 (s, 2H), 2.29 (s, 3H), 4.00 (brs, 2H), 6.56 (s, 1H), 7.23 (s, 1H).
4-16	2.15(s, 3H), 3.77(brs, 2H), 6.62(d, 1H), 7.22-7.34(m, 5H), 7.48-7.50(m, 2H)
4-17	0.64 (q, 6H), 1.03 (t, 9H), 2.10 (s, 3H), 3.72 (brs, 2H), 6.54 (d, 1H), 7.16 (d, 1H), 7.19 (s, 1H)
4-18	2.09 (s, 3H), 3.21 (s, 1H), 3.18 (brs, 2H), 6.67 (s, 1H), 7.20 (s, 1H)
4-19	1.32 (s, 9H), 2.07 (s, 3H), 3.69 (brs, 2H), 6.66 (s, 1H), 7.10 (s, 1H)
4-20	2.12 (s, 3H), 3.81 (brs, 2H), 6.71 (s, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.29-7.35 (m, 3H), 7.51-7.53 (m, 2H)
4-21	0.24 (s, 9H), 2.07 (s, 3H), 3.78 (brs, 2H), 6.65 (s, 1H), 7.18 (s, 1H)
4-22	0.66 (q, 6H), 1.05 (t, 9H), 2.08 (s, 3H), 3.78 (brs, 2H), 6.66 (s, 1H), 7.18(s, 1H)
4-23	0.16 (s, 9H), 1.72 (s, 2H), 2.07 (s, 3H), 3.68 (brs, 2H), 6.65 (s, 1H), 7.09 (s, 1H)
4-24	2.10 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 3.13 (s, 1H), 3.69 (brs, 2H), 6.49 (s, 1H), 7.16 (s, 1H)
4-25	1.30 (s, 9H), 2.07 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 3.58 (brs, 2H), 6.47 (s, 1H), 7.05 (s, 1H)
4-26	2.12(s, 3H), 2.41(s, 3H), 3.71(brs, 2H), 6.53(s, 1H), 7.28-7.34(m, 3H), 7.48-7.50(m, 2H)
4-27	0.23(s, 9H), 2.08(s, 3H), 2.32(s, 3H), 3.67(s, 2H), 6.47(s, 1H), 7.14(s, 1H)
4-28	0.15 (s, 9H), 1.71 (s, 2H), 2.08 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 3.58 (brs, 2H), 6.48 (s, 1H), 7.05 (s, 1H)
4-29	0.65 (q, 6H), 1.04 (t, 9H), 2.08 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 3.66 (brs, 2H), 6.47 (s, 1H), 7.14 (s, 1H)
4-30	2.17(s, 6H), 3.74(brs, 2H), 7.16(s, 2H), 7.29-7.34(m, 3H), 7.49(d, 2H)
4-31	1.61(s, 6H), 2.09(s, 3H), 2.30(s, 3H), 3.66(s, 2H), 6.49(s, 1H), 7.09(s, 1H)

【0180】

10

20

30

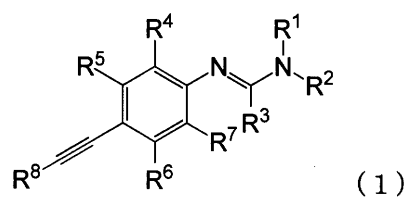
40

【表 4】

化合物番号	^1H -NMR (CDCl_3/TMS , δ (ppm))
4-32	2.08 (s, 3H), 3.16 (s, 1H), 3.86 (brs, 2H), 6.49 (d, 1H), 7.13 (d, 1H)
4-33	1.31 (s, 9H), 2.06 (s, 3H), 3.74 (brs, 2H), 6.34 (d, 1H), 7.04 (d, 1H)
4-34	2.11 (s, 3H), 3.86 (brs, 2H), 6.40 (d, 2H), 7.18 (d, 2H), 7.26-7.37 (m, 3H), 7.49-7.58 (m, 2H)
4-35	0.16 (s, 9H), 1.71 (s, 2H), 2.07 (s, 3H), 3.73 (brs, 2H), 6.34 (d, 1H), 7.02 (d, 1H)
4-36	0.23 (s, 9H), 3.15 (s, 3H), 3.83 (brs, 2H), 6.32 (d, 1H), 7.10 (d, 1H)
4-37	0.65 (q, 6H), 1.04 (t, 9H), 2.07 (s, 3H), 3.82 (brs, 2H), 6.33 (d, 1H), 7.11 (d, 1H)
4-38	1.62 (s, 6H), 2.09 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 3.66 (s, 2H), 6.49 (s, 1H), 7.09 (s, 1H)
4-39	0.16 (s, 6H), 0.98 (s, 9H), 2.08 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 3.67 (brs, 2H), 6.47 (s, 1H), 7.14 (s, 1H)

【0 1 8 1】

【表 5】



化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
1	Me	H	H	Me	H	H	H	Ph
2	Et	H	H	Me	H	H	H	Ph
3	Me	H	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
4	Et	H	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
5	Me	Me	H	H	H	H	H	Ph
6	Me	Me	H	F	H	H	H	H
7	Me	Me	H	F	H	H	H	Ph
8	Me	Me	H	F	H	H	H	Ph-4-t-Bu
9	Me	Me	H	F	H	H	H	SiMe ₃
10	Me	Me	H	Cl	H	H	H	Ph
11	Me	Me	H	Cl	H	H	H	SiMe ₃
12	Me	Me	H	H	Cl	H	H	Ph
13	Me	Me	H	H	Cl	H	H	SiMe ₃
14	Me	Me	H	F	H	F	H	Ph
15	Me	Me	H	Cl	H	Cl	H	Ph
16	Me	Me	H	Cl	H	Cl	H	Ph-3-CF ₃
17	Me	Me	H	Cl	H	Me	H	Ph
18	Me	Me	H	Me	H	H	H	H
19	Me	Me	H	Me	H	H	H	n-Pr
20	Me	Me	H	Me	H	H	H	i-Pr

【 0 1 8 2 】

【表 6】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
21	Me	Me	H	Me	H	H	H	c-Pr
22	Me	Me	H	Me	H	H	H	n-Bu
23	Me	Me	H	Me	H	H	H	t-Bu
24	Me	Me	H	Me	H	H	H	n-Pen
25	Me	Me	H	Me	H	H	H	c-Hex
26	Me	Me	H	Me	H	H	H	CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃
27	Me	Me	H	Me	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN
28	Me	Me	H	Me	H	H	H	CH ₂ OMe
29	Me	Me	H	Me	H	H	H	CH ₂ Ph
30	Me	Me	H	Me	H	H	H	CH ₂ CH ₂ Ph
31	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph
32	Me	Me	SCH ₃	Me	H	H	H	Ph
33	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-2-F
34	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-2-Cl
35	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-2-Br
36	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-3-F
37	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-3-Cl
38	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-4-F
39	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-4-Cl
40	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-3,5-F ₂

【 0 1 8 3 】

【表 7】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
41	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-2-Me
42	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-2-OMe
43	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-3-OMe
44	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-4-OMe
45	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-2-CF ₃
46	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-3-CF ₃
47	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-2-Me-4-OMe
48	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-2,4,5-Me ₃
49	Me	Me	H	Me	H	H	H	SiMe ₃
50	Me	Me	H	Me	H	H	H	
51	Me	Me	H	Me	H	H	H	
52	Me	Me	H	Me	H	Me	H	t-Bu
53	Me	Me	H	Me	H	Me	H	CH ₂ OMe
54	Me	Me	H	Me	H	Me	H	CH ₂ OPh
55	Me	Me	H	Me	H	Me	H	Ph
56	Me	Me	H	Me	H	Me	H	Ph-4-t-Bu
57	Me	Me	H	Me	H	Me	H	Ph-3-CF ₃
58	Me	Me	H	Me	H	Me	H	Ph-4-CF ₃
59	Me	Me	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
60	Me	Et	H	F	H	H	H	t-Bu

【 0 1 8 4 】

【表 8】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
61	Me	Et	H	F	H	H	H	Ph
62	Me	Et	H	F	H	H	H	SiMe ₃
63	Me	Et	H	Cl	H	H	H	t-Bu
64	Me	Et	H	Cl	H	H	H	Ph
65	Me	Et	H	Cl	H	H	H	SiMe ₃
66	Me	Et	H	Me	H	H	H	t-Bu
67	Me	Et	H	Me	H	H	H	Ph
68	Me	Et	H	Me	H	H	H	SiMe ₃
69	Me	Et	H	Me	H	H	H	SiEt ₃
70	Me	Et	H	Me	H	H	H	CH ₂ SiMe ₃
71	Me	Et	H	CF ₃	H	H	H	t-Bu
72	Me	Et	H	CF ₃	H	H	H	Ph
73	Me	Et	H	OCF ₃	H	H	H	t-Bu
74	Me	Et	H	OCF ₃	H	H	H	Ph
75	Me	Et	H	OCF ₃	H	H	H	SiMe ₃
76	Me	Et	H	H	Cl	H	H	Ph
77	Me	Et	H	H	Cl	H	H	SiMe ₃
78	Me	Et	H	F	H	F	H	t-Bu
79	Me	Et	H	F	H	F	H	Ph
80	Me	Et	H	F	H	F	H	SiMe ₃

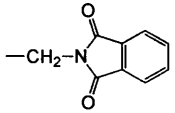
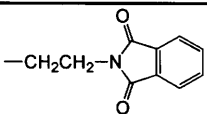
【0185】

【表 9】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
81	Me	Et	H	Cl	H	Cl	H	t-Bu
82	Me	Et	H	Cl	H	Cl	H	Ph
83	Me	Et	H	Cl	H	Cl	H	SiMe ₃
84	Me	Et	H	Cl	H	Me	H	H
85	Me	Et	H	Cl	H	Me	H	t-Bu
86	Me	Et	H	Cl	H	Me	H	SiMe ₃
87	Me	Et	H	Cl	H	Me	H	Ph
88	Me	Et	H	Cl	H	Me	H	CH ₂ SiMe ₃
89	Me	Et	H	Cl	H	Me	H	SiEt ₃
90	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	H
91	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	t-Bu
92	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	Ph
93	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	SiMe ₃
94	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	CH ₂ SiMe ₃
95	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	SiEt ₃
96	Me	Et	H	Me	H	Me	H	H
97	Me	Et	H	Me	H	Me	H	n-Pr
98	Me	Et	H	Me	H	Me	H	t-Bu
99	Me	Et	H	Me	H	Me	H	c-Hex
100	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃

【 0 1 8 6 】

【表 10】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
101	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ (CH ₂) ₇ CH ₃
102	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ (CH ₂) ₁₀ CH ₃
103	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ (CH ₂) ₁₄ CH ₃
104	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN
105	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ OMe
106	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ Ph
107	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ CH ₂ Ph
108	Me	Et	H	Me	H	Me	H	
109	Me	Et	H	Me	H	Me	H	
110	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph
111	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-2-Cl
112	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-3-Cl
113	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-4-Cl
114	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-4-Me
115	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-4-n-Pr
116	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-4-n-Bu
117	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-4-t-Bu
118	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-2-CF ₃
119	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-3-CF ₃
120	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-4-CF ₃

【 0 1 8 7 】

10

20

30

40

【表 1 1】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
121	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-4-OMe
122	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-4-OPh
123	Me	Et	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
124	Me	Et	H	Me	H	Me	H	SiEt ₃
125	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Si(i-Pr) ₃
126	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Si(Me) ₂ (t-Bu)
127	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ SiMe ₃
128	Me	Et	H	Me	H	Me	H	
129	Me	Et	H	F	H	H	F	t-Bu
130	Me	Et	H	F	H	H	F	Ph
131	Me	Et	H	F	H	H	F	SiMe ₃
132	Me	i-Pr	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
133	Me	n-Bu	H	Me	H	H	H	Ph
134	Me	n-Bu	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
135	Me	i-Bu	H	Me	H	H	H	Ph
136	Me	n-Hex	H	Me	H	H	H	Ph
137	Me	c-Hex	H	Me	H	H	H	CH ₂ OMe
138	Me	c-Hex	H	Me	H	H	H	Ph
139	Me	c-Hex	H	Me	H	H	H	SiMe ₃
140	Et	Et	H	Me	H	H	H	Ph

【 0 1 8 8 】

【表 1 2】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
141	Et	Et	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
142	Et	n-Pr	H	Me	H	H	H	Ph
143	Et	n-Bu	H	Me	H	H	H	Ph
144	Et	n-Hex	H	Me	H	H	H	Ph
145	-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -		H	Me	H	Me	H	C(Me) ₂ OH
146	-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -		H	Me	H	H	H	Ph
147	-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -		H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
148	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -		H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
149	Me	Et	H	Cl	H	Cl	H	H
150	Me	Et	H	Cl	H	Cl	H	SiEt ₃
151	Me	Et	H	Cl	H	Cl	H	CH ₂ SiMe ₃
152	Me	Et	H	CF ₃	H	H	H	SiMe ₃
153	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ -		H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
154	Me	Et	H	Me	H	F	H	H
155	Me	Et	H	Me	H	F	H	t-Bu
156	Me	Et	H	Me	H	F	H	Ph
157	Me	Et	H	Me	H	F	H	CH ₂ SiMe ₃
158	Me	Et	H	Me	H	F	H	SiMe ₃
159	Me	Et	H	Me	H	F	H	SiEt ₃
160	Me	Et	H	Me	H	Me	H	C(Me) ₂ OH

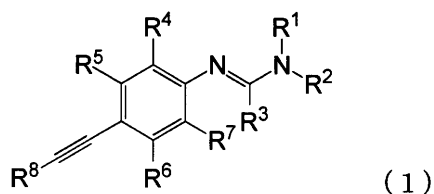
【 0 1 8 9 】

【表 1 3】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	形態
161	Me	Et	H	Me	H	Me	H	C(Me) ₂ OSiMe ₃	
162	Me	Et	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃	塩酸塩
163	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Si(Me) ₂ (t-Bu)	塩酸塩
164	Me	Me	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃	塩酸塩
165	Me	Me	H	Me	H	Me	H	Si(Me) ₂ (t-Bu)	塩酸塩
166	Me	Me	H	Me	H	Cl	H	Ph	
167	-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -		H	Me	H	Cl	H	Ph-2-Cl	
168	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	Ph-2-Cl	
169	Me	Me	H	Me	H	Cl	H	Ph-2-Cl	
170	Me	Et	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃	パラトルエン スルホン酸塩
171	Me	i-Pr	H	Me	H	Me	H	Si(Me) ₂ (t-Bu)	
172	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	t-Bu	塩酸塩
173	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	t-Bu	(±)-カンファ スルホン酸塩
174	Me	Et	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃	(+)-カンファ スルホン酸塩
175	Me	Et	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃	(-)-カンファ スルホン酸塩
176	Me	Et	H	Me	H	F	H	SiMe ₃	塩酸塩
177	Me	Et	H	Me	H	F	H	Ph	塩酸塩
178	Me	Et	H	Cl	H	Cl	H	SiEt ₃	塩酸塩
179	-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -		H	Me	H	Me	H	SiMe ₃	塩酸塩
180	Me	Me	H	Me	H	Cl	H	Ph-2-Cl	

【 0 1 9 0 】

【表 1 4】



化合物 番号	性状	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
1	solid	2.27(s, 3H), 3.01(s, 3H), 4.60(brs, 1H), 6.73(d, 1H), 7.22-7.35(m, 5H), 7.48-7.56(m, 3H)
2	oil	1.21(t, 3H), 2.27(s, 3H), 3.01(s, 3H), 3.27-3.33(m, 2H), 6.72(d, 1H), 7.26-7.35(m, 5H), 7.49-7.51(m, 3H)
3	solid	0.23 (s, 9H), 2.18 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.99 (s, 3H), 6.57 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.51 (brs, 1H)
4	solid	0.24 (s, 9H), 1.25 (t, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 3.41 (br, 2H), 4.86 (br, 1H), 6.58 (s, 1H), 7.23 (s, 1H), 7.47 (brs, 1H)
5	solid	3.03(s, 6H), 6.93(d, 1H), 7.29-7.35(m, 3H), 7.43(d, 2H), 7.49-7.52(m, 2H), 7.54(s, 1H)
6	oil	3.02(s, 1H), 3.03(s, 6H), 6.84-6.88(m, 1H), 7.14-7.17(m, 2H), 7.58(s, 1H)
7	solid	3.06(s, 6H), 6.90(t, 1H), 7.19-7.23(m, 2H), 7.31-7.35(m, 3H), 7.49-7.51(m, 2H), 7.63(s, 1H)
8	solid	1.32(s, 9H), 3.06(s, 6H), 6.90(t, 1H), 7.18-7.22(m, 2H), 7.35(d, 2H), 7.43(d, 2H), 7.63(s, 1H)
9	solid	3.06(s, 6H), 6.85(t, 1H), 7.14-7.18(m, 2H), 7.62(s, 1H)
10	oil	3.07(d, 6H), 6.83(d, 1H), 7.30-7.34(m, 4H), 7.49-7.55(m, 4H)
11	oil	0.25(s, 9H), 3.07(d, 1H), 6.79(d, 1H), 7.24-7.27(m, 1H), 7.48(d, 1H), 7.50(s, 1H)
12	solid	3.05(s, 6H), 6.85(d, 1H), 7.02(s, 1H), 7.32-7.56(m, 7H)
13	oil	3.03(s, 6H), 6.79(d, 1H), 6.97(s, 1H), 7.37(d, 1H), 7.53(s, 1H)
14	solid	3.06(s, 6H), 6.67-6.72(m, 1H), 7.14-7.18(m, 1H), 7.33-7.36(m, 3H), 7.52-7.54(m, 2H), 7.64(s, 1H)

【表 1 5】

化合物 番号	性状	^1H -NMR (CDCl_3/TMS , δ (ppm))
15	solid	3.06(d, 6H), 6.93(s, 1H), 7.33-7.36(m, 3H), 7.49(s, 1H), 7.53-7.55(m, 3H)
16	oil	3.09(s, 6H), 6.94(s, 1H), 7.46-7.52(m, 2H), 7.56-7.59(m, 2H), 7.70(d, 1H), 7.79(s, 1H)
17	oil	2.43 (s, 3H), 3.07 (brs, 6H), 6.73 (s, 1H), 7.28-7.38 (m, 3H), 7.44-7.56 (m, 4H)
18	solid	2.99(s, 1H), 3.02(s, 6H), 6.67(d, 1H), 7.22-7.26(m, 2H), 7.41(s, 1H)
19	oil	1.04(t, 3H), 1.59-1.64(m, 2H), 2.22(s, 3H), 2.37(t, 2H), 6.65(d, 1H), 7.13(d, 1H), 7.19(s, 1H), 7.40(s, 1H)
20	oil	0.94(d, 6H), 1.49(q, 2H), 1.72-1.77(m, 1H), 2.22(s, 3H), 2.39(t, 2H), 3.01(s, 6H), 6.64(d, 1H), 7.12(d, 1H), 7.18(s, 1H), 7.39(s, 1H)
21	oil	0.77-0.85(m, 4H), 1.41-1.45(m, 1H), 2.21(s, 3H), 3.00(s, 6H), 6.63(d, 1H), 7.11(d, 1H), 7.17(s, 1H), 7.39(s, 1H)
22	oil	0.94(t, 3H), 1.44-1.50(m, 2H), 1.54-1.59(m, 2H), 2.22(s, 3H), 2.39(t, 2H), 3.01(s, 6H), 6.65(d, 1H), 7.13(d, 1H), 7.19(s, 1H), 7.40(s, 1H)
23	oil	1.30(s, 9H), 2.22(s, 3H), 3.01(s, 6H), 6.64(d, 1H), 7.12(d, 1H), 7.18(s, 1H), 7.44(s, 1H)
24	oil	0.91(t, 3H), 1.32-1.45(m, 4H), 1.57-1.61(m, 2H), 2.22(s, 3H), 2.37(t, 2H), 2.99(s, 6H), 6.64(d, 1H), 7.13(d, 1H), 7.19(s, 1H), 7.38(s, 1H)
25	oil	1.30-1.34(m, 3H), 1.48-1.56(m, 3H), 1.72-1.77(m, 2H), 1.84-1.88(m, 2H), 2.22(s, 3H), 2.55-2.57(m, 1H), 3.00(s, 6H), 6.64(d, 1H), 7.13(d, 1H), 7.19(s, 1H), 7.26(s, 1H)
26	oil	0.88(t, 3H), 1.26-1.33(m, 8H), 1.42-1.45(m, 2H), 1.58(t, 2H), 2.22(s, 3H), 2.38(t, 2H), 3.01(s, 6H), 6.64(d, 1H), 7.13(d, 1H), 7.19(s, 1H), 7.40(s, 1H)
27	oil	1.92(q, 2H), 2.23(s, 3H), 2.52-2.58(m, 4H), 3.00(s, 6H), 6.65(d, 1H), 7.13(d, 1H), 7.18(s, 1H), 7.39(s, 1H)
28	oil	2.23(s, 3H), 3.02(s, 6H), 3.44(s, 3H), 4.31(s, 2H), 6.67(d, 1H), 7.19(d, 1H), 7.25(d, 1H), 7.41(s, 1H)
29	oil	2.24(s, 3H), 3.00(s, 6H), 3.82(s, 2H), 6.66(d, 1H), 7.18-7.25(m, 3H), 7.32(t, 2H), 7.41(t, 3H)
30	oil	2.23(s, 3H), 2.67(t, 2H), 2.91(t, 2H), 3.00(s, 6H), 6.64(d, 1H), 7.12(d, 1H), 7.18-7.33(m, 6H), 7.39(s, 1H)

【 0 1 9 2 】

【表 1 6】

化合物 番号	性状	^1H -NMR (CDCl_3/TMS , δ (ppm))
31	oil	2.19(s, 3H), 2.94(s, 6H), 6.63(d, 1H), 7.17-7.26(m, 5H), 7.35(s, 1H), 7.41-7.43(m, 2H)
32	oil	1.99(s, 3H), 2.61(s, 3H), 3.11(s, 6H), 6.78(d, 1H), 7.26-7.35(m, 5H), 7.49-7.51(m, 2H)
33	oil	2.27(s, 3H), 3.01(s, 6H), 6.71(d, 1H), 7.05-7.11(m, 2H), 7.27-7.31(m, 2H), 7.13(d, 1H), 7.35(s, 1H), 7.46-7.50(m, 1H)
34	oil	2.27(s, 3H), 3.03(s, 6H), 6.72(d, 1H), 7.20-7.23(m, 2H), 7.31(s, 1H), 7.37-7.44(m, 3H), 7.52(d, 1H)
35	oil	2.27(s, 3H), 3.01(s, 6H), 6.71(d, 1H), 7.12(t, 1H), 7.25(t, 1H), 7.32(d, 1H), 7.39(d, 2H), 7.51(d, 1H), 7.58(d, 1H)
36	oil	2.27(s, 3H), 3.03(s, 6H), 6.72(d, 1H), 6.98-7.01(m, 1H), 7.18(d, 1H), 7.26-7.29(m, 3H), 7.32(s, 1H), 7.44(s, 1H)
37	oil	2.27(s, 3H), 3.02(s, 6H), 6.71(d, 1H), 7.24-7.28(m, 3H), 7.32(s, 1H), 7.35-7.38(m, 1H), 7.43(s, 1H), 7.49(s, 1H)
38	oil	2.27(s, 3H), 3.00(s, 6H), 6.70(d, 1H), 6.98-7.03(m, 2H), 7.25(d, 1H), 7.32(s, 1H), 7.41(s, 1H), 7.45-7.48(m, 2H)
39	solid	2.26(s, 3H), 3.02(s, 6H), 6.70(d, 1H), 7.25-7.32(m, 4H), 7.40-7.43(m, 3H)
40	oil	2.27(s, 3H), 3.02(s, 6H), 6.70-6.77(m, 2H), 6.98-7.02(m, 2H), 7.25-7.27(m, 1H), 7.32(s, 1H), 7.42(s, 1H)
41	oil	2.27(s, 3H), 2.50(s, 3H), 2.97(s, 6H), 6.69(d, 1H), 7.10-7.21(d, 1H), 7.27(d, 1H), 7.33(s, 1H), 7.38(s, 1H), 7.45(d, 1H)
42	oil	2.26(s, 3H), 3.01(s, 6H), 3.90(s, 3H), 6.70(d, 1H), 6.87-6.94(m, 2H), 7.24-7.31(m, 2H), 7.36(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.47(d, 1H)
43	solid	2.26(s, 3H), 2.34(s, 3H), 3.01(s, 6H), 6.70(d, 1H), 7.09(d, 1H), 7.19-7.33(m, 5H), 7.42(s, 1H)
44	solid	2.26(s, 3H), 2.36(s, 3H), 3.03(s, 6H), 6.71(d, 1H), 7.13(d, 2H), 7.27(d, 1H), 7.39-7.43(m, 3H)
45	oil	2.27(s, 3H), 3.03(s, 6H), 6.72(d, 4H), 7.30(d, 1H), 7.36(t, 2H), 7.44(s, 1H), 7.49(t, 1H), 7.62-7.66(m, 2H)
46	oil	2.28(s, 3H), 3.04(s, 6H), 6.73(s, 1H), 7.26-7.30(m, 1H), 7.34(s, 1H), 7.42-7.46(m, 2H), 7.53(d, 1H), 7.65(d, 1H), 7.76(s, 1H)

10

20

30

40

【表 1 7】

化合物 番号	性状	^1H -NMR (CDCl_3/TMS , δ (ppm))
47	solid	2.27(s, 3H), 2.49(s, 3H), 3.03(s, 6H), 3.81(s, 3H), 6.68-6.72(m, 2H), 6.76(s, 1H), 7.24-7.26(m, 2H), 7.31(s, 1H), 7.39(d, 1H), 7.43(s, 1H)
48	solid	2.21(d, 6H), 2.27(s, 3H), 2.43(s, 3H), 3.01(s, 6H), 6.70(d, 1H), 6.97(s, 1H), 7.23-7.27(m, 2H), 7.31(s, 1H), 7.41(s, 1H)
49	oil	0.21(s, 9H), 2.22(t, 3H), 2.98(s, 6H), 6.63(d, 1H), 7.18(d, 1H), 7.24(s, 1H), 7.36(s, 1H)
50	oil	2.26(s, 3H), 3.02(s, 6H), 6.71(d, 1H), 7.17-7.21(m, 1H), 7.34(d, 1H), 7.40(s, 1H), 7.44(s, 1H), 7.48(d, 1H), 7.62-7.67(m, 1H), 8.59(s, 1H)
51	oil	2.26(s, 3H), 2.97(s, 6H), 6.68(d, 1H), 7.15(d, 1H), 7.24(d, 2H), 7.31(s, 1H), 7.37(s, 1H), 7.43(s, 1H)
52	oil	1.31 (s, 9H), 2.17 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 3.00 (s, 6H), 6.55 (s, 1H), 7.13(s, 1H), 7.38 (s, 1H)
53	solid	2.19(s, 3H), 2.36(s, 3H), 3.01(s, 6H), 3.46(s, 3H), 4.36(s, 2H), 6.57(s, 1H), 7.20(s, 1H), 7.40(s, 1H)
54	oil	2.18(s, 3H), 2.30(s, 3H), 3.01(s, 6H), 4.95(s, 2H), 6.54(s, 1H), 6.98(t, 1H), 7.04-7.06(m, 2H), 7.18(s, 1H), 7.31(t, 2H), 7.39(s, 1H)
55	solid	2.23(s, 3H), 2.44(s, 3H), 3.02(s, 6H), 6.61(s, 1H), 7.29-7.35(m, 4H), 7.43(s, 1H), 7.50-7.52(m, 2H)
56	solid	1.31(s, 9H), 2.22(s, 3H), 2.43(s, 3H), 3.00(s, 6H), 6.60(s, 1H), 7.28(s, 1H), 7.33-7.45(m, 5H)
57	oil	2.23(s, 3H), 2.44(s, 3H), 3.03(s, 6H), 6.62(s, 1H), 7.29(s, 1H), 7.43-7.46(s, 2H), 7.53(d, 1H), 7.65(d, 1H), 7.75(s, 1H)
58	oil	2.23(s, 3H), 2.44(s, 3H), 3.03(s, 6H), 6.62(s, 1H), 7.30(s, 1H), 7.44(s, 2H), 7.58(s, 4H)
59	amorphous	0.24(s, 9H), 2.18(s, 3H), 2.35(s, 3H), 3.01(s, 6H), 6.55(s, 1H), 7.22(s, 1H), 7.40(s, 1H)
60	oil	1.21(t, 3H), 1.29(s, 9H), 3.01(s, 3H), 3.28-3.53(m, 2H), 6.82(t, 1H), 7.02-7.06(m, 2H), 7.51-7.63(m, 1H)
61	oil	1.21(t, 3H), 3.03(s, 3H), 3.28-3.56(m, 2H), 6.90(t, 1H), 7.18-7.25(m, 2H), 7.28-7.38(m, 3H), 7.48-7.53ms, 2H), 7.67(s, 1H)
62	oil	0.24(s, 9H), 1.24(t, 3H), 3.05(s, 3H), 3.32-3.57(m, 2H), 6.87(t, 1H), 7.14-7.17(m, 2H), 7.67(s, 1H)

10

20

30

40

【表 18】

化合物 番号	性状	^1H -NMR (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
63	oil	1.22(t, 3H), 1.30(s, 9H), 3.03(s, 3H), 3.29-3.53(m, 2H), 6.76(d, 1H), 7.15(d, 1H), 7.50-7.69(m, 2H)
64	oil	1.20(t, 3H), 2.98(d, 3H), 3.27-3.54(m, 2H), 6.82(d, 1H), 7.27-7.33(m, 4H), 7.38-7.54(m, 4H)
65	oil	0.21(s, 9H), 1.20(t, 3H), 2.78(d, 3H), 3.07-3.30(m, 2H), 6.55(s, 1H), 7.00(d, 1H), 7.23(s, 1H), 7.25(d, 1H)
66	oil	1.20(t, 3H), 1.30(s, 9H), 2.22(s, 3H), 2.99(s, 3H), 3.32(brs, 2H), 6.64(d, 1H), 7.12(d, 1H), 7.18(s, 1H), 7.41(brs, 1H)
67	oil	1.22(t, 3H), 2.27(s, 3H), 3.01(s, 3H), 3.33(brs, 2H), 6.72(d, 1H), 7.26-7.35(m, 5H), 7.45-7.52(m, 3H)
68	oil	0.23(s, 9H), 1.21(t, 3H), 2.22(s, 3H), 3.00(s, 3H), 3.31(brs, 2H), 6.66(d, 1H), 7.21(d, 1H), 7.26(s, 1H), 7.51(brs, 1H)
69	oil	0.65 (q, 6H), 1.03 (t, 9H), 1.20 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 3.00 (s, 3H), 3.41 (brs, 2H), 6.65 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.44 (brs, 1H)
70	oil	0.15 (s, 9H), 1.19 (t, 3H), 1.68 (s, 2H), 2.22 (s, 3H), 2.99 (s, 3H), 3.33 (brs, 2H), 6.63 (d, 1H), 7.10 (d, 1H), 7.15 (s, 1H), 7.39(brs, 1H)
71	oil	1.12(t, 3H), 1.23(s, 9H), 2.92(s, 3H), 3.31(d, 2H), 6.71(s, 1H), 7.30(d, 1H), 7.36(d, 1H), 7.51(s, 1H)
72	oil	1.13(t, 3H), 2.92(d, 3H), 3.21-3.44(m, 2H), 6.77(d, 1H), 7.22-7.27(m, 3H), 7.41-7.45(m, 4H), 7.66(d, 1H)
73	oil	1.20(t, 3H), 1.30(s, 9H), 3.01(s, 3H), 3.29-3.51(m, 2H), 6.83(d, 1H), 7.18-7.22(m, 2H), 7.41-7.52(m, 1H)
74	oil	1.20(t, 3H), 3.01(d, 3H), 3.45-3.53(m, 2H), 6.90(d, 1H), 7.31-7.38(m, 4H), 7.49-7.57(m, 3H)
75	oil	0.26(s, 9H), 1.22(t, 3H), 3.03(s, 3H), 3.31-3.54(m, 2H), 6.87(d, 1H), 7.28-7.35(m, 2H), 7.44-7.56(m, 1H)
76	oil	1.21(t, 3H), 3.00(s, 3H), 2.28-3.47(m, 2H), 6.83(d, 1H), 7.02(s, 1H), 7.29-7.34(m, 3H), 7.41(d, 1H), 7.52-7.58(m, 3H)
77	oil	0.26(s, 9H), 1.22(t, 3H), 3.00(s, 3H), 3.30-3.50(m, 2H), 6.78(d, 1H), 6.96(s, 1H), 7.36(d, 1H), 7.47-7.57(m, 1H)
78	oil	1.11-1.30 (m, 3H), 1.34 (s, 9H), 3.00 (s, 3H), 3.38-3.56 (m, 2H), 6.40-6.52 (m, 2H), 7.40-7.60 (m, 1H).

10

20

30

40

【0195】

【表 19】

化合物 番号	性状	^1H -NMR (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
79	oil	1.22(t, 3H), 3.03(d, 3H), 3.29-3.55(m, 2H), 6.67-6.71(m, 1H), 7.13-7.17(m, 1H), 7.33-7.36(m, 3H), 7.50-7.66(m, 3H)
80	oil	0.26 (s, 9H), 1.11-1.30 (m, 3H), 3.00 (s, 3H), 3.25-3.56 (m, 2H), 6.41-6.53 (m, 2H), 7.45-7.61 (m, 1H).
81	oil	1.17-1.30 (m, 3H), 1.33 (s, 9H), 2.99-3.09 (m, 3H), 3.29-3.60 (m, 2H), 6.83-6.91 (m, 1H), 7.36-7.56 (m, 2H).
82	oil	1.18-1.33 (m, 3H), 2.98-3.11 (m, 3H), 3.29-3.62 (m, 2H), 6.91-7.00 (m, 1H), 7.30-7.61 (m, 7H).
83	oil	0.26 (s, 9H), 1.19-1.30 (m, 3H), 3.00-3.07 (m, 3H), 3.28-3.59 (m, 2H), 6.86-6.91 (m, 1H), 7.40-7.57 (m, 2H).
84	oil	1.23 (t, 3H), 2.37 (s, 3H), 3.05 (s, 3H), 3.23 (s, 1H), 3.29-3.61 (m, 2H), 6.71 (s, 1H), 7.35-7.60 (m, 2H)
85	oil	1.22 (t, 3H), 1.31 (s, 9H), 2.32 (s, 3H), 3.03 (brs, 3H), 3.25-3.61 (m, 2H), 6.78 (s, 1H), 7.32-7.58 (m, 2H)
86	oil	0.24 (s, 9H), 1.23 (t, 3H), 2.35 (s, 3H), 3.04 (s, 3H), 3.25-3.60 (m, 2H), 6.68 (s, 1H), 7.30-7.60 (m, 2H)
87	oil	1.24 (t, 3H), 2.44 (s, 3H), 3.06 (s, 3H), 3.28-3.64 (m, 2H), 6.74 (s, 1H), 7.28-7.63 (m, 7H)
88	oil	0.16 (s, 9H), 1.22 (t, 3H), 1.73 (s, 2H), 2.32 (s, 3H), 3.03 (s, 3H), 3.25-3.63 (m, 2H), 6.67 (s, 1H), 7.33 (s, 1H), 7.35-7.59 (m, 1H)
89	oil	0.67 (q, 6H), 1.05 (t, 9H), 1.23 (t, 3H), 2.36 (s, 3H), 3.04 (s, 3H), 3.25-3.65 (m, 2H), 6.69 (s, 1H), 7.33-7.59 (m, 2H)
90	oil	1.22 (t, 3H), 2.19 (s, 3H), 3.00 (s, 3H), 3.27 (s, 1H), 3.41 (brs, 2H), 6.76 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.42(brs, 1H)
91	oil	1.19 (t, 3H), 1.33 (s, 9H), 2.17 (s, 3H), 2.99 (s, 3H), 3.32 (brs, 2H), 6.75 (s, 1H), 7.18 (s, 1H), 7.41 (brs, 1H)
92	oil	1.22 (t, 3H), 2.22 (s, 3H), 3.01 (s, 3H), 3.41 (brs, 2H), 6.80 (s, 1H), 7.25-7.36 (m, 4H), 7.49 (brs, 1H), 7.51-7.55 (m, 2H)
93	oil	0.25 (s, 9H), 1.21 (t, 3H), 1.58 (s, 3H), 3.00 (s, 3H), 3.41 (brs, 2H), 6.75 (s, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.41(brs, 1H)
94	oil	0.17 (s, 9H), 1.20 (t, 3H), 1.74 (s, 2H), 2.17 (s, 3H), 2.99 (s, 3H), 3.39 (brs, 2H), 6.74 (s, 1H), 7.17 (s, 1H), 7.40(brs, 1H)

10

20

30

40

【0196】

【表 20】

化合物 番号	性状	^1H -NMR (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
95	oil	0.67 (q, 6H), 1.06 (t, 9H), 1.20 (t, 3H), 2.18 (s, 3H), 2.99 (s, 3H), 3.40 (brs, 2H), 6.75 (s, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.45 (brs, 1H)
96	oil	1.21 (t, 3H), 2.19 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 2.99 (s, 3H), 3.19 (s, 1H), 3.21-3.56 (m, 2H), 6.57 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.42 (brs, 1H).
97	oil	1.05(t, 3H), 1.93(t, 3H), 1.60-1.65(m, 2H), 2.18(s, 3H), 2.34(s, 3H), 2.41(t, 2H), 2.98(s, 3H), 3.32(brs, 2H), 6.55(s, 1H), 7.15(s, 1H), 7.53(brs, 1H)
98	oil	1.91(t, 3H), 1.32(s, 9H), 2.18(s, 3H), 2.32(s, 3H), 2.97(s, 3H), 3.30(brs, 2H), 6.55(s, 1H), 7.13(s, 1H), 7.39(brs, 1H)
99	oil	1.27(t, 3H), 1.33-1.37(m, 3H), 1.50-1.59(m, 3H), 1.75-1.80(m, 2H), 1.85-1.88(m, 2H), 2.18(s, 3H), 2.34(s, 3H), 2.61-2.65(m, 1H), 2.99(s, 3H), 3.53(brs, 2H), 6.55(s, 1H), 7.15(s, 1H), 7.40(brs, 1H)
100	oil	0.88(t, 3H), 1.21(t, 3H), 1.26-1.30(m, 8H), 1.44-1.47(m, 2H), 1.58(t, 2H), 2.18(s, 3H), 2.34(s, 3H), 2.42(t, 2H), 3.32(brs, 2H), 6.55(s, 1H), 7.15(s, 1H), 7.41(brs, 1H)
101	oil	0.88(t, 3H), 1.18(t, 3H), 1.28-1.33(m, 10H), 1.46(t, 2H), 1.56-1.61(m, 2H), 2.18(s, 3H), 2.34(s, 3H), 2.43(q, 2H), 2.97(s, 3H), 3.32(brs, 2H), 6.55(s, 1H), 7.14(s, 1H), 7.40(brs, 1H)
102	oil	0.88(t, 3H), 1.21(t, 3H), 1.19-1.26(m, 14H), 1.45(t, 2H), 1.56-1.65(m, 4H), 2.18(s, 3H), 2.34(s, 3H), 2.42(t, 3H), 2.98(s, 3H), 3.31(brs, 2H), 6.55(s, 1H), 7.14(s, 1H), 7.41(brs, 1H)
103	oil	0.88(m, 4H), 1.19(t, 3H), 1.17-1.29(m, 25H), 1.45(t, 2H), 1.51-1.65(m, 2H), 2.18(s, 3H), 2.33(s, 3H), 2.42(t, 2H), 2.98(s, 3H), 3.31(brs, 2H), 6.55(s, 1H), 7.14(s, 1H), 7.41(brs, 1H)
104	oil	1.20(t, 3H), 1.96(q, 2H), 2.20(s, 3H), 2.33(s, 3H), 2.50-2.64(m, 4H), 2.99(s, 3H), 3.33(brs, 2H), 6.56(s, 1H), 7.14(s, 1H), 7.42(brs, 1H)
105	oil	1.20(t, 3H), 2.19(s, 3H), 2.36(s, 3H), 2.99(s, 3H), 3.34(brs, 2H), 3.42(s, 3H), 4.36(s, 2H), 6.57(s, 1H), 7.20(s, 1H), 7.43(brs, 1H)
106	oil	1.19(t, 3H), 2.19(q, 3H), 2.37(s, 3H), 2.98(s, 3H), 3.31(brs, 3H), 3.87(s, 2H), 6.57(s, 1H), 7.23-7.26(m, 2H), 7.32(t, 2H), 7.42-7.44(m, 3H)
107	oil	1.19(t, 3H), 2.18(s, 3H), 2.27(s, 3H), 2.73(t, 2H), 2.93(t, 2H), 2.99(s, 3H), 3.31(brs, 2H), 6.54(s, 1H), 7.13(s, 1H), 7.19-7.32(m, 5H), 7.40(brs, 1H)
108	amorphous	1.19(t, 3H), 2.15(s, 3H), 2.32(s, 3H), 2.98(s, 3H), 3.32(brs, 1H), 4.70(s, 2H), 6.53(s, 1H), 7.16(s, 1H), 7.40(brs, 1H), 7.71-7.75(m, 1H), 7.86-7.91(m, 2H)

【0197】

10

20

30

40

【表 2 1】

化合物 番号	性状	^1H -NMR (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
109	solid	1.18(t, 3H), 2.15(s, 3H), 2.24(s, 3H), 2.87(t, 2H), 2.98(s, 3H), 3.32(bris, 2H), 3.96(t, 2H), 6.50(s, 1H), 7.06(s, 1H), 7.38(bris, 1H), 7.70-7.73(m, 2H), 7.83-7.88(m, 2H)
110	oil	1.21(t, 3H), 2.22(s, 3H), 2.44(s, 3H), 3.00(s, 3H), 3.31(bris, 2H), 6.61(d, 1H), 7.25-7.35(m, 4H), 7.42-7.52(m, 3H)
111	oil	1.20(t, 3H), 2.23(s, 3H), 2.48(s, 3H), 2.99(s, 3H), 3.31(bris, 2H), 6.61(s, 1H), 7.19-7.22(m, 2H), 7.32(s, 1H), 7.39-7.42(m, 2H), 7.52-7.54(m, 1H)
112	oil	1.21(t, 3H), 2.22(s, 3H), 2.43(s, 3H), 3.00(s, 3H), 3.32(bris, 2H), 6.61(s, 1H), 7.22-7.27(m, 3H), 7.34-7.39(m, 3H)
113	solid	1.20(t, 3H), 2.22(s, 3H), 2.42(s, 3H), 2.99(s, 3H), 3.31(bris, 2H), 6.60(s, 1H), 7.27-7.30(m, 3H), 7.38-7.43(m, 3H)
114	oil	1.20(t, 3H), 2.22(s, 3H), 2.35(s, 3H), 2.45(s, 3H), 2.98(s, 3H), 3.32(bris, 2H), 6.60(s, 1H), 7.12(d, 2H), 7.27(s, 1H), 7.38-7.43(m, 3H)
115	oil	0.93(t, 3H), 1.19(q, 3H), 1.63(q, 2H), 2.22(s, 3H), 2.43(s, 3H), 2.57(t, 2H), 2.98(s, 3H), 3.31(bris, 2H), 6.60(s, 1H), 7.12(d, 2H), 7.27(s, 1H), 7.41(d, 3H)
116	oil	0.92(t, 3H), 1.21(t, 3H), 1.35(q, 2H), 1.60(q, 2H), 2.22(s, 3H), 2.43(s, 3H), 2.60(t, 2H), 2.99(s, 3H), 3.33(bris, 2H), 6.60(s, 1H), 7.13(d, 2H), 7.27(s, 1H), 7.41(d, 3H)
117	solid	1.21(t, 3H), 1.32(s, 9H), 2.22(s, 3H), 2.43(s, 3H), 3.00(s, 3H), 3.33(bris, 2H), 6.60(s, 1H), 7.28(s, 1H), 7.35(d, 2H), 7.44(d, 3H)
118	oil	1.21(t, 3H), 2.23(s, 3H), 2.45(s, 3H), 2.98(s, 3H), 3.29(bris, 2H), 6.61(s, 1H), 7.30-7.35(m, 2H), 7.45-7.53(m, 2H), 7.63(t, 2H)
119	oil	1.21(t, 3H), 2.24(s, 3H), 2.45(s, 3H), 3.06(s, 3H), 3.33(bris, 2H), 6.62(s, 1H), 7.29(s, 1H), 7.42-7.46(m, 2H), 7.52(d, 1H), 7.65(d, 1H), 7.75(s, 1H)
120	oil	1.21(t, 3H), 2.23(s, 3H), 2.44(s, 3H), 3.01(s, 3H), 3.31(bris, 2H), 6.62(s, 1H), 7.30(s, 1H), 7.48(s, 1H), 7.58(s, 4H)
121	solid	1.20(t, 3H), 2.22(s, 3H), 2.42(s, 3H), 2.99(s, 3H), 3.31(bris, 2H), 3.81(s, 3H), 6.60(s, 1H), 6.86(d, 2H), 7.25(s, 1H), 7.42-7.46(m, 3H)
122	oil	0.93(t, 3H), 1.19-1.28(m, 3H), 1.37-1.44(m, 14H), 1.78(t, 2H), 2.04(s, 3H), 2.42(s, 3H), 3.00(s, 3H), 3.32(bris, 2H), 3.96(t, 2H), 6.60(s, 1H), 6.85(d, 2H), 7.26(s, 1H), 7.41-7.44(m, 3H)

【表 2 2】

化合物 番号	性状	^1H -NMR (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
123	solid	0.24(s, 9H), 1.20(t, 3H), 2.18(s, 3H), 2.36(s, 3H), 2.99(s, 3H), 3.32-3.51(m, 2H), 6.56(s, 1H), 7.22(s, 1H), 7.45(bris, 1H)
124	oil	0.67(q, 6H), 1.06(t, 9H), 1.20(t, 3H), 2.18(s, 3H), 2.37(s, 3H), 3.00(s, 3H), 3.32(bris, 2H), 6.56(s, 1H), 7.23(s, 1H), 7.41(bris, 1H)
125	oil	1.13(s, 21H), 1.20(t, 3H), 2.04(s, 3H), 2.19(s, 3H), 2.38(s, 3H), 3.00(s, 3H), 3.34(bris, 2H), 6.56(s, 1H), 7.23(s, 1H), 7.40(bris, 1H)
126	oil	0.21(s, 6H), 1.02(t, 9H), 1.22(t, 3H), 2.21(s, 3H), 2.29(s, 3H), 3.01(s, 3H), 3.24(bris, 2H), 6.58(s, 1H), 7.25(s, 1H), 7.42(bris, 1H)
127	oil	0.12(s, 9H), 1.13(t, 3H), 1.67(s, 2H), 2.12(s, 3H), 2.28(s, 3H), 2.91(s, 3H), 3.27(s, 2H), 6.49(s, 1H), 7.07(s, 1H), 7.34(s, 1H)
128	oil	1.22(t, 3H), 2.21(s, 3H), 2.42(s, 3H), 3.00(s, 3H), 3.32(bris, 2H), 6.60(s, 1H), 7.17(d, 1H), 7.25-7.28(m, 2H), 7.44-7.45(m, 2H)
129	oil	1.21(t, 3H), 1.29(s, 9H), 3.02(d, 3H), 3.33(d, 2H), 6.85-6.92(m, 2H), 7.73(s, 1H)
130	oil	1.21(t, 3H), 3.01(d, 3H), 3.26-3.57(m, 2H), 7.01-7.05(m, 2H), 7.31-7.33(m, 3H), 7.47-7.50(m, 2H), 7.63-7.76(m, 1H)
131	oil	0.24(s, 9H), 1.24(t, 3H), 3.02-3.07(m, 3H), 3.30-3.60(m, 2H), 6.98(d, 2H), 7.78(s, 1H)
132	solid	0.24 (s, 9H), 1.24 (d, 6H), 2.18 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.90 (s, 3H), 3.54-3.79 (m, 1H), 6.56 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.50 (bris, 1H).
133	oil	0.95(t, 3H), 1.33(bris, 2H), 1.56(bris, 3H), 2.26(s, 3H), 2.99(s, 3H), 3.21-3.46(m, 2H), 6.70(d, 1H), 7.26-7.33(m, 5H), 7.43(s, 1H), 7.49-7.51(m, 2H)
134	oil	0.24 (s, 9H), 0.96 (t, 3H), 1.30-1.42 (m, 2H), 1.54-1.70 (m, 2H), 2.18 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.99 (s, 3H), 3.19-3.53 (m, 2H), 6.54 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.41 (s, 1H)
135	oil	0.90(s, 6H), 2.01-2.03(m, 1H), 2.26(s, 3H), 2.99(s, 3H), 6.69(d, 1H), 7.27-7.33(m, 5H), 7.49(s, 1H), 7.48-7.51(m, 2H)
136	oil	0.89(t, 3H), 1.26(bris, 6H), 1.59(bris, 2H), 2.26(s, 3H), 3.00(s, 3H), 3.23-3.51(m, 2H), 6.71(d, 1H), 7.26-7.35(m, 6H), 7.45(bris, 1H), 7.49-7.52(m, 2H)
137	oil	1.09-1.16(m, 1H), 1.27-1.67(m, 4H), 1.52(d, 1H), 1.81-1.87(m, 4H), 2.23(s, 3H), 2.96(s, 3H), 3.12(bris, 1H), 3.45(s, 3H), 4.32(s, 2H), 6.68(d, 1H), 7.19(d, 1H), 7.25(d, 1H), 7.68-7.71(m, 1H)

10

20

30

40

【0 1 9 9】

【表 2 3】

化合物 番号	性状	^1H -NMR (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
138	oil	1.09-1.13(m, 1H), 1.27-1.54(m, 4H), 1.68(d, 1H), 1.81-1.87(m, 4H), 2.27(s, 3H), 2.96(s, 3H), 3.14(brs, 1H), 6.72(d, 1H), 7.25-7.38(m, 5H), 7.48-7.57(m, 3H)
139	oil	0.26(s, 9H), 1.12-1.15(m, 1H), 1.21-1.36(m, 4H), 1.70(d, 1H), 1.81-1.88(m, 4H), 2.25(s, 3H), 3.15(brs, 1H), 6.68(d, 1H), 7.23(d, 1H), 7.29(s, 1H), 7.57(brs, 1H)
140	oil	1.22(t, 6H), 2.27(s, 3H), 3.33-3.48(m, 4H), 6.71(d, 1H), 7.25-7.34(m, 5H), 7.43(s, 1H), 7.49-7.51(m, 2H)
141	solid	0.24 (s, 9H), 1.21(t, 6H), 2.18 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 3.38 (br, 4H), 6.54 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.39 (s, 1H)
142	oil	0.93(t, 3H), 1.22(t, 3H), 1.63(brs, 2H), 2.26(s, 3H), 3.19-3.48(m, 4H), 6.70(d, 1H), 7.24-7.33(m, 5H), 7.42(s, 1H), 7.49-7.51(m, 2H)
143	oil	0.95(t, 3H), 1.21(t, 3H), 1.36(brs, 2H), 1.58(brs, 2H), 2.26(s, 3H), 3.21-3.47(m, 4H), 6.69(d, 1H), 7.24-7.34(m, 5H), 7.42(brs, 1H), 7.48-7.51(m, 2H)
144	oil	0.90(t, 3H), 1.22(t, 3H), 1.32(brs, 6H), 1.59(brs, 2H), 2.26(s, 3H), 3.22-3.47(m, 4H), 6.70(d, 1H), 7.26-7.35(m, 5H), 7.43(brs, 1H), 7.49-7.52(m, 2H)
145	oil	1.55 (s, 6H), 1.60-1.80 (m, 6H), 2.19 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 3.44 (brs, 5H), 6.58 (s, 1H), 7.18 (s, 1H), 7.38 (s, 1H)
146	oil	1.58-1.71(m, 6H), 2.26(s, 3H), 3.48(brs, 4H), 6.73(d, 1H), 7.26-7.34(m, 5H), 7.43(s, 1H), 7.50(d, 2H)
147	solid	0.24 (s, 9H), 2.16 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 3.40-3.60 (m, 4H), 3.70-3.78 (m, 4H), 6.57 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 7.41 (s, 1H)
148	solid	0.23 (s, 9H) , 1.57-1.62 (m, 4H) , 1.65-1.70 (m, 2H) , 2.17 (s, 3H) , 2.35 (s, 3H) , 3.45 (brs, 4H) , 6.56 (s, 1H) , 7.21(s, 1H) , 7.37 (s, 1H)
149	oil	1.18-1.32 (m, 3H), 3.00-3.09 (m, 2H), 3.32 (s, 1H), 3.32-3.61 (m, 2H), 6.82-6.94 (m, 1H), 7.36-7.60 (m, 2H)
150	oil	0.68 (q, 6H), 1.06 (t, 9H), 1.18-1.30 (m, 3H), 2.98-3.09 (m, 3H), 3.27-3.60 (m, 2H), 6.81-6.90 (m, 1H), 7.35-7.55 (m, 2H)
151	oil	0.17 (s, 9H), 1.22-1.25 (m, 3H), 1.74 (s, 2H), 3.04 (s, 3H), 3.30-3.35 (m, 2H), 6.87 (s, 1H), 7.38 (s, 1H), 7.51 (s, 1H)
152	oil	0.24 (s, 9H), 1.14-1.30 (m, 3H), 3.02 (s, 3H), 3.27-3.58 (m, 2H), 6.74-6.86 (m, 1H), 7.38-7.54 (m, 2H), 7.67 (s, 1H)

【 0 2 0 0 】

【表 2 4】

化合物 番号	性状	^1H -NMR (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
153	oil	0.24 (s, 9H), 1.87-2.00 (m, 4H), 2.19 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 3.46-3.58 (m, 4H), 6.56 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.64 (s, 1H)
154	oil	1.21 (t, 3H), 2.18 (s, 3H), 3.01 (s, 3H), 3.21 (s, 1H), 3.43 (brs, 2H), 6.48 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 7.39 (brs, 1H)
155	oil	1.21 (t, 3H), 1.32 (s, 9H), 2.17 (s, 3H), 3.00 (s, 3H), 3.21-3.62 (m, 2H), 6.46 (d, 1H), 7.12 (d, 1H), 7.29-7.56 (m, 1H)
156	oil	1.22 (t, 3H), 2.21 (s, 3H), 3.02 (s, 3H), 3.24-3.62 (m, 2H), 6.52 (d, 1H), 7.21-7.58 (m, 7H)
157	oil	0.16 (s, 9H), 1.21 (t, 3H), 1.73 (s, 2H), 2.17 (s, 3H), 3.00 (s, 3H), 3.21-3.61 (m, 2H), 6.46 (d, 1H), 7.10 (d, 1H), 7.30-7.51 (m, 1H).
158	oil	0.24 (s, 9H), 1.21 (t, 3H), 2.17 (s, 3H), 3.00 (s, 3H), 3.44 (brs, 2H), 6.46 (d, 1H), 7.19 (d, 1H), 7.40 (brs, 1H)
159	oil	0.67 (q, 6H), 1.04 (t, 9H), 1.20 (t, 3H), 2.17 (s, 3H), 3.00 (s, 3H), 3.41 (brs, 2H), 6.46 (d, 1H), 7.19 (d, 1H), 7.36 (brs, 1H)
160	oil	1.20 (t, 3H), 1.62 (s, 6H), 2.19 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.99 (s, 3H), 3.28-3.54 (m, 2H), 6.56 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 7.40 (brs, 1H)
161	oil	0.22 (s, 9H), 1.20 (t, 3H), 1.58 (s, 6H), 2.20 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.99 (s, 3H), 3.20-3.66 (m, 2H), 6.56 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 7.42 (brs, 1H)
162	solid	0.25 (s, 9H), 1.37 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.59 (brs, 1.5H), 3.34 (s, 0.7H), 3.58-3.63 (m, 3.5H), 4.08-4.13 (m, 0.5H), 7.14 (brs, 1H), 7.29 (m, 1H), 7.58-7.68 (m, 1H), 12.71-12.80 (m, 1H)
163	solid	0.19 (s, 6H), 1.00 (s, 9H), 1.39 (brs, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 3.34 (s, 1H), 3.56-4.21 (m, 4H), 7.13 (brs, 1H), 7.31 (s, 1H), 7.65 (br, 1H), 13.07 (br, 1H)
164	solid	2.49 (s, 3H), 2.65 (s, 3H), 7.71 (s, 1H), 10.93 (s, 3H)
165	solid	2.55 (s, 9H), 2.71 (s, 3H), 7.77 (s, 1H), 10.99 (s, 4H)
166	solid	2.27 (s, 3H), 3.22 (s, 6H), 6.85 (s, 1H), 7.34-7.38 (m, 4H), 7.54-7.57 (m, 2H), 8.44 (s, 1H)
167	solid	1.58-1.62 (m, 4H), 1.67-1.72 (m, 2H), 2.22 (s, 3H), 3.33-3.63 (brs, 4H), 6.83 (s, 1H), 7.20-7.26 (m, 2H), 7.36 (s, 1H), 7.39-7.43 (m, 2H), 7.57-7.59 (m, 1H)

10

20

30

40

化合物番号 164 及び 165 の測定試料の調製溶媒は、DMSO- d_6 を用いた。

【0201】

【表 25】

化合物 番号	性状	^1H -NMR (CDCl_3/TMS , δ (ppm))
168	oil	1.21-1.28 (m, 3H), 2.23 (s, 3H), 3.01 (s, 1H), 3.31-3.51 (brs, 2H), 6.82 (s, 1H), 7.20-7.26 (m, 2H), 7.37-7.50 (m, 3H), 7.57-7.58 (m, 1H)
169	oil	2.23 (s, 3H), 3.03 (s, 6H), 6.81(s, 1H), 7.20-7.25 (m, 2H), 7.40-7.44 (m, 3H), 7.56 (m, 1H)
170	solid	0.26 (s, 9H), 1.35 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 2.31 (s, 6H), 3.31 (s, 0.7H), 3.49 (s, 2H), 3.60 (q, 1.5H), 3.92-3.94 (m, 0.5H), 7.01 (d, 3H), 7.21 (s, 1H), 7.58 (d, 1H), 11.8 (d, 1H): E/Z mixture
171	solid	1.39 (s, 13H), 1.40-1.46 (m, 4H), 1.61 (s, 4H), 2.47 (s, 4H), 3.36 (s, 1H), 3.60-3.68 (m, 5H), 4.19-4.23 (m, 1H), 7.31 (s, 1.5H), 7.51 (d, 0.5H), 7.60 (d, 1H), 13.3-13.4 (m, 1H)
172	solid	0.17 (s, 6H), 0.99 (s, 9H), 1.24 (d, 6H), 2.18 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 2.90 (brs, 3H), 3.64 (br, 1H), 6.56 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 7.50 (br, 1H): E/Z mixture
173	solid	0.83 (s, 3.5H), 1.15 (s, 3.5H), 1.55-1.78 (m, 15H), 1.83-1.90 (m, 1H), 1.92 (s, 5H), 1.95 (s, 1H), 2.24 (d, 1H), 2.28 (s, 3H), 2.59 (t, 1H), 2.62 (d, 1H), 3.21 (d, 1H), 3.35 (s, 0.5H), 3.55 (s, 2.5H), 3.62-3.67 (m, 1.5H), 3.94-3.98 (m, 0.5H), 7.26-7.33 (m, 6H), 7.65 (s, 1H), 12.6 (brs, 1H): E/Z mixture
174	solid	1.40 (s, 9H), 1.42 (s, 6H), 1.71-1.75 (m, 5H), 1.89-1.94 (m, 4H), 1.96-1.98 (m, 2H), 2.01-2.07 (m, 10H), 2.91 (d, 2H), 3.35 (d, 3H), 3.61 (s, 2H), 3.97 (s, 1H), 4.35 (brs, 4H), 7.09 (s, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.54 (d, 1H), 11.7 (brs, 1H): E/Z mixture
175	solid	0.38 (s, 9H), 0.88 (s, 3H), 1.38 (s, 3H), 1.41 (s, 1H), 1.44 (t, 2.5H), 1.53 (s, 1H), 1.83-1.99 (m, 6H), 2.26-2.38 (m, 7H), 2.59-2.62 (m, 1H), 2.73 (d, 1H), 3.25 (d, 1H), 3.28 (d, 1H), 3.55-3.61 (m, 4H), 4.00-4.04 (m, 9.5H), 7.02 (s, 1H), 7.31 (s, 1H), 7.52 (d, 1H), 12.1 (d, 1H): E/Z mixture
176	solid	1.33 (s, 9H), 1.38 (t, 3H), 2.43 (s, 3H), 3.38 (s, 1H), 3.58 (s, 2H), 3.65-4.12 (m, 2H), 7.12 (d, 1H), 7.24 (d, 1H), 7.88-7.99 (m, 1H), 12.79-12.91 (m, 1H)
177	solid	1.31-1.45 (m, 3H), 2.48 (s, 3H), 3.40 (s, 1H), 3.59 (s, 2H), 3.65-4.14 (m, 2H), 7.20-7.39 (m, 5H), 7.48-7.57 (m, 2H), 7.93-8.10 (m, 1H), 12.70-12.89 (m, 1H)
178	solid	0.69 (q, 6H), 1.05 (t, 9H), 1.40 (s, 3H), 3.44 (s, 1H), 3.60 (s, 2H), 3.70-4.16 (m, 2H), 7.55 (s, 1H), 7.87 (s, 1H), 8.23 (brs, 1H), 12.96 (br, 1H)
179	solid	0.25 (s, 9H), 1.60 (brs, 6H), 1.80-1.87 (brs, 7H), 2.38 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 3.60 (brs, 2H), 4.40 (brs, 2H), 7.02 (brs, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.52 (brs, 1H), 13.27 (brs, 1H)
180	solid	2.55 (s, 3H), 3.38 (s, 3H), 3.65 (s, 3H), 7.21-7.25 (m, 4H), 7.29-7.31 (m, 1H), 7.35-7.37 (m, 2H), 7.43-7.45 (m, 1H), 7.72-7.74 (m, 1H), 7.76 (d, 1H), 13.0 (d, 1H): E/Z mixture

10

20

30

40

【0202】

次に本発明の農園芸用殺菌剤の代表的な製剤例を挙げて製剤方法を具体的に説明する。

【0203】

製剤例1（乳剤）

本発明化合物の各々10部をソルベッソ150 45部及びN-メチルピロリドン35部に溶解し、これに乳化剤（商品名：ソルポール3005X、東邦化学（株）製）10部を加え、攪拌混合して各々の10%乳剤を得た。

【0204】

製剤例2（水和剤）

50

本発明化合物の各々20部を、ラウリル硫酸ナトリウム2部、リグニンスルホン酸ナトリウム4部、合成含水酸化珪素微粉末20部及びクレー54部を混合した中に加え、ミキサーで攪拌混合して20%水和剤を得た。

【0205】

製剤例3（粒剤）

本発明化合物の各々5部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部、ベントナイト10部及びクレー83部を加え十分に攪拌混合した。適用量の水を加え、更に攪拌し、造粒機で造粒し、通風乾燥して5%粒剤を得た。

【0206】

製剤例4（粉剤）

本発明化合物の各々1部を適量のアセトンに溶解し、これに合成含水酸化珪素微粉末5部、PAP（酸性リン酸イソプロピル）0.3部及びクレー93.7部を加え、ジュースミキサーで攪拌混合し、アセトンを蒸発除去して1%粉剤を得た。

【0207】

製剤例5（フロアブル剤）

本発明化合物の各々20部とソルビタントリオレート1.5部とを、ポリビニルアルコール2部を含む水溶液28.5部と混合し、サンドグラインダーで微粉碎（粒径3ミクロン以下）した後、この中にキタンサンガム0.05部及びアルミニウムマグネシウムシリケート0.1部を含む水溶液40部を加え、更にプロピレングリコール10部を加えて攪拌混合して20%水中懸濁液を得た。

【0208】

次に、本発明化合物が、殺菌剤の有効成分として有用であることを試験例により示す。

【0209】

試験例1（キュウリうどんこ病予防効果試験）

本発明化合物のアセトン溶液にソルポール355（東邦化学製）水溶液（100ppm）を加えて薬液（本発明化合物の含有濃度：500ppm）を調製し、この薬液4mlを直径7.5cmのポット植えの1.2葉期のキュウリ苗（品種：鈴成四葉）に、スプレーガンを用いて散布した。風乾後にうどんこ病菌（*Sphaerotheca cucurbitae*）胞子懸濁液を噴霧接種し、約10日後に発病度を調査し、以下の計算式により防除価を算出した。

【0210】

【数1】

防除価＝（1－（処理区の発病面積割合）／（無処理区の発病面積割合））×100

【0211】

上記表5～13に示す化合物番号1、2、3、4、5、13、17、25、33、34、36、37、38、42、45、46、47、49、51、52、54、56、57、61、63、64、65、66、67、68、70、72、74、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100、101、102、103、104、105、106、107、108、109、110、111、112、113、114、115、116、117、118、119、120、121、122、123、124、125、126、127、128、130、132、133、134、135、136、139、140、141、142、144、145、146、147、148、149、150、151、152、153、154、155、157、158、159、160、161、162、163、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、178、179及び180の本発明化合物について試験したところ、いずれの化合物も50%以上の防除価を示した。

【0212】

試験例2（キュウリ灰色かび病予防効果試験）

本発明化合物のアセトン溶液にソルポール355（東邦化学製）水溶液（100ppm

10

20

30

40

50

を加えて薬液（本発明化合物の含有濃度：500 ppm）を調製し、この薬液4 mlを直径7.5 cmのポット植えの1.2葉期のキュウリ苗（品種：鈴成四葉）に、スプレーガンを用いて散布した。風乾後にキュウリ苗の子葉を切除し、湿らせたキッチンペーパーを敷いたプラスチックケースに入れた。次いで、切除した子葉中央部に50 µlの灰色かび病菌（*Botrytis cinerea*）孢子懸濁液（ 1×10^6 個/ml）を滴下し、直径8 mmのペーパーディスクを重ね、さらに、50 µlのイースト・グルコース液体培地を滴下した後、恒温室内（ $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、24 D、湿室状態）に静置した。接種4日後に病斑直径（mm）を測定し、以下の計算式により防除価を算出した。

【0213】

【数2】

10

防除価 = $(1 - (\text{処理区の病斑直径の平均}) / (\text{無処理区の病斑直径の平均})) \times 100$

【0214】

上記表5及び表10に示す化合物番号2、108、110、112、114及び117の本発明化合物について試験したところ、いずれの化合物も50%以上の防除価を示した。

【0215】

試験例3（イネいもち病予防効果試験）

本発明化合物のアセトン溶液にソルポール355（東邦化学製）水溶液（100 ppm）を加えて薬液（本発明化合物の含有濃度：500 ppm）を調製し、この薬液4 mlを直径7.5 cmのポット植えの2葉期のイネ苗（品種：コシヒカリ）に、スプレーガンを用いて散布した。風乾後にイネいもち病菌（*Piricularia oryzae*）孢子懸濁液（ 4×10^5 個/ml）を噴霧接種し、恒温恒湿室（ $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、24 D、湿室状態）に24時間置いた後、 24°C 、湿度70%以上及び蛍光照明下に置床した。散布7日後に発病度を調査し、以下の計算式により防除価を算出した。

20

【0216】

【数3】

防除価 = $(1 - (\text{処理区の発病面積割合}) / (\text{無処理区の発病面積割合})) \times 100$

【0217】

30

上記表10及び表11に示す化合物番号110及び126の本発明化合物について試験したところ、いずれの化合物も50%以上の防除価を示した。

【0218】

試験例4（トマト疫病予防効果試験）

本発明化合物のアセトン溶液にソルポール355（東邦化学製）水溶液（100 ppm）を加えて薬液（本発明化合物の含有濃度：500 ppm）を調製し、この薬液4 mlを直径7.5 cmのポット植えの4.5葉期のトマト苗（品種：ミニキャロル）に、スプレーガンを用いて散布した。風乾後にトマト疫病菌（*Phytophthora infestans*）孢子懸濁液（ 2×10^5 個/ml）を噴霧接種し、恒温恒湿室（ $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、24 D、湿室状態）に24時間置いた後、 20°C 、湿度70%以上の恒温室内に静置した。散布5日後に発病度を調査し、以下の計算式により防除価を算出した。

40

【0219】

【数4】

防除価 = $(1 - (\text{処理区の発病面積割合}) / (\text{無処理区の発病面積割合})) \times 100$

【0220】

上記表5、表6、表8、表10、表11及び表12に示す化合物番号13、34、36、39、64、72、78、80、104、106、107、121、124、128、146及び152の本発明化合物について試験したところ、いずれの化合物も50%以上の防除価を示した。

50

【0221】

試験例5（コムギうどんこ病予防効果試験）

本発明化合物のアセトン溶液にソルポール355（東邦化学製）水溶液（100ppm）を加えて薬液（本発明化合物の含有濃度：500ppm）を調製し、この薬液4mlを直径7.5cmのポット植えの2葉期のコムギ苗（品種：シラサギコムギ）に、スプレーガンを用いて散布した。風乾後にコムギうどんこ病菌（*Erysiphe graminis*）分性胞子を接種した。恒温器室（18℃、12時間蛍光灯照明）内に静置した。散布7日後に発病度を調査し、以下の計算式により防除価を算出した。

【0222】

【数5】

10

防除価＝（1－（処理区の発病面積割合）／（無処理区の発病面積割合））×100

【0223】

上記表5、表6、表7、表8、表9、表10、表11、表12及び表13に示す化合物番号1、2、4、5、13、17、33、37、38、42、45、46、47、49、51、52、54、56、57、60、61、62、63、64、65、67、69、70、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、88、89、91、92、93、94、95、97、98、99、100、101、102、104、105、106、107、109、110、111、112、113、114、115、116、117、118、119、120、121、122、123、124、125、126、127、128、130、132、133、134、135、136、139、140、141、142、144、145、147、148、149、150、153、158、159、160、161、162、163及び168の本発明化合物について試験したところ、いずれの化合物も50%以上の防除価を示した。

20

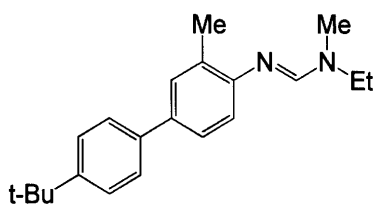
【0224】

特許文献11の表1に記載されている番号129の化合物（比較化合物A）及び番号8の化合物（比較化合物B）についても試験例5と同様に試験した結果、いずれの化合物も50%以上の防除価を示した。

【0225】

【化21】

30

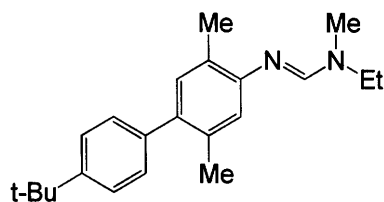


（比較化合物A）

【0226】

【化22】

40



（比較化合物B）

【0227】

更に、化合物番号123の本発明化合物（化合物123）、比較化合物A及び比較化合物Bについて、薬液の含有濃度を低濃度に調整して同様の試験を行った。

【0228】

結果を表26に示す。

【0229】

50

【表 2 6】

薬液濃度	防除価			
	100 ppm	40 ppm	20 ppm	10 ppm
化合物 1 2 3	100	100	100	100
比較化合物 A	100	70	20	10
比較化合物 B	95	70	70	40

【0 2 3 0】

表 2 6 から、本発明化合物（化合物 1 2 3）は低濃度でも優れた防除作用を発現するが、比較化合物 A 及び比較化合物 B では濃度の低下と共に防除作用が小さくなることがわかる。

10

【0 2 3 1】

試験例 6（コムギ赤かび病菌系生育阻害試験）

ポテトデキストロース寒天（PDA）平面培地上で、コムギ赤かび病（*Microdochium nivale*）菌を 25℃で培養した。PDA培地をオートクレーブ（110℃、3 分間）で溶解させ、15 ml ずつ試験管に分注し、オートクレーブ（120℃、15 分間）で高圧滅菌させた。培地の入った試験管を 50℃まで冷まさせ、本発明化合物を終濃度 10 ppm になるように添加し、シャーレ（ニッスイ P シャーレ浅型）に注いだ。培地の固化後、前述のシャーレで生育させておいた菌叢先端部より直径 5 mm の菌糸ディスクを移植し、25℃で 2～3 日培養させた。その後、菌糸の生育長を測定し、無処理と比較し阻害率を算出した。

20

【0 2 3 2】

上記表 5、表 6、表 7、表 8、表 9、表 10、表 11、表 12 及び表 13 に示す化合物番号 2、3、4、12、25、29、34、41、42、47、52、54、55、59、66、67、68、69、70、76、86、91、93、94、96、97、98、99、100、101、102、104、105、106、107、108、109、110、111、112、113、114、115、116、117、118、119、120、121、123、124、126、127、128、132、134、141、145、147、151、153、155、156、157、158、162、163、170、171、172、173、174、175、176、177 及び 179 の本発明化合物について試験したところ、いずれの化合物も 100% 阻害率を示した。

30

【0 2 3 3】

試験例 7（キュウリうどんこ病効果試験（揮散性））

直径 7.5 cm のポット植えのキュウリの第一葉上に、10 mm 角アルミ箔片を両面テープで接着させた。次いで、発明化合物のアセトン溶液にソルポール 355（東邦化学製）水溶液（本発明化合物の含有濃度：100 ppm）を加えて 100 ppm に調製した薬液を 50 µl ずつ、マイクロピペットを用いて滴下した。薬液風乾後、うどんこ病菌（*Sphaerotheca cucurbitae*）胞子懸濁液を噴霧接種し、接種 7 日後に、キュウリ第 1 葉の発病阻止円の直径を測定した。葉上の病斑出現状態を無処理区と比較調査し、アルミ箔周辺に直径 2 cm 以上の阻止円を形成した場合に揮散性の効果ありと判断される。

40

【0 2 3 4】

供試化合物としては、上記表 8～13 に示す化合物番号 69、85、91、93、98、123、124、126、127、147、158、161、162、163、170、171、172、174、175、176、比較化合物 A 及び比較化合物 B とした。

【0 2 3 5】

【表 2 7】

供試化合物	発病阻止円の直径 (c m)
化合物 6 9	2.75
化合物 8 5	6.0
化合物 9 1	6.0
化合物 9 3	6.0
化合物 9 8	9.5
化合物 1 2 3	9.5
化合物 1 2 4	3.75
化合物 1 2 6	6.5
化合物 1 2 7	2.0
化合物 1 4 7	2.5
化合物 1 5 8	3.75
化合物 1 6 1	6.0
化合物 1 6 2	8.0
化合物 1 6 3	8.0
化合物 1 7 0	9.5
化合物 1 7 1	7.0
化合物 1 7 2	7.0
化合物 1 7 4	7.0
化合物 1 7 5	7.0
化合物 1 7 6	7.0
比較化合物 A	0
比較化合物 B	0

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 D 209/48	(2006.01)	C 0 7 D 209/48	
C 0 7 F 7/10	(2006.01)	C 0 7 F 7/10	H
C 0 7 F 7/12	(2006.01)	C 0 7 F 7/10	C
A 0 1 N 37/52	(2006.01)	C 0 7 F 7/12	V
A 0 1 N 43/10	(2006.01)	C 0 7 F 7/12	T
A 0 1 N 55/00	(2006.01)	A 0 1 N 37/52	
A 0 1 N 43/40	(2006.01)	A 0 1 N 43/10	B
A 0 1 P 3/00	(2006.01)	A 0 1 N 55/00	D
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	A 0 1 N 55/00	C
		A 0 1 N 43/40	1 0 1
		A 0 1 P 3/00	
		C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査官 瀬下 浩一

- (56)参考文献 特表2010-502617 (JP, A)
 特表2001-513529 (JP, A)
 中国特許出願公開第101565416 (CN, A)
 米国特許出願公開第2006/0128747 (US, A1)
 特表平06-501952 (JP, A)
 特表2004-520292 (JP, A)
 特表2007-536286 (JP, A)
 特表平06-501487 (JP, A)
 特表2008-514650 (JP, A)
 特表2001-510174 (JP, A)
 特表2002-536354 (JP, A)
 特表2009-507895 (JP, A)
 国際公開第2011/073172 (WO, A1)
 TETRAHEDRON, 1997年, V53, P6835-6846
 J. Org. Chem., 2001年, V66, P4165-4169
 TETRAHEDRON, 2004年, V60, P9977-9982
 Chem. Rev., 2007年, V107, P874-922

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 2 5 7 / 1 2
 C 0 7 C 2 1 1 / 4 5
 C 0 7 C 3 3 5 / 3 2
 C 0 7 D 2 0 9 / 4 8
 C 0 7 D 2 1 3 / 3 8
 C 0 7 D 3 3 3 / 2 0
 C 0 7 F 7 / 1 0
 C 0 7 F 7 / 1 2
 A 0 1 N 3 7 / 5 2
 A 0 1 N 4 3 / 1 0
 A 0 1 N 4 3 / 4 0
 A 0 1 N 5 5 / 0 0
 A 0 1 P 3 / 0 0

C07B 61/00

CAplus/REGISTRY (STN)