

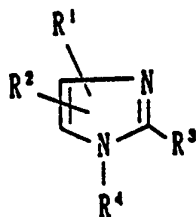


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|--|--|--|
| (51) 国際特許分類 6 C07D 233/64, 233/88, 233/68, 233/90, 233/92, 233/93, 233/94, 401/10, 401/12, A01N 43/50 | A1 | (11) 国際公開番号 WO 95/04724 (43) 国際公開日 1995年2月16日 (16.02.1995) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP94/01319 (22) 国際出願日 1994年8月10日(10. 08. 94) (30) 優先権データ 特願平5/219057 1993年8月11日(11. 08. 93) JP 特願平5/288687 1993年10月25日(25. 10. 93) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者;および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 萩原健司(HAGIWARA, Kenji)(JP/JP) 高田光正(TAKADA, Mitsumasa)(JP/JP) 丸山道明(MARUYAMA, Michiaki)(JP/JP) 松田逸彦(MATSUDA, Michihiko)(JP/JP) 波多野達平(HATANO, Renpei)(JP/JP) 佐野慎亮(SANO, Shinsuke)(JP/JP) 〒250-02 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa, (JP) 満井 順(MITSUI, Jun)(JP/JP) 〒421-04 静岡県榛原郡榛原町坂部62-1 日本曹達株式会社 榛原農業研究所内 Shizuoka, (JP) | (74) 代理人 弁理士 東海裕作, 外(TOKAI, Yusaku et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP) (81) 指定国 BR, CN, JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 | |

(54) Title : IMIDAZOLE DERIVATIVE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND PEST CONTROL DRUG

(54) 発明の名称 イミダゾール誘導体、製法及び有害生物防除剤



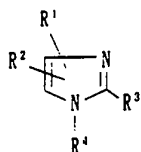
(I)

(57) Abstract

An imidazole derivative represented by general formula [I], which has insecticidal, acaricidal and agrohorticultural bactericidal activities, wherein R¹ represents phenyl which may be substituted by halogen, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ haloalkyl, C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₆ haloalkoxy, C₁-C₆-alkoxy-substituted C₁-C₆ alkoxy, optionally substituted phenyl, optionally substituted pyridyl, optionally substituted phenoxy, optionally substituted pyridyloxy, C₂-C₆ alkenyloxy, C₂-C₆ haloalkenyloxy, C₂-C₆ alkynyloxy, C₂-C₆ haloalkynyloxy, nitro, C₁-C₆ alkylthio, C₁-C₆ alkylsulfanyl, C₁-C₆ alkylsulfonyl, di(C₁-C₆ alkyl) sulfamoyl, cyano, C₁-C₆ alkoxycarbonyl or C₁-C₆ alkylcarbonyl, or which may be fused with a benzene ring to form naphthyl; R² represents C₁-C₆ alkoxycarbonyl, C₁-C₆-alkoxy-substituted C₁-C₆ alkoxycarbonyl, cyano, R¹R²NCO (wherein R¹ and R² represent each hydrogen, C₁-C₆ alkyl or optionally substituted phenyl), C₁-C₆ alkylthiocarbonyl, C₁-C₆ alkoxycarboimidoyl, carboxy, halogen, C₁-C₆ haloalkyl, formyl or nitro; R³ represents hydrogen, optionally halogenated phenyl, C₁-C₆ haloalkyl, C₁-C₁₂ alkyl, benzoyl, C₁-C₆ alkoxycarbonyl, C₁-C₆ alkylcarbonyl, aralkyl or C₃-C₇ cycloalkyl; and R⁴ represents hydrogen, C₁-C₆ alkyl (which may be substituted by C₁-C₆ alkoxy, optionally substituted aralkyloxy, C₁-C₆-alkoxy-substituted C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₆ acyloxy, C₁-C₆ alkoxycarbonyloxy, C₁-C₆ acylamido, C₂-C₆ alkenyloxy, C₂-C₆ alkynyloxy, R³SO_n (wherein R³ represents C₁-C₆ alkyl or optionally substituted phenyl, and n represents an integer of 0 to 2), optionally substituted benzoyl, C₁-C₆ alkoxycarbonyl, di(C₁-C₆ alkyl) phosphinyl, cyano or thiocyanato), aralkyl, C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₁-C₆ alkylcarbonyl or cyano, provided R² and R⁴ may form together a ring.

(57) 要約

本発明は優れた殺虫・殺ダニ、農園芸用殺菌活性を有する式〔I〕で表わされるイミダゾール誘導体に関する。



〔I〕

〔式中、R¹ は、フェニル基（このフェニル基はハロゲン原子、C₁₋₆ アルキル基、C₁₋₆ ハロアルキル基、C₁₋₆ アルコキシ基、C₁₋₆ ハロアルコキシ基、C₁₋₆ アルコキシC₁₋₆ アルコキシ基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいピリジル基、置換されていてもよいフェノキシ基、置換されていてもよいピリジロキシ基、C₂₋₆ アルケニルオキシ基、C₂₋₆ ハロアルケニルオキシ基、C₂₋₆ アルキニルオキシ基、C₂₋₆ ハロアルキニルオキシ基、ニトロ基、C₁₋₆ アルキルチオ基、C₁₋₆ アルキルスルフィニル基、C₁₋₆ アルキルスルホニル基、ジC₁₋₆ アルキルスルファモイル基、シアノ基、C₁₋₆ アルコキシカルボニル基またはC₁₋₆ アルキルカルボニル基で置換されていてもよく、また、ベンゼン環と縮合してナフチル基を形成してもよい。）を表わす。

R² は、C₁₋₆ アルコキシカルボニル基、C₁₋₆ アルコキシC₁₋₆ アルコキシカルボニル基、シアノ基、r¹ r² NCO基（r¹、r² は水素原子、C₁₋₆ アルキル基、置換されていてもよいフェニル基を表す）、C₁₋₆ アルキルチオカルボニル基、C₁₋₆ アルコキシカルボイミドイル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、C₁₋₆ ハロアルキル基、ホルミル基、ニトロ基を表す。

R³ は、水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基、C₁₋₆ ハロアルキル基、C₁₋₁₂ アルキル基、ベンゾイル基、C₁₋₆ アルコキシカルボニル基、C₁₋₆ アルキルカルボニル基、アラルキル基またはC₃₋₇ シクロアルキル基を表す。

R⁴ は、水素原子、C₁₋₆ アルキル基（このアルキル基は、C₁₋₆ アルコキシ基、置換されていてもよいアラルキルオキシ基、C₁₋₆ アルコキシC₁₋₆ アルコキシ基、C₁₋₆ アシルオキシ基、C₁₋₆ アルコキシカルボニルオキシ基、C₁₋₆ アシルアミド基、C₂₋₆ アルケニルオキシ基、C₂₋₆ アルキニルオキシ基、r³ SO_n（r³ はC₁₋₆ アルキル基または置換されていてもよいフェニル基であり、n は0~2の整数を表す）、置換されてもよいベンゾイル基、C₁₋₆ アルコキシカルボニル基、ジC₁₋₆ アルキルホスフィニル基、シアノ基またはチオシアネートで置換されていてもよい）、アラルキル基、C₂₋₆ アルケニル基またはC₂₋₆ アルキニル基、C₁₋₆ アルキルカルボニル基またはシアノ基であり、また、R² とR⁴ で環を形成してもよい。]

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

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

明 細 書

イミダゾール誘導体、製法及び有害生物防除剤

技術分野：

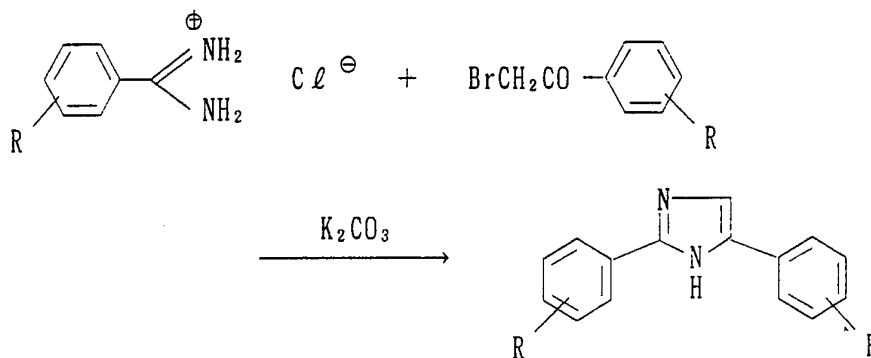
本発明は新規なイミダゾール誘導体、製法及び有害生物防除剤に関する。

背景技術：

農園芸作物の栽培に当り、作物の病虫害に対して多数の防除薬剤が使用されているが、その防除効力が不十分であったり、薬剤耐性の病原菌や害虫の出現によりその使用が制限されたり、また植物体に薬害や汚染を生じたり、あるいは人畜魚類に対する毒性が強かったりすることから、必ずしも満足すべき防除薬とは言い難いものが少なくない。従って、かかる欠点の少ない安全に使用できる薬剤の出現が強く要請されている。

本発明化合物に類似した化合物を開示したものとして、DE 3, 902, 772号には、2-ハロ-4-フェニルイミダゾール-5-カルボン酸誘導体が除草剤の解毒作用を有することが記載されているが、殺虫、殺ダニ、農園芸用殺菌剤としての記載はない。

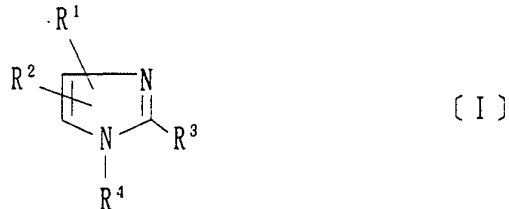
また、Liebig's. Ann. Chem., 1975, 160-194には、下記の反応が記載されている。



発明の開示：

本発明の目的は、工業的に有利に合成でき効果が確実で安全に使用できる有害生物防除剤となりうる新規化合物を提供することにある。

本発明は、式〔I〕



〔式中、 R^1 は（ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} ハロアルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、 C_{1-6} ハロアルコキシ基、 C_{1-6} アルコキシ C_{1-6} アルコキシ基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいピリジル基、置換されていてもよいフェノキシ基、置換されていてもよいピリジルオキシ基、 C_{2-6} アルケニルオキシ基、 C_{2-6} ハロアルケニルオキシ基、 C_{2-6} アルキニルオキシ基、 C_{2-6} ハロアルキニルオキシ基、ニトロ基、 C_{1-6} アルキルチオ基、 C_{1-6} アルキルスルフィニル基、 C_{1-6} アルキルスルホニル基、ジ C_{1-6} アルキルスルファモイル基、シアノ基、 C_{1-6} アルコキシカルボニル基または C_{1-6} アルキルカルボニル基）で置換されていてもよいフェニル基を表し、また、このフェニル基はベンゼン環と縮合してナフチル基を形成してもよい。

R^2 は C_{1-6} アルコキシカルボニル基、 C_{1-6} アルコキシ C_{1-6} アルコキシカルボニル基、シアノ基、 r^1 r^2 NCO基（ r^1 、 r^2 はそれぞれ独立して水素原子、 C_{1-6} アルキル基、置換されていてもよいフェニル基を表す）、 C_{1-6} アルキルチオカルボニル基、 C_{1-6} アルコキシカルボイミドイル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、 C_{1-6} ハロアルキル基、ホルミル基またはニトロ基を表す。

R^3 は、ハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基、 C_{1-6} ハロアルキル基、 C_{1-12} アルキル基、ベンゾイル基、 C_{1-6} アルコキシカルボニル基、 C_{1-6} アルキルカルボニル基、アラルキル基、 C_{3-7} シクロアルキル基、又は水素原子を表す。

R^4 は水素原子、（置換されていてもよいアラルキルオキシ基、 C_{1-6} アルコ

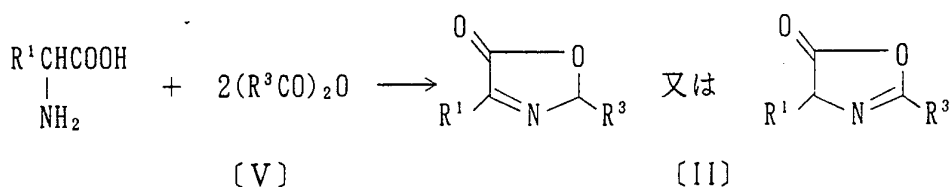
キシ基、C₁₋₆ アルコキシC₁₋₆アルコキシ基、C₁₋₆ アシルオキシ基、C₁₋₆ アルコキシカルボニルオキシ基、C₁₋₆アシルアミド基、C₂₋₆ アルケニルオキシ基、C₂₋₆ アルキニルオキシ基、r³ SO_n (r³ はC₁₋₆ アルキル基または置換されていてもよいフェニル基であり、nは0~2の整数を示す)、置換されてもよいベンゾイル基、C₁₋₆ アルコキシカルボニル基、ジC₁₋₆ アルキルホスフィニル基、シアノ基、チオシアネート基} で置換されていてもよいC₁₋₆ アルキル基、アラルキル基、C₂₋₆ アルケニル基、C₂₋₆ アルキニル基、C₁₋₆ アルキルカルボニル基またはシアノ基であり、また、R² とR⁴ で一体となって環を形成してもよい。) で表わされるイミダゾール誘導体、製法および有害生物防除剤である。

例えば、R¹ のフェニル基を置換するフェニル基、ピリジル基、フェノキシ基及びピリジルオキシ基の置換基としては、ハロゲン原子、C₁₋₆ ハロアルキル基等が挙げられる。

R⁴ のアルキル基を置換するアラルキルオキシ基、ベンゾイル基及びr³ のフェニル基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子等が挙げられる。

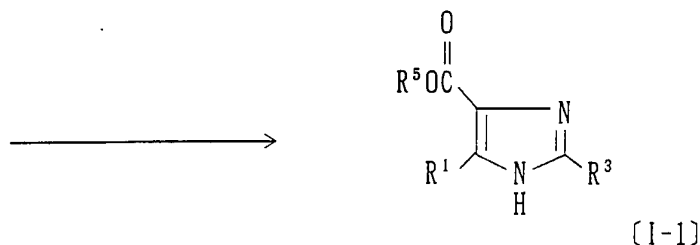
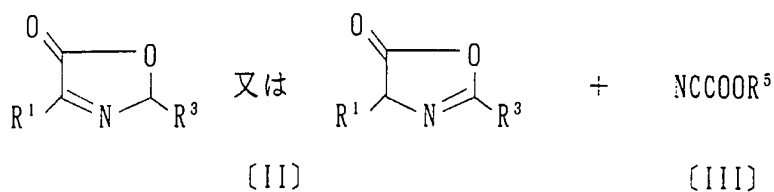
本発明化合物の製法は次の通りである。

(a)

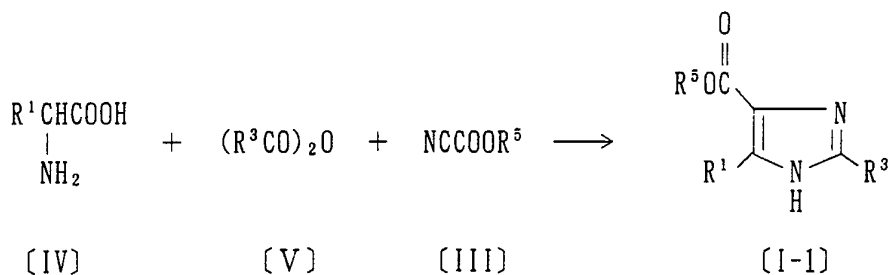


(式中、R¹、R³ は前記と同じ意味を表す。)

反応は、無溶媒又はアセトニトリル、酢酸エチル等のエステル類、トルエンなどの芳香族炭化水素類等の適当な不活性な有機溶媒中で加熱することによって得られる。これを単離してもよいし、粗製物のまま次の反応を行なってもよい。

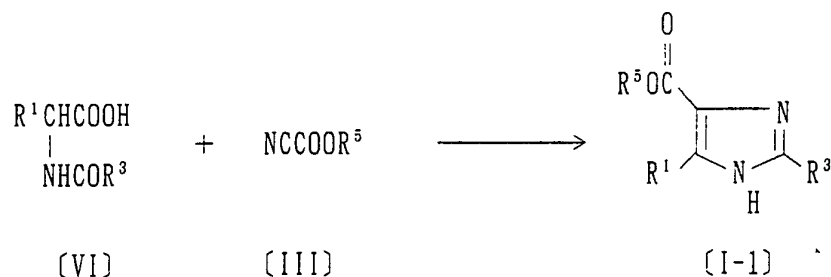


(b)



(式中、 R^1 、 R^3 、 R^5 は前記と同じ意味を表す。)

反応は不活性溶媒中、3価のリン化合物触媒及び脱水剤存在下、室温～120℃で行われる。3価のリン化合物とその量、反応溶媒は前記(a)と同様である。また脱水剤としては、例えば、酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミドなどが挙げられ、式〔V〕で表される化合物の使用が好ましい。

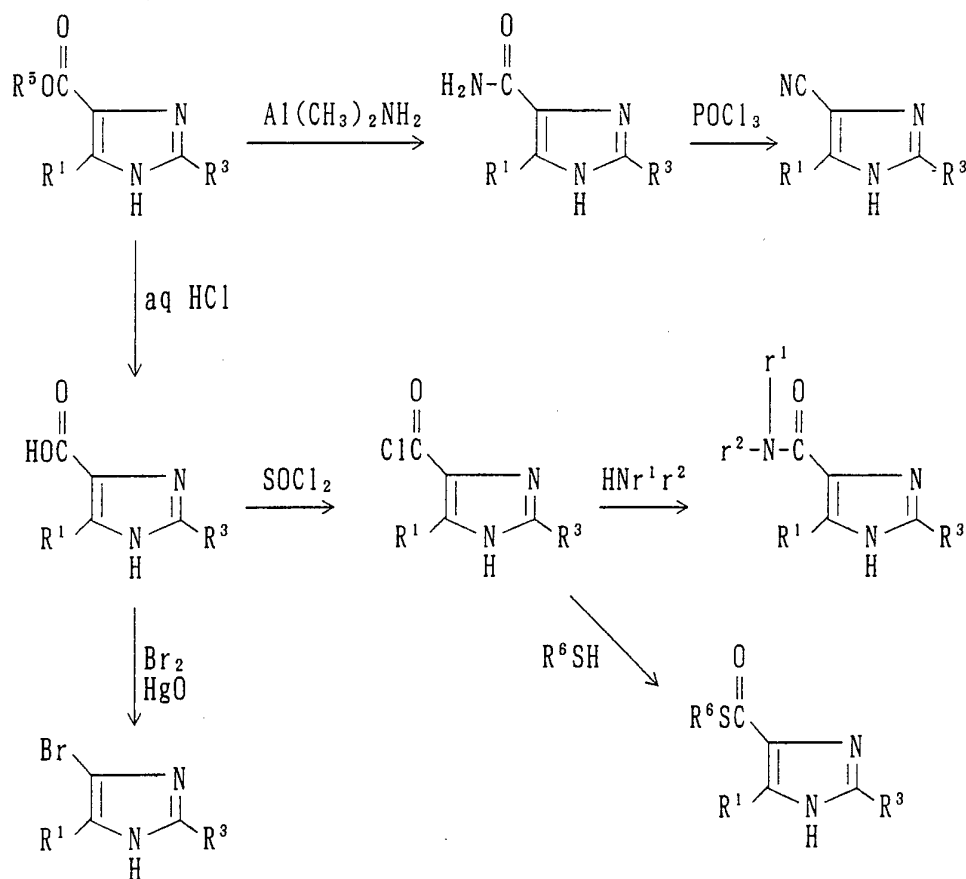


(式中、 R^1 、 R^3 、 R^5 は前記と同じ意味を表す。)

反応は不活性溶媒中、3価のリン化合物触媒及び脱水剤存在下、室温～120

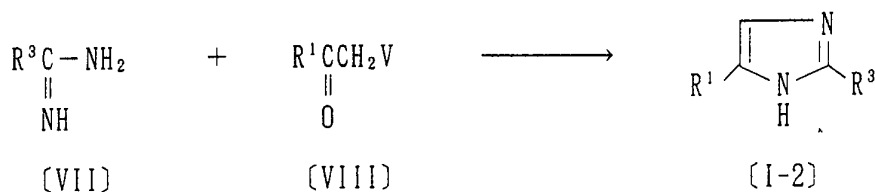
℃で行われる。3価のリン化合物とその量、反応溶媒は前記(a)と同様である。また脱水剤としては、例えば、酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミドなどが挙げられる。

(c) 式〔I〕でR²がアルコキシカルボニル基である化合物からの変換



(式中、R¹, R³, R⁵, r¹, r²は前記と同じ意味を表し、R⁶はC₁₋₆アルキル基を表す。)

(d) また、本発明化合物は次の方法によっても製造できる。



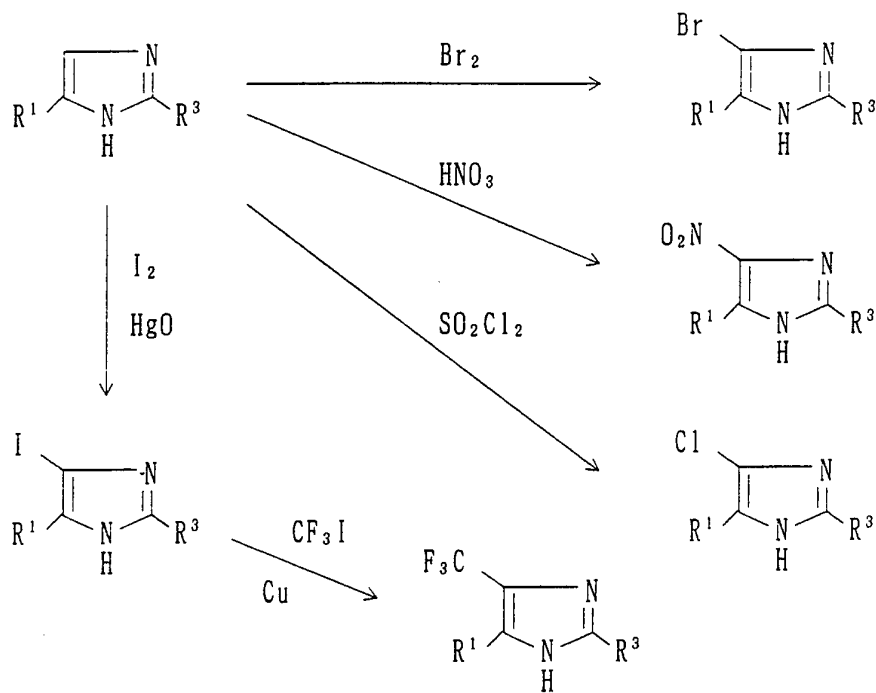
(式中、R¹, R³は前記と同じ意味を表し、Vはハロゲン原子を表す。)

反応は塩基の存在下、無溶媒又は溶媒中、 $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲の反応温度で進行する。塩基としては、水酸化アルカリ、炭酸アルカリ、水素化ナトリウム、三級アミン、ピリジンなどを使用できるが、原料である式〔VII〕で表わされるアミジン類を2当量以上用いて塩基の役割を兼ねさせることもできる。

特に R^3 がハロアルキル基の場合は、式〔VII〕で表わされるアミジン類を2当量以上用いて塩基の役割を兼ねさせると収率がよく好ましい。

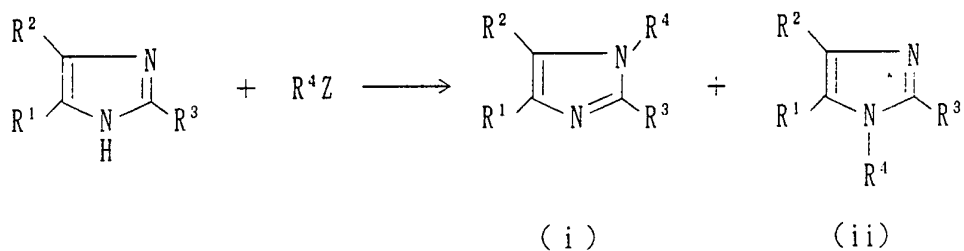
用いられる反応溶媒としては、アセトン、DMF、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエンなどが挙げられる。

(e) 式〔I-2〕で表わされる化合物からの変換



(式中、 R^1 、 R^3 は前記と同じ意味を表す。)

(f) イミダゾール環のNH部の変換



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は前記と同じ意味を表し、 Z は脱離基を表す。
) 脱離基としては、例えば、塩素、臭素等のハロゲン原子、 OSO_2R^4 (R^4 はメチル基等のアルキル基、 p -トリル基等の置換されてもよいフェニル基を表す。) などである。

反応は、不活性溶媒中、塩基存在下に $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ で行われる。

通常 (i) (ii) の2種の生成物が得られる。

反応に使用される塩基として、例えば、カリウム、 t -ブトキシドなどの金属アルコキシド、 $NaOH$ などの水酸化アルカリ、炭酸カリウム、ソジウムヒドライドなどの水素化アルカリ、トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基などが挙げられる。

また、用いられる溶媒として、例えば、THF、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル、クロロホルム、DMF、DMSO、エタノールなどが挙げられる。

いずれの場合も反応終了後は通常の後処理を行うことにより目的物を得ることができる。

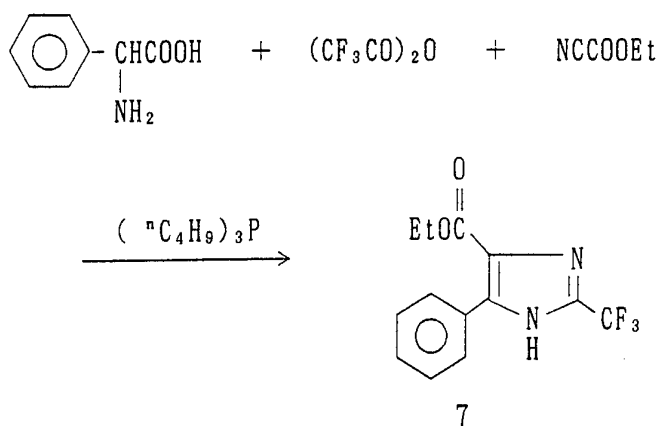
本発明化合物の構造は、IR、NMR、MASS等から決定した。

本発明を実施するための最良の形態：

次に実施例を挙げ、本発明を更に詳細に説明する。

(実施例1)

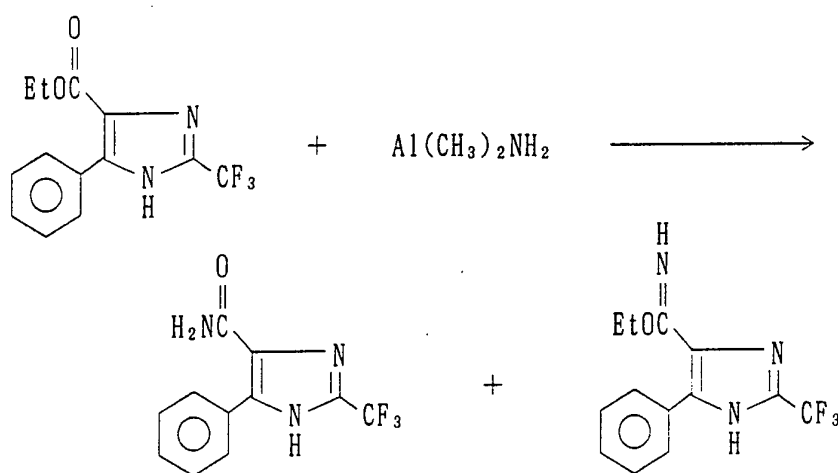
4-エトキシカルボニル-5-フェニル-2-トリフルオロメチルイミダゾール (化合物番号II-45) の合成



フェニルグリシン 30.20 g (0.2 モル) に室温攪拌下、無水トリフルオロ酢酸 84.00 g (0.4 モル) を滴下し、徐々に加熱昇温し、2 時間還流した。反応混合物をロータリーエバポレーターにて減圧濃縮し、残渣に 30 ml のトルエンを加え再度減圧濃縮することにより粗製の 4-フェニル-2-トリフルオロメチル- Δ^3 -オキサゾリン-5-オンを得た。これに 200 ml のトルエンとシアノギ酸エチル 19.80 g (0.2 モル) を加え、室温で攪拌下トリブチルホスフィン 13.47 g (0.067 モル) を滴下した。反応液を徐々に加熱し、2 時間還流した。反応混合物をロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶媒 ベンゼン/酢酸エチル=5/1) にて精製し、目的物 47.93 g を得た (収率 84%)。m. p. 148-152°C

(実施例 2)

4-カルバモイル-5-フェニル-2-トリフルオロメチルイミダゾール (化合物番号 II-53) および 4-エトキシカルボイミドイル-5-フェニル-2-トリフルオロメチルイミダゾール (化合物番号 II-52) の合成



2.0 M トリメチルアルミニウムヘキサン溶液 38.3 ml (0.076 モル) を窒素気流下でフラスコに仕込み、これに予めアンモニアガス 1.3 g (0.076 モル) を乾燥 THF 100 ml に溶解した溶液を氷冷下、滴下した。窒素

気流下室温で1時間攪拌した後、4-エトキシカルボニル-5-フェニル-2-トリフルオロメチルイミダゾール12.41g(0.0437モル)をTHF180mlに溶解した液を滴下した。反応混合物を室温で2時間攪拌した後1時間加熱還流した。冷却後、窒素気流中で反応混合物に希塩酸を氷冷下に滴下して有機アルミニウム化合物を分解し、発泡しなくなった時点で水150mlを加え分液した。THF層は無水硫酸マグネシウムで脱水し、口過、減圧濃縮後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒 クロロホルム/メタノール=20/1)で精製し2種の生成物を得た。

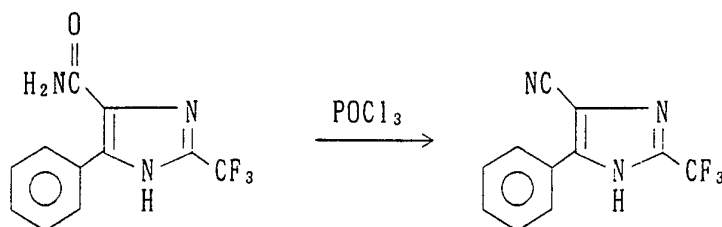
4-カルバモイル-5-フェニル-2-トリフルオロメチルイミダゾール(5.65g, 収率51%) m. p. 115-118°C

4-エトキシカルボイミドイル-5-フェニル-2-トリフルオロメチルイミダゾール(0.85g, 収率7%) m. p. 177-178°C

(実施例3)

4-シアノ-5-フェニル-2-トリフルオロメチルイミダゾール

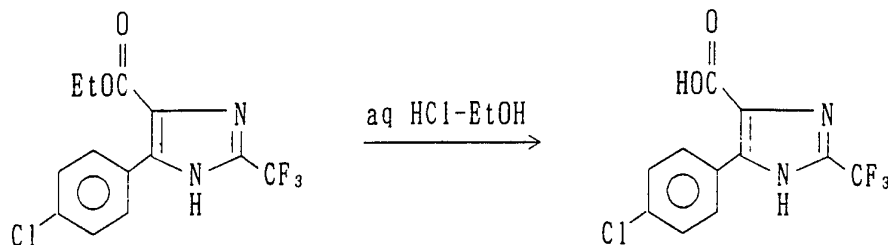
(化合物番号II-54)の合成



4-カルバモイル-5-フェニル-2-トリフルオロメチルイミダゾール5.19g(0.0203モル)にオキシ塩化リン30mlを加え、30分加熱還流した。冷却後反応混合物を氷水中に投入し、攪拌下、液温を50°C以下に保ちながら過剰のオキシ塩化リンを分解させた。クロロホルム-酢酸エチル(1:1)の混合溶媒で抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し口過、減圧濃縮し、目的物の結晶4.19gを得た。(収率87%) m. p. 183-187°C

(実施例4)

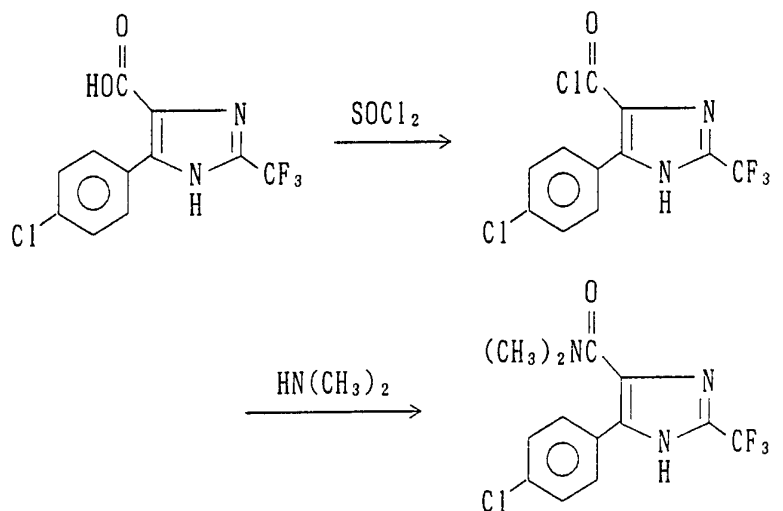
4-カルボキシ-5-(4-クロロフェニル)-2-トリフルオロメチルイミダゾール (化合物番号II-59) の合成



5-(4-クロロフェニル)-4-エトキシカルボニル-2-トリフルオロメチルイミダゾール 1.6 g (0.005モル) に EtOH 20 ml、6 N 塩酸 10 ml を加え 3 日間加熱還流した。反応液を冷却後、減圧濃縮した残渣にカゼイソーダ水溶液を加え強アルカリ性にした。この液を酢酸エチルで分液して未反応の原料を回収した。水層を氷冷下希塩酸で中和したのち、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで脱水、ろ過、溶媒を減圧留去して目的物 0.70 g を得た。(収率 49%) d. p. 224 °C

(実施例 5)

5-(4-クロロフェニル)-4-N,N-ジメチルカルバモイル-2-トリフルオロメチルイミダゾール (化合物番号II-50) の合成

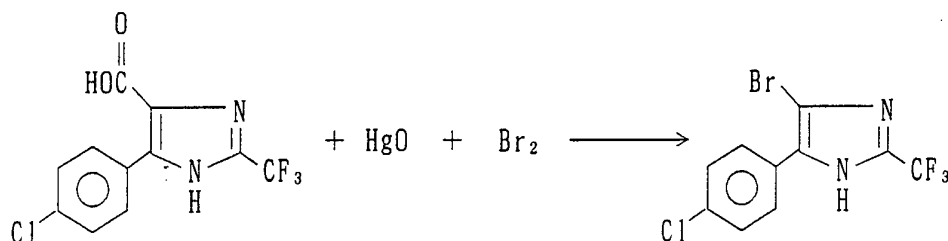


4-カルボキシ-5-(4-クロロフェニル)-2-トリフルオロメチルイミ

ダゾール 2.47 g (0.0085 モル) を塩化チオニル 10 ml に加え、1 時間加熱還流した。過剰の塩化チオニルを減圧留去し、黄色の酸クロライド粗成物 2.6 g を得た。水 10 ml、クロロホルム 20 ml および 50% ジメチルアミン水溶液 13 ml をフラスコに仕込み、そこに酸クロライド粗成物 2.6 g のクロロホルム 20 ml 懸濁液を氷冷下攪拌しながら滴下した。酸クロライドの結晶は徐々に溶解し、1 時間後には完全に溶解した。希塩酸を滴下し、水層を酸性としたのちクロロホルム層を分液し、水層をさらに酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせ無水硫酸マグネシウムで脱水、濾別後、減圧濃縮して得られた結晶をクロロホルムで洗浄し、目的物 1.35 g を得た。クロロホルム洗浄液よりシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて目的物 0.4 g をさらに得た。収率 66%
m. p. 226-227°C

(実施例 6)

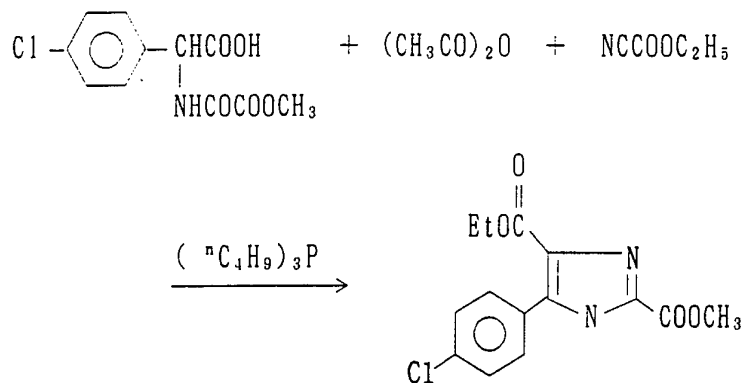
4-ブロモ-5-(4-クロロフェニル)-2-トリフルオロメチルイミダゾール (化合物番号 II-88) の合成



4-カルボキシ-5-(4-クロロフェニル)-2-トリフルオロメチルイミダゾール 2 g (0.0069 モル)、赤色酸化水銀 1.13 g (0.01 モル)、四塩化炭素 15 ml を攪拌下還流しながら臭素 1.1 g の四塩化炭素溶液 5 ml を滴下した。一時間還流したのち、反応混合物をろ過し、酢酸エチルで洗浄した。ろ液を合わせ、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水、ろ過後、減圧濃縮した。残渣をクロロホルムに溶解し不溶物を濾別したのちシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶媒クロロホルム) で精製して目的物 1.2 g を得た。(収率 54%) m. p. 174-179°C

(実施例 7)

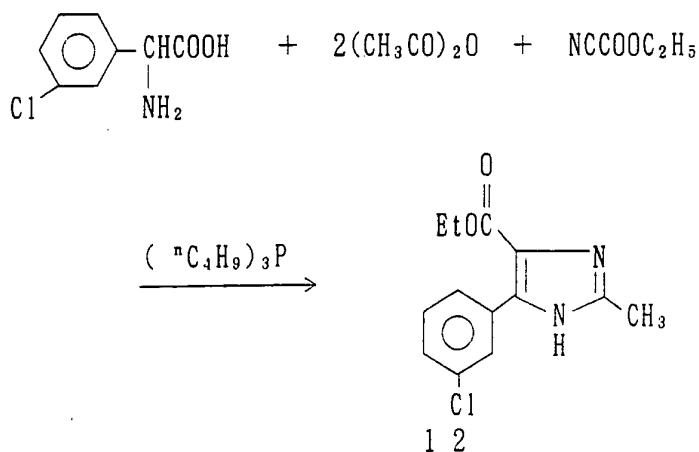
5-(4-クロロフェニル)-4-エトキシカルボニル-2-メトキシカルボニルイミダゾール (化合物番号II-31) の合成



2-(4-クロロフェニル)-N-メチルオキサリルグリシン 1.36 g (0.005 モル)、無水酢酸 0.51 g (0.005 モル) およびシアノギ酸エチル 0.50 g (0.005 モル) をトルエン 20 ml に溶解し、攪拌しながらトリブチルホスフィン 1.01 g (0.005 モル) を滴下した。反応液を徐々に昇温し、100℃で1時間加熱した。冷却後反応混合物を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して目的物 0.9 g を得た。(収率 58%) m. p. 149-151℃

(実施例 8)

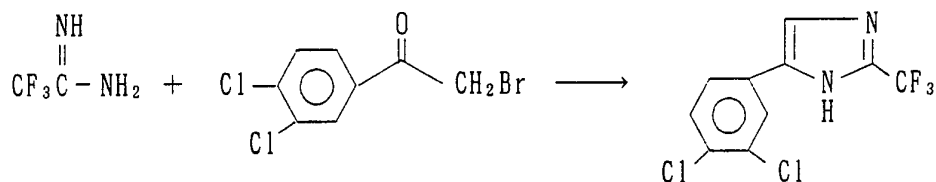
5-(3-クロロフェニル)-4-エトキシカルボニル-2-メチルイミダゾール (化合物番号II-16) の合成



2-(3-クロロフェニル)グリシン1.86g(0.01モル)、無水酢酸2.04g(0.02モル)およびシアノギ酸エチル0.99g(0.01モル)をトルエン10mlに加え、攪拌しながらトリブチルホスフィン2.02g(0.01モル)を滴下した。反応液を徐々に昇温し30分還流した。反応混合物を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒 クロロホルム/メタノール=20/1)で精製することにより、目的物1.53gを得た。
(収率58%) $n_D^{23.0} 1.5576$

(実施例9)

5-(3,4-ジクロロフェニル)-2-トリフルオロメチルイミダゾールの合成

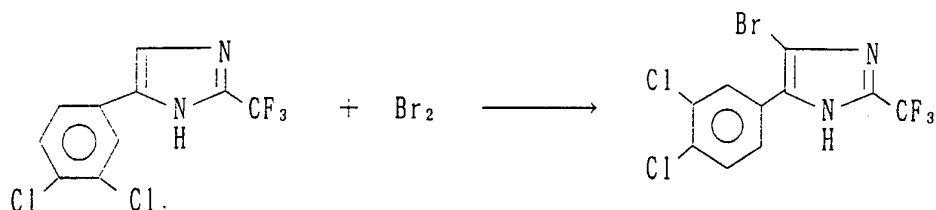


3,4-ジクロロフェナシルプロマイド21.5g(0.08モル)を、トリフルオロアセトアミジン22.4g(0.2モル)のDMF160mlおよびアセトン240ml混合液中に室温で滴下したのち、混合物を室温で24時間攪拌した。アセトンを減圧留去し、残留物を500mlの氷水にあけ、ベンゼン-酢酸エチル=1:1の混合溶液500mlで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、ろ過、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、16.5gの5-(3,4-ジクロロフェニル)-2-トリフルオロメチルイミダゾールを得た。
m. p. 179-180°C (収率73.5%)

(実施例10)

4-ブロモ-5-(3,4-ジクロロフェニル)-2-トリフルオロメチルイ
13

ミダゾール（化合物番号II-108）の合成

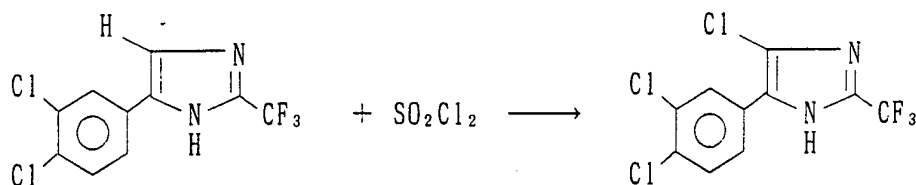


5-(3,4-ジクロロフェニル)-2-トリフルオロメチルイミダゾール 1.99 g (7.08ミリモル) をクロロホルム 35 ml に溶解し、臭素 1.36 g (8.5ミリモル) のクロロホルム 10 ml 溶液を氷冷下に滴下した。室温で 1 時間攪拌したのち反応液を水に投入し、クロロホルム層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、脱水濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物 1.91 g を得た。

m. p. 201-202°C (収率 75%)

(実施例 11)

4-クロロ-5-(3,4-ジクロロフェニル)-2-トリフルオロメチルイミダゾール（化合物番号II-149）の合成

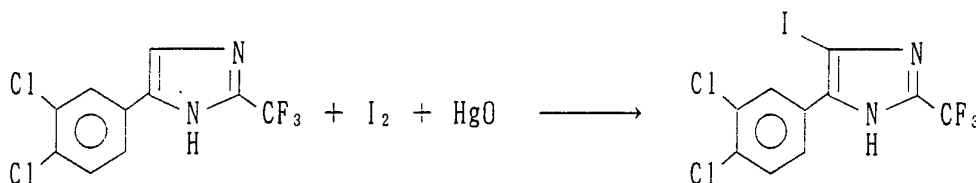


5-(3,4-ジクロロフェニル)-2-トリフルオロメチルイミダゾール 1.70 g (6.05ミリモル) を酢酸 60 ml に溶解し、塩化スルフリル 0.90 g (6.6ミリモル) を室温で滴下した。室温で 2 時間攪拌したのち氷水に投入し、酢酸エチル/ベンゼン=1/1 の溶媒で抽出し、有機層を水及び炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、脱水濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的物 1.56 g を得た。(収率 82%)

m. p. 192-193°C

(実施例 12)

5-(3,4-ジクロロフェニル)-4-ヨード-2-トリフルオロメチルイミダゾール(化合物番号II-156)の合成

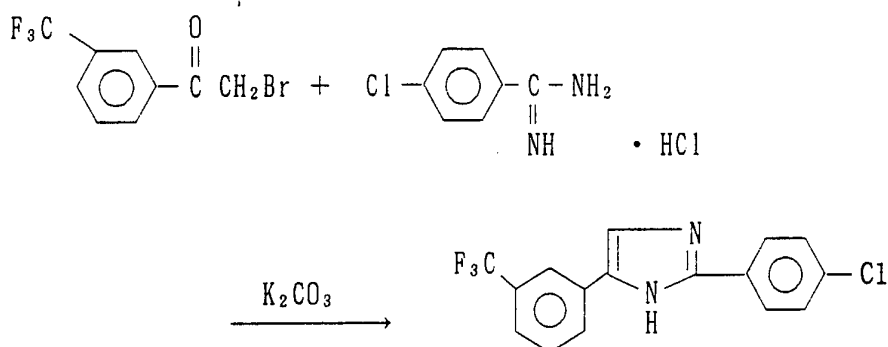


5-(3,4-ジクロロフェニル)-2-トリフルオロメチルイミダゾール 1.23 g (4.4 ミリモル) をクロロホルム 150 ml に溶解し、ヨウ素 1.12 g (4.4 ミリモル) を加えた。更に赤色酸化水銀 0.79 g (3.6 ミリモル) を加え、室温で 3 時間攪拌した。

反応液を濾過し、濾液を亜硫酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、脱水、濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 1.7 g を得た。(収率 95%) m. p. 201-202 °C

(参考例 1)

2-(4-クロロフェニル)-5-(3-トリフルオロメチルフェニル)イミダゾールの合成



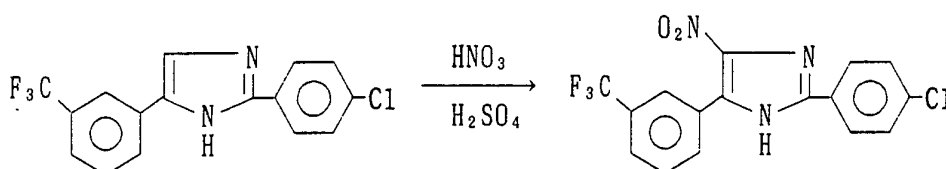
3-トリフルオロメチルフェナシルブロマイド 7.54 g (0.028 モル) を、4-クロロベンズアミジン塩酸塩 6 g (0.032 モル) の DMF 70 ml 及びアセトン 100 ml の混合溶液に滴下した。混合物を室温で攪拌しながら炭

酸カリウム 22.5 g (0.16 モル) を添加したのち、さらに室温で 72 時間攪拌した。反応混合物を 500 ml の氷水にあけ、ベンゼン 200 ml 及び酢酸エチル 200 ml の混合溶媒で抽出した。有機層を水および無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、4.08 g の 2-(4-クロロフェニル)-5-(3-トリフルオロメチルフェニル)イミダゾールを得た。

m. p. 178-179°C (収率 45%)

(実施例 13)

2-(4-クロロフェニル)-4-ニトロ-5-(3-トリフルオロメチルフェニル)イミダゾール (化合物番号 II-162) の合成

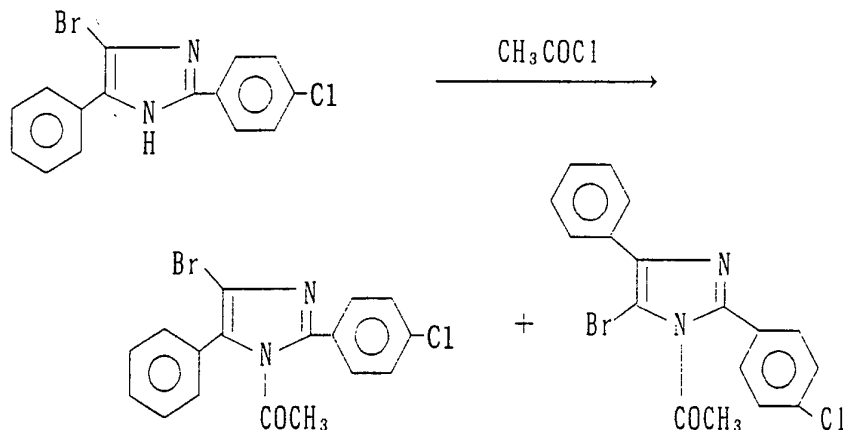


2-(4-クロロフェニル)-5-(3-トリフルオロメチルフェニル)イミダゾール 1.03 g (3.2 ミリモル) を 0°C に冷却した濃硫酸 40 ml に添加し、溶解した。次いで濃硝酸 (C. HNO₃, 70%) 0.29 g (3.2 ミリモル) を 0°C でゆっくりと滴下し、徐々に室温にもどして室温で 3 時間攪拌した。反応混合物を、100 ml の氷水にあけ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち濃縮した。得られた粗結晶をエーテルで洗浄することにより、0.88 g の 2-(4-クロロフェニル)-4-ニトロ-5-(3-トリフルオロメチルフェニル)イミダゾールを得た。

m. p. 253-255°C (収率 75%)

(実施例 14)

1-アセチル-4(5)-ブromo-2-(4-クロロフェニル)-5(4)-フェニルイミダゾール(化合物番号II-161、I-98)の製造



トリエチルアミン0.68g(0.0067mol)を4-ブromo-2-(4-クロロフェニル)-5-フェニルイミダゾール1.0g(0.003mol)のDMF30ml溶液中に添加した。室温で5分間攪拌後、アセチルクロライド0.52g(0.0067mol)を滴下し、室温でさらに4時間攪拌した。反応液を氷水100mlにあけ、酢酸エチル150mlで抽出した。酢酸エチル層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。得られた粗結晶をヘキサン-エーテル混合溶液で洗浄することにより、0.76gの1-アセチル-4-ブromo-2-(4-クロロフェニル)-5-フェニルイミダゾールを得た。

m. p. 114-116°C(収率76%)

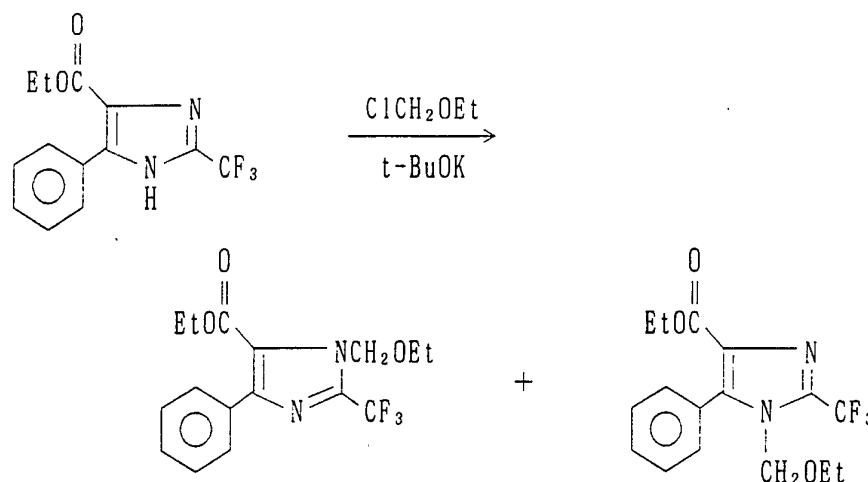
さらに、ヘキサン-エーテルの洗浄液を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製することにより、1-アセチル-5-ブromo-2-(4-クロロフェニル)-4-フェニルイミダゾールを得た。

m. p. 130-131°C(収率7%)

(実施例 15) X=H R=CH₂OC₂H₅である化合物の合成

5-エトキシカルボニル-1-エトキシメチル-4-フェニル-2-トリフルオロメチルイミダゾールと4-エトキシカルボニル-1-エトキシメチル-5-フェニル-2-トリフルオロメチルイミダゾール(化合物番号I-24とII-4

6) の合成



2-エトキシカルボニル-5-フェニル-2-トリフルオロメチルイミダゾール 2.0 g (0.007 mol) の 70 ml の乾燥した THF 溶液に、カリウム *t*-ブトキシド 1.18 g (0.0105 mol) を添加し、10 分間室温で攪拌した。これにクロロメチルエチルエーテル 1.0 g (0.0106 mol) を滴下し、室温でさらに 24 時間攪拌した。反応混合物を水に投入し、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで脱水し、ろ過、減圧濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶媒 ベンゼン/酢酸エチル = 9/1) で精製し、2 種の生成物を得た。

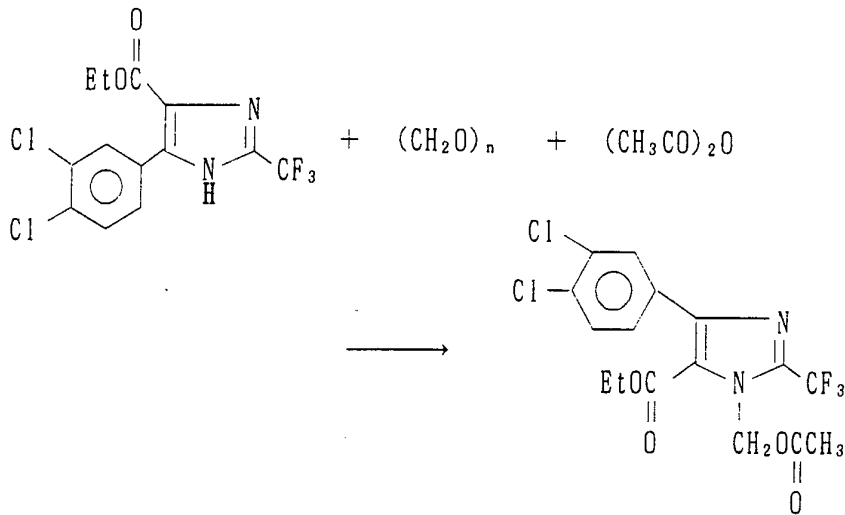
5-エトキシカルボニル-1-エトキシメチル-4-フェニル-2-トリフルオロメチルイミダゾール 1.47 g (収率 61%) $n_D^{23.8} 1.5004$

4-エトキシカルボニル-1-エトキシメチル-5-フェニル-2-トリフルオロメチルイミダゾール 0.44 g (収率 18%) $n_D^{24.0} 1.4946$

化合物 II-46 の NMR スペクトルにおいて、1 位の N-CH₂ プロトンとベンゼン環オルト位プロトンとの間に NOE が観測されることから、その構造が確認された。

(実施例 16)

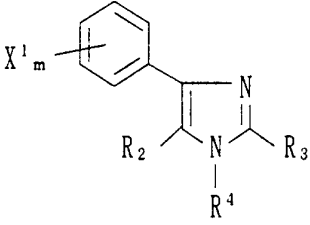
1-アセトキシメチル-4-(3,4-ジクロロフェニル)-5-エトキシカルボニル-2-トリフルオロメチルイミダゾール (化合物番号 I-80) の合成



5-(3,4-ジクロロフェニル)-4-エトキシカルボニル-2-トリフルオロメチルイミダゾール 7.06 g (0.02 モル) と無水酢酸 20 ml、パラホルムアルデヒド 0.83 g、及び、p-トルエンスルホン酸 0.52 g を混合して、混合物を 26 時間加熱還流した。反応物を氷水に投入し、酢酸エチル/ベンゼン = 1/1 の混合溶媒で抽出し、有機層を水洗、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、脱水濃縮後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して目的物 1.83 g を得た。(収率 21%) $n_D^{24.6} 1.5286$

上記実施例を含め本発明の化合物の代表例を第 1-I 表および第 1-II 表に示す。

第 1 - I 表

| 化合物 番 号 | 構造式 | | | | 物理恒数 () m. p. °C 屈折率 |
|------------|---|---------|--------------------|---------------------|-----------------------------|
| |  | X^1_m | R^2 | R^3 | |
| I - 1 | 4-Cl | EtOCO | CF ₃ | CH ₃ | {54-55} |
| I - 2 | 2,4-Cl ₂ | EtOCO | CF ₃ | CH ₃ | $n_D^{21.9}$ 1.5278 |
| I - 3 | 4-Cl | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | $n_D^{21.9}$ 1.5162 |
| I - 4 | 3-Cl | EtOCO | CF ₃ | CH ₃ | {36-37} |
| I - 5 | 3-Cl | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | $n_D^{21.7}$ 1.5112 |
| I - 6 | 4-Cl | NC | CF ₃ | CH ₂ OEt | {58-59} |
| I - 7 | 2-Cl | EtOCO | CF ₃ | CH ₃ | $n_D^{24.0}$ 1.5157 |
| I - 8 | 2-Cl | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | $n_D^{24.0}$ 1.4956 |
| I - 9 | 2,4-Cl ₂ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | $n_D^{22.1}$ 1.5147 |
| I - 10 | 3-Cl | EtOCO | CH ₃ | CH ₃ | $n_D^{23.1}$ 1.5754 |
| I - 11 | 2-Cl | EtOCO | CH ₃ | CH ₃ | $n_D^{24.4}$ 1.5643 |
| I - 12 | 2,4-Cl ₂ | EtOCO | CH ₃ | CH ₃ | $n_D^{24.1}$ 1.5716 |
| I - 13 | 4-Cl | EtOCO | CH ₂ Ph | CH ₃ | {91-93} |

第 1 - I 表 (続 き)

| 化合物 番 号 | X ¹ _m | R ² | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 { } m. p. °C |
|------------|-----------------------------|------------------------|-----------------|---------------------|---------------------------------------|
| I - 14 | 4-Cl | EtOCO | CH ₃ | CH ₃ | {60-61} |
| I - 15 | 3,4-Cl ₂ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.4} 1.5197 |
| I - 16 | 3,4-Cl ₂ | EtOCH ₂ OCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.2} 1.5179 |
| I - 17 | 4-Cl | EtOCO | COOMe | CH ₂ OEt | n _D ^{23.8} 1.5561 |
| I - 18 | 4-Ph | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | {60-61} |
| I - 19 | 4-CH ₃ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.4} 1.5015 |
| I - 20 | 3,4-Cl ₂ | NC | CF ₃ | CH ₂ OEt | {98-99} |
| I - 21 | 4-MeO | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | {50-52} |
| I - 22 | 3-Cl | NC | CF ₃ | CH ₂ OEt | {57-58} |
| I - 23 | 4-PhO | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.8} 1.5379 |
| I - 24 | H | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.8} 1.5004 |
| I - 25 | 2,4-Cl ₂ | NC | CF ₃ | CH ₂ OEt | {61-62} |
| I - 26 | 4-CF ₃ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.8} 1.4754 |
| I - 27 | 4-Cl | Me ₂ NCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.1} 1.5191 |
| I - 28 | H | NC | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.3} 1.5189 |

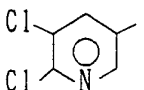
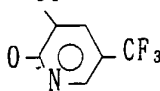
第 1 - I 表 (続 き)

| 化合物 番 号 | X ¹ _m | R ² | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 () m. p. °C |
|------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------|----------------------|---------------------------------------|
| I - 29 | 2-Cl | NC | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.1} 1.5173 |
| I - 30 | 4-EtOCH ₂ O | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.1} 1.4961 |
| I - 31 | 3-Cl-4-MeO | EtOCO | CF ₃ | CH ₃ | (74-75) |
| I - 32 | 4-NO ₂ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | (74-75) |
| I - 33 | 2-NO ₂ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.9} 1.5072 |
| I - 34 | 4-Cl | MeNHCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | (170-173) |
| I - 35 | 4-Cl | Ph(Me)NCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{24.7} 1.5408 |
| I - 36 | 4-CF ₃ | H ₂ NCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | (170-171) |
| I - 37 | 4-Cl | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | (77-78) |
| I - 38 | 3-Cl-4-HC≡ CCH ₂ O | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ C≡CH | (99-100) |
| I - 39 | 4-CF ₃ | NC | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.1} 1.4773 |
| I - 40 | 3-Cl-4-H ₂ C= C=CHO | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.1} 1.5429 |
| I - 41 | 3-Cl-4-HC≡ CCH ₂ O | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.5} 1.5265 |
| I - 42 | 4-MeO | NC | CF ₃ | CH ₂ OEt | (57-59) |
| I - 43 | 4-CF ₃ O | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.7} 1.4909 |

第 1 - I 表 (続 き)

| 化合物 番 号 | X ¹ _m | R ² | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 () m. p. °C |
|--------------|-----------------------------|---------------------|-----------------|---------------------|---------------------------------------|
| I - 44 | 4-PhO | NC | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.2} 1.5577 |
| I - 45 | 4-PhO | H ₂ NCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | (202-203) |
| I - 46 | 3-Cl-4-MeO | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.3} 1.5213 |
| I - 47 | 3-NO ₂ -4-Cl | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{25.5} 1.5299 |
| I - 48 | 4-Cl | EtOCO | cyclo-Pr | CH ₃ | n _D ^{22.1} 1.5814 |
| *1 I - 49 | | | | | (257-260) d |
| I - 50 | 3-CF ₃ -4-Cl | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{21.5} 1.4912 |
| I - 51 | 3-CH ₃ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.5} 1.5002 |
| I - 52 | 3-Br-4-F | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.8} 1.5114 |
| *2 I - 53 | 3-CH=CH-CH= CH-4 | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.5} 1.5556 |
| I - 54 | 4-Cl | CH ₃ SCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | |
| I - 55 | 4-Br | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{21.4} 1.5218 |
| I - 56 | 3-Br | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.5} 1.5213 |
| I - 57 | 2,3-Cl ₂ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.3} 1.5133 |
| I - 58 | 4-SCH ₃ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | |

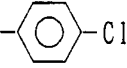
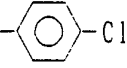
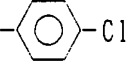
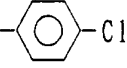
第 1 - I 表 (続 き)

| 化合物 番 号 | X ¹ _m | R ² | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 () m. p. °C |
|------------|---|-----------------|-----------------|--|---------------------------------------|
| I - 59 | 2-CH=CH-CH=CH-3 | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{24.6} 1.5359 |
| I - 60 | 3-CF ₃ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | |
| I - 61 | 3,5-Cl ₂ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | |
| I - 62 | 3,4-Cl ₂ | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | (87- 88) |
| I - 63 | 3-Cl-4-F | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.2} 1.4963 |
| I - 64 | 2,3,5-Cl ₃ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | (55- 57) |
| I - 65 |  | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | |
| I - 66 | 3,5-Cl ₂ -4-OCH ₂ C≡CH | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.1} 1.5296 |
| I - 67 | 3,5-Cl ₂ -4-Cl | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{24.9} 1.5246 |
| I - 68 |  | CF ₃ | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{19.5} 1.4930 |
| I - 69 | 3,4-Cl ₂ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OCH ₂ Ph | n _D ^{23.2} 1.5470 |
| I - 70 | 3,4-Cl ₂ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OCH ₂ -CH ₂ OCH ₃ | (70- 71) |
| I - 71 | 3,4-Cl ₂ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OCH ₃ | n _D ^{21.6} 1.5324 |
| I - 72 | 3,4-Cl ₂ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ SCN | |

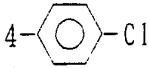
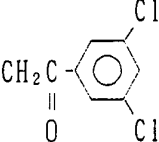
第 1 - I 表 (続 き)

| 化合物 番 号 | X ¹ _m | R ² | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 () m. p. °C |
|------------|---|----------------|-------------------------------|--|---------------------------------------|
| I - 73 | 3, 4-Cl ₂ | EtOCO | CF ₃ | $\text{CH}_2\text{P} \begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \parallel \text{O} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$ | |
| I - 74 | 3, 4-Cl ₂ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ SO ₂ CH ₃ | |
| I - 75 | 3, 4-Cl ₂ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ SO ₂ Ph | |
| I - 76 | 3, 4-Cl ₂ | EtOCO | CF ₃ | $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C} \begin{matrix} \parallel \\ \equiv \text{CH} \end{matrix}$ | n ^{21.4} _D 1.5283 |
| I - 77 | 3, 5-Cl ₂ -4- OCH ₂ OC ₂ H ₅ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OC ₂ H ₅ | n ^{22.2} _D 1.5710 |
| I - 78 | 4-SO ₂ CH ₃ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OC ₂ H ₅ | n ^{21.6} _D 1.5240 |
| I - 79 | 2-NO ₂ -5-Br | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OC ₂ H ₅ | n ^{21.3} _D 1.5290 |
| I - 80 | 3, 4-Cl ₂ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OCOCH ₃ | n ^{24.6} _D 1.5286 |
| I - 81 | 3, 4-Cl ₂ | EtOCO | C ₂ F ₅ | CH ₂ OC ₂ H ₅ | n ^{24.6} _D 1.5060 |
| I - 82 | 3, 4-Cl ₂ | EtOCO | C ₃ F ₇ | CH ₂ OC ₂ H ₅ | n ^{24.4} _D 1.4910 |
| I - 83 | 3, 4-Cl ₂ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ CN | n ^{24.1} _D 1.5396 |
| I - 84 | 3, 4-Cl ₂ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ CO ₂ CH ₃ | n ^{24.3} _D 1.5254 |
| I - 85 | 4-Cl | EtOCO | PhCO | CH ₂ OC ₂ H ₅ | n ²⁷ _D 1.5980 |
| I - 86 | 4-Cl | Br | CH ₃ | CH ₂ OC ₂ H ₅ | (34- 35) |



第 I - I 表 (続き)

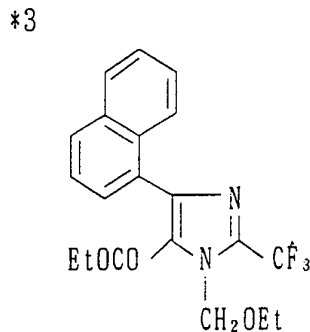
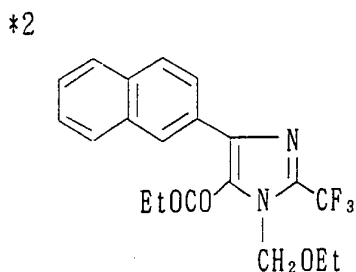
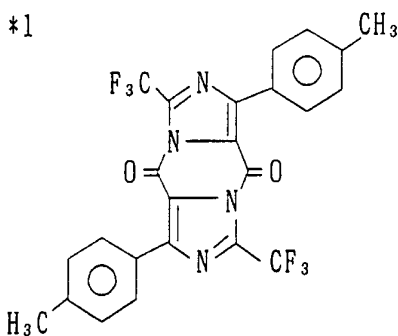
| 化合物 番 号 | X ¹ _m | R ² | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 () m. p. °C |
|------------|--|-----------------|---|---|---------------------------------------|
| I - 87 | 3,4-Cl ₂ | Cl | CF ₃ | CH ₂ OC ₂ H ₅ | (93-94) |
| I - 88 | 4-CN | Br | CF ₃ | CH ₂ OCOCH ₃ | (126-128) |
| I - 89 | 3-Cl | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.5} 1.5408 |
| I - 90 | 3-NO ₂ | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | (102-103) |
| I - 91 | 2-NO ₂ -5-Cl | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.9} 1.5217 |
| I - 92 | 3-Cl-4-NO ₂ | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ²³ 1.5336 |
| I - 93 | 3,4-Cl ₂ | EtOCO | H | CH ₂ OEt | n _D ^{24.2} 1.5581 |
| I - 94 | 3,4-Cl ₂ | I | CF ₃ | CH ₂ OEt | (70-72) |
| I - 95 | H | Br |  -Cl | CH ₂ OEt | (96-99) |
| I - 96 | 4-NO ₂ | Br | CF ₃ | CH ₂ OC ₂ H ₅ | n _D ²⁶ 1.5661 |
| I - 97 | 3-CF ₃ | Br |  -Cl | CH ₂ OC ₂ H ₅ | (88-89) |
| I - 98 | H | Br |  -Cl | COCH ₃ | (130-131) |
| I - 99 | 3-CF ₃ | NO ₂ |  -Cl | CH ₂ OEt | (59-60) |
| I - 100 | 4-C ₄ H ₉ ^t | EtOCO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.8} 1.4906 |
| I - 101 | 3-SO ₂ NMe ₂ -4-Cl | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{26.5} 1.5400 |
| I - 102 | 3,4-Cl ₂ | Br | C ₂ F ₅ | CH ₂ OEt | (64-66) |
| I - 103 | 3,4-Cl ₂ | Br | CF ₃ | CH ₂ SC ₃ H ₇ ⁿ | n _D ²⁰ 1.5674 |

第 1 - I 表 (続き)

| 化合物 番 号 | X ¹ _m | R ² | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 () m. p. °C |
|------------|--|----------------|-----------------|---|---------------------------------------|
| I -104 | 4-  -Cl | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | { 150-152 } |
| I -105 | 3,4-Cl ₂ | Br | CF ₃ | CH ₂ C(=O)-  | { 130-134 } |
| I -106 | 3,4-Cl ₂ | Br | CF ₃ | CH ₂ OC ₃ H ₇ ⁿ | { 42-43 } |
| I -107 | 3-CF ₃ -4-Cl | Br | CF ₃ | CH ₂ OC ₂ H ₅ | n _D ^{23.1} 1.4916 |
| I -108 | 3-Cl-4-NO ₂ | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | { 73-75 } |
| I -109 | 4-CN | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | { 100-101 } |
| I -110 | 4-CH ₃ SO ₂ | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | { 72-74 } |
| I -111 | 3-Cl-4- -SO ₂ CH ₃ | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{24.5} 1.5489 |
| I -112 | 4-CO ₂ C ₂ H ₅ | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.5} 1.5343 |
| I -113 | 3,5-Cl ₂ | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | { 76-77 } |
| I -114 | 3-Cl-4-CN | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | { 92-94 } |
| I -115 | 3-CN | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{20.8} 1.5352 |
| I -116 | 2,3,4-Cl ₃ | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ²¹ 1.5473 |
| I -117 | 3-CH ₃ -4-NO ₂ | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | { 83-85 } |
| I -118 | 2-Cl-4-NO ₂ | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{24.5} 1.5542 |
| I -119 | 2-Cl-4-CN | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{24.5} 1.5358 |
| I -120 | 3-CH ₃ -4-CN | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | { 82 -83 } |

第 1 - I 表 (続き)

| 化合物 番 号 | X ¹ _m | R ² | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 () m. p. °C |
|------------|---------------------------------------|--------------------|-----------------|---|---|
| I - 121 | 3, 4-(NO ₂) ₂ | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | (126-128) |
| I - 122 | 3-NO ₂ -4-OCH ₃ | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | (88-90) |
| I - 123 | 3-OCH ₃ -4-NO ₂ | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | (78-80) |
| I - 124 | 4-COCH ₃ | Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | |
| I - 125 | 3, 4-Cl ₂ | Br | CF ₃ | CH ₂ OCOCH ₃ | (122-123) |
| I - 126 | 3, 4-Cl ₂ | Br | CF ₃ | CH ₂ OCOC ₂ H ₅ | (85-86) |
| I - 127 | 3, 4-Cl ₂ | CO ₂ Et | CF ₃ | CH ₂ OCC(CH ₃) ₃ O | n _D ²⁶ 1. 5109 |
| I - 128 | 3, 4-Cl ₂ | CO ₂ Et | CF ₃ | CH ₂ S -  | n _D ²⁶ 1. 5803 |
| I - 129 | 3, 4-Cl ₂ | Br | CF ₃ | CH ₂ S -  | n _D ^{20. 4} 1. 6142 |
| I - 130 | 3, 4-Cl ₂ | Br | CF ₃ | CH ₂ OCC(CH ₃) ₃ O | (91-92) |



第 1 - II 表

| 化合物 番 号 | 構造式 | | | | 物理恒数 () m. p. °C |
|------------|----------------|-----------------------------|-----------------|---------------------|---------------------------------------|
| | R ² | X ² _m | R ³ | R ⁴ | |
| II-1 | EtOCO | 4-Cl | CF ₃ | H | (193-194) |
| II-2 | EtOCO | 2-Cl | CF ₃ | H | (108-110) |
| II-3 | EtOCO | 2,4-Cl ₂ | CF ₃ | H | (128-130) |
| II-4 | EtOCO | 3-Cl | CF ₃ | H | (100-102) |
| II-5 | EtOCO | 4-Cl | CF ₃ | CH ₃ | (93-94) |
| II-6 | NC | 4-Cl | CF ₃ | H | (182-183) |
| II-7 | EtOCO | 2,4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₃ | (115-121) |
| II-8 | EtOCO | 4-Cl | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{21.8} 1.5124 |
| II-9 | EtOCO | 3-Cl | CF ₃ | CH ₃ | (111-112) |
| II-10 | EtOCO | 3-Cl | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{21.7} 1.5119 |
| II-11 | EtOCO | 4-Cl | CH ₃ | H | (147-148) |
| II-12 | EtOCO | 2-Cl | CF ₃ | CH ₃ | (106-107) |
| II-13 | EtOCO | 2-Cl | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{24.0} 1.5016 |

第 1 - II 表 (続 き)

| 化合物 番 号 | R ² | X ² _m | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 () m. p. °C |
|------------|----------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| II-14 | EtOCO | 4-Cl | cyclo-Pr | H | (158-159) |
| II-15 | EtOCO | 2,4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.5} 1.5145 |
| II-16 | EtOCO | 3-Cl | CH ₃ | H | n _D ^{23.0} 1.5576 |
| II-17 | EtOCO | 2-Cl | CH ₃ | H | n _D ^{22.0} 1.5485 |
| II-18 | EtOCO | 2,4-Cl ₂ | CH ₃ | H | (77-80) |
| II-19 | EtOCO | 4-Cl | CH ₂ Ph | H | (35-36) |
| II-20 | EtOCO | 4-Cl | nC ₈ H ₁₇ | H | n _D ^{22.2} 1.5288 |
| II-21 | EtOCO | 4-Cl | cyclo-Pr | CH ₃ | (100-101) |
| II-22 | EtOCO | 3-Cl | CH ₃ | CH ₃ | (94-95) |
| II-23 | EtOCO | 2-Cl | CH ₃ | CH ₃ | (89-90) |
| II-24 | EtOCO | 2,4-Cl ₂ | CH ₃ | CH ₃ | (129-135) |
| II-25 | EtOCO | 4-Cl | CH ₂ Ph | CH ₃ | n _D ^{23.4} 1.5901 |
| II-26 | EtOCO | 4-Cl | CH ₃ | CH ₃ | (93-95) |
| II-27 | EtOCO | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | H | (122-123) |
| II-28 | EtOCO | 4-PhO | CF ₃ | H | (170-171) |

第 I - II 表 (続き)

| 化合物 番号 | R ² | X ² _m | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 () m. p. °C |
|-----------|--------------------|-----------------------------|-----------------|---------------------|---------------------------------------|
| II-29 | H ₂ NCO | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | H | {96-101} |
| II-30 | NC | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | H | {207-208} |
| II-31 | EtOCO | 4-Cl | COOMe | H | {149-151} |
| II-32 | EtOCO | 4-Cl | COOMe | CH ₂ OEt | n _D ^{23.1} 1.5492 |
| II-33 | EtOCO | 4-Ph | CF ₃ | H | {179-181} |
| II-34 | EtOCO | 4-Ph | CF ₃ | CH ₂ OEt | {99-103} |
| II-35 | EtOCO | 4-CH ₃ | CF ₃ | H | {142-143} |
| II-36 | EtOCO | 4-CH ₃ | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.3} 1.5013 |
| II-37 | EtOCO | 4-MeO | CF ₃ | H | {117-118} |
| II-38 | EtOCO | 4-MeO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.7} 1.5085 |
| II-39 | H ₂ NCO | 3-Cl | CF ₃ | H | {162-165} |
| II-40 | NC | 3-Cl | CF ₃ | H | {161-163} |
| II-41 | H ₂ NCO | 2,4-Cl ₂ | CF ₃ | H | {248-249} |
| II-42 | NC | 2,4-Cl ₂ | CF ₃ | H | {199-202} |
| II-43 | EtOCO | 4-CF ₃ | CF ₃ | H | {145-147} |

第 1 - II 表 (続 き)

| 化合物 番 号 | R ² | X ² _m | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 { } m. p. °C |
|------------|---------------------|-----------------------------|-----------------|---------------------|---------------------------------------|
| II-44 | EtOCO | 4-PhO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.8} 1.5356 |
| II-45 | EtOCO | H | CF ₃ | H | {148-152} |
| II-46 | EtOCO | H | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{24.0} 1.4946 |
| II-47 | NC | 2,4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ OEt | {75-76} |
| II-48 | H ₂ NCO | 2-Cl | CF ₃ | H | {211-212} |
| II-49 | NC | 2-Cl | CF ₃ | H | {170-173} |
| II-50 | Me ₂ NCO | 4-Cl | CF ₃ | H | {226-227} |
| II-51 | Ph(Me)NCO | 4-Cl | CF ₃ | H | {209-211} |
| II-52 | EtOC(=NH) | H | CF ₃ | H | {177-178} |
| II-53 | H ₂ NCO | H | CF ₃ | H | {115-118} |
| II-54 | NC | H | CF ₃ | H | {183-187} |
| II-55 | NC | H | CF ₃ | CH ₂ OEt | {69-71} |
| II-56 | NC | 2-Cl | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.9} 1.5090 |
| II-57 | EtOCO | 4-EtOCH ₂ O | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.3} 1.4983 |
| II-58 | EtOCO | 4-EtOCH ₂ O | CF ₃ | H | n _D ^{23.7} 1.5200 |

第 1 - II 表 (続き)

| 化合物 番 号 | R ² | X ² _m | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 () m. p. °C |
|------------|--------------------|----------------------------------|-----------------|----------------------|---------------------------------------|
| II-59 | HOCO | 4-Cl | CF ₃ | H | {224} d |
| II-60 | EtOCO | 3-Cl-4-MeO | CF ₃ | CH ₃ | {142-144} |
| II-61 | EtOCO | 4-NO ₂ | CF ₃ | H | {154-159} |
| II-62 | EtOCO | 2-NO ₂ | CF ₃ | H | n _D ^{23.7} 1.5167 |
| II-63 | EtOCO | 2-NO ₂ | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{24.1} 1.5208 |
| II-64 | H ₂ NCO | 4-CF ₃ | CF ₃ | H | {245-246} |
| II-65 | H ₂ NCO | 4-CF ₃ | CF ₃ | CH ₂ OEt | {126-127} |
| II-66 | NC | 4-CF ₃ | CF ₃ | H | {164-165} |
| II-67 | Br | 4-Cl | CF ₃ | CH ₂ OEt | {75-76} |
| II-68 | EtOCO | 3-Cl-4-HC≡ CCH ₂ O | CF ₃ | CH ₂ C≡CH | {108-109} |
| II-69 | EtOC(=NH) | 4-MeO | CF ₃ | H | {178-179} |
| II-70 | H ₂ NCO | 4-MeO | CF ₃ | H | {200-201} |
| II-71 | NC | 4-MeO | CF ₃ | H | {191-195} |
| II-72 | EtOCO | 3-Cl-4-HC≡ CCH ₂ O | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.9} 1.5245 |
| II-73 | H ₂ NCO | 4-PhO | CF ₃ | H | {186-189} |

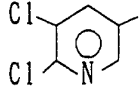
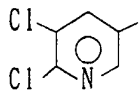
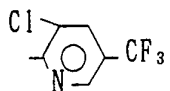
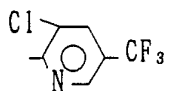
第 1 - II 表 (続き)

| 化合物 番号 | R ² | X ² _m | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 () m. p. °C |
|-------------|--------------------|-----------------------------|-----------------|---------------------|---------------------------------------|
| II-74 | EtOC(=NH) | 4-PhO | CF ₃ | H | (168-169) |
| II-75 | NC | 4-PhO | CF ₃ | H | (199-200) |
| II-76 | NC | 4-PhO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.2} 1.5476 |
| II-77 | H ₂ NCO | 4-PhO | CF ₃ | CH ₂ OEt | (147-148) |
| II-78 | EtOCO | 3-Cl-4-MeO | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.7} 1.5184 |
| II-79 | EtOCO | 3-NO ₂ -4-Cl | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{25.5} 1.5180 |
| II-80 | EtOCO | 3-CF ₃ -4-Cl | CF ₃ | H | (87-90) |
| II-81 | EtOCO | 3-CF ₃ -4-Cl | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{21.5} 1.4718 |
| II-82 | EtOCO | 3-Br-4-F | CF ₃ | H | (139-140) |
| II-83 | EtOCO | 3-CH ₃ | CF ₃ | H | n _D ^{21.5} 1.5044 |
| II-84 | EtOCO | 3-CH ₃ | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.3} 1.4880 |
| *4 II-85 | EtOCO | 3-CH=CH-CH= CH-4 | CF ₃ | H | (131-136) |
| II-86 | EtOCO | 3-Br-4-F | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{23.3} 1.5043 |
| II-87 | EtOCO | 3-CH=CH-CH= CH-4 | CF ₃ | CH ₂ OEt | amorphous |
| II-88 | Br | 4-Cl | CF ₃ | H | (174-179) |

第 1 - II 表 (続 き)

| 化合物 番 号 | R ² | X ² _m | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 () m. p. °C |
|--------------|---------------------|-----------------------------|-----------------|---------------------|----------------------|
| II-89 | CH ₃ SCO | 4-Cl | CF ₃ | H | |
| II-90 | EtOCO | 3-NO ₂ -4-Cl | CF ₃ | H | (133-135) |
| II-91 | EtOCO | 4-Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | |
| II-92 | EtOCO | 4-Br | CF ₃ | H | (190-191) |
| II-93 | EtOCO | 3-Br | CF ₃ | H | (124-125) |
| II-94 | EtOCO | 3-Br | CF ₃ | CH ₂ OEt | |
| II-95 | EtOCO | 5-Br-2-NO ₂ | CF ₃ | CH ₂ OEt | |
| II-96 | EtOCO | 5-Br-2-NO ₂ | CF ₃ | H | |
| II-97 | EtOCO | 2, 3-Cl ₂ | CF ₃ | H | (120-121) |
| II-98 | EtOCO | 2, 3-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ OEt | |
| II-99 | EtOCO | 4-SCH ₃ | CF ₃ | CH ₂ OEt | |
| II-100 | EtOCO | 4-SCH ₃ | CF ₃ | H | |
| *5 II-101 | EtOCO | 2-CH=CH-CH= CH-3 | CF ₃ | H | (172-173) |
| II-102 | EtOCO | 2-CH=CH-CH= CH-3 | CF ₃ | CH ₂ OEt | (107-108) |
| II-103 | EtOCO | 3-CF ₃ | CF ₃ | CH ₂ OEt | |

第 1 - II 表 (続 き)

| 化合物 番 号 | R ² | X ² _m | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 [] m. p. °C | |
|------------|----------------|---|-----------------|---------------------|----------------------|-------------|
| II-104 | EtOCO | 3-CF ₃ | CF ₃ | H | [157-159] | |
| II-105 | EtOCO | 3,5-Cl ₂ | CF ₃ | H | | |
| II-106 | EtOCO | 3,5-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ OEt | | |
| II-107 | Br | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ OEt | | |
| II-108 | Br | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | H | | [201-202] |
| II-109 | EtOCO | 3-Cl-4-F | CF ₃ | CH ₂ OEt | | |
| II-110 | EtOCO | 3-Cl-4-F | CF ₃ | H | | |
| II-111 | EtOCO | 2,3,5-Cl ₃ | CF ₃ | H | | |
| II-112 | EtOCO | 2,3,5-Cl ₃ | CF ₃ | CH ₂ OEt | | |
| II-113 | EtOCO |  | CF ₃ | CH ₂ OEt | | |
| II-114 | EtOCO |  | CF ₃ | H | | |
| II-115 | EtOCO | 3,5-Cl ₂ -4- OCH ₂ C≡CH | CF ₃ | H | | [82- 83] |
| II-116 | EtOCO | 3,5-Cl ₂ -4- OCH ₂ C≡CH | CF ₃ | CH ₂ OEt | | |
| II-117 | EtOCO | 3,5-Cl ₂ -4-O- | CF ₃ | CH ₂ OEt | | |
| II-118 | EtOCO |  | CF ₃ | H | | |
| | |  | | | | |

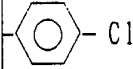
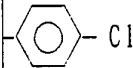
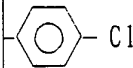
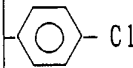
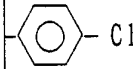
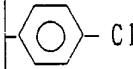
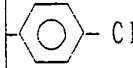
第 1 - II 表 (続 き)

| 化合物 番 号 | R ² | X ² _m | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 () m. p. °C |
|------------|-----------------|--|-----------------|--|---------------------------------------|
| II-119 | CF ₃ | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | H | (188-189) |
| II-120 | CF ₃ | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{19.1} 1.4861 |
| II-121 | EtOCO | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ OCH ₂ Ph | |
| II-122 | EtOCO | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ OCH ₂ - CH ₂ OCH ₃ | |
| II-123 | EtOCO | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ OCH ₂ - C≡CH | |
| II-124 | EtOCO | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ SCH ₃ | |
| II-125 | Br | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ SPh | n _D ²¹ 1.6033 |
| II-126 | EtOCO | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ OC + O | |
| II-127 | EtOCO | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | CHOCOEt O CH ₃ | |
| II-128 | EtOCO | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ OCH ₂ - C≡CH | |
| II-129 | Br | 3-Cl-4-SO ₂ CH ₃ | CF ₃ | H | (230-231) |
| II-130 | Br | 4-EtOCO | CF ₃ | H | (121-123) |
| II-131 | Br | 3-NO ₂ | CF ₃ | H | (171-172) |
| II-132 | Br | 3-NO ₂ | CF ₃ | CH ₂ OEt | (107-109) |
| II-133 | EtOCO | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ OCH ₃ | |

第 1 - II 表 (続き)

| 化合物 番号 | R ² | X ² _m | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 () m. p. °C |
|-----------|-----------------|--|-------------------------------|---|---------------------------------------|
| II-134 | EtOCO | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ SCN | |
| II-135 | EtOCO | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{P} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | |
| II-136 | EtOCO | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ SO ₂ CH ₃ | |
| II-137 | EtOCO | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ SO ₂ Ph | |
| II-138 | EtOCO | 3,5-Cl ₂ -4- OCH ₂ OC ₂ H ₅ | CF ₃ | CH ₂ OC ₂ H ₅ | n _D ²² 1.5189 |
| II-139 | EtOCO | 4-SO ₂ CH ₃ | CF ₃ | H | (130-131) |
| II-140 | EtOCO | 4-SOCH ₃ | CF ₃ | H | (211-212) |
| II-141 | MeSCO | 4-Cl | CF ₃ | H | (167-169) |
| II-142 | EtOCO | 3,4-Cl ₂ | C ₂ F ₅ | H | (162-163) |
| II-143 | EtOCO | 3,4-Cl ₂ | C ₃ F ₇ | H | (137-138) |
| II-144 | EtOCO | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ CO ₂ CH ₃ | (130-133) |
| II-145 | NO ₂ | 4-Cl | CF ₃ | CH ₂ OC ₂ H ₅ | n _D ^{23.5} 1.4993 |
| II-146 | NO ₂ | 4-Cl | CF ₃ | H | (113-118) |
| II-147 | EtOCO | 4-Cl | PhCO | H | (150-151) |
| II-148 | Br | 4-Cl | CH ₃ | CH ₂ OC ₂ H ₅ | (66-69) |
| II-149 | Cl | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | H | (192-193) |
| II-150 | NO ₂ | 4-NO ₂ | CF ₃ | H | glassy |
| II-151 | NO ₂ | 4-NO ₂ | CF ₃ | CH ₂ OEt | (106-110) |

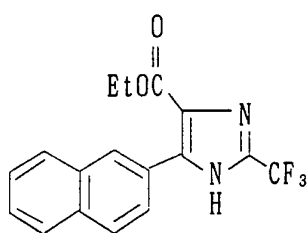
第 1 - II 表 (続き)

| 化合物 番 号 | R ² | X ² _m | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 () m. p. °C |
|------------|-----------------|--|--|---------------------|---------------------------------------|
| II-152 | NO ₂ | 3-NO ₂ | CF ₃ | H | glassy |
| II-153 | NO ₂ | 3-NO ₂ | CF ₃ | CH ₂ OEt | (132-136) |
| II-154 | EtOCO | 3,4-Cl ₂ | H | CH ₂ OEt | n _D ^{24.9} 1.5653 |
| II-155 | EtOCO | 4-C ₄ H ₉ ^t | CF ₃ | H | (195-196) |
| II-156 | I | 3,4-Cl ₂ | CF ₃ | H | (201-202) |
| II-157 | Br | H |  Cl | H | (215-213) |
| II-158 | Br | H |  Cl | CH ₂ OEt | amorphous |
| II-159 | Br | 3-CF ₃ |  Cl | H | (194-195) |
| II-160 | Br | 3-CF ₃ |  Cl | CH ₂ OEt | (101-103) |
| II-161 | Br | H |  Cl | COCH ₃ | (114-116) |
| II-162 | NO ₂ | 3-CF ₃ |  Cl | H | (253-255) |
| II-163 | NO ₂ | 3-CF ₃ |  Cl | CH ₂ OEt | (156-157) |
| II-164 | EtOCO | 4-C ₄ H ₉ ^t | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{22.7} 1.4982 |
| II-165 | Br | 3-CH ₃ -4-NO ₂ | CF ₃ | H | (188-190) |
| II-166 | Br | 3,5-Cl ₂ | CF ₃ | H | (234-235) |
| II-167 | Br | 3-CN | CF ₃ | H | (162-163) |
| II-168 | Br | 2,3,4-Cl ₃ | CF ₃ | H | (251-252) |
| II-169 | Br | 3-CH ₃ -4-NO ₂ | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{24.5} 1.5529 |

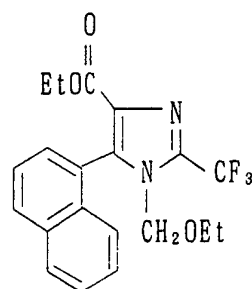
第 1 - II 表 (続 き)

| 化合物 番 号 | R ² | X ² _m | R ³ | R ⁴ | 物理恒数 { } m. p. °C |
|------------|--------------------|---|-----------------|---|---------------------------------------|
| II-170 | Br | 2-Cl-4-NO ₂ | CF ₃ | CH ₂ OEt | n _D ^{24.5} 1.5519 |
| II-171 | Br | 2-Cl-4-CN | CF ₃ | CH ₂ OEt | {115-116} |
| II-172 | Br | 3-CH ₃ -4-CN | CF ₃ | CH ₂ OEt | {72 -73} |
| II-173 | Br | 3, 4-(NO ₂) ₂ | CF ₃ | CH ₂ OEt | |
| II-174 | Br | 3-NO ₂ -4 -OCH ₃ | CF ₃ | CH ₂ OEt | |
| II-175 | Br | 3-OCH ₃ -4 -NO ₂ | CF ₃ | CH ₂ OEt | |
| II-176 | Br | 4-COCH ₃ | CF ₃ | CH ₂ OEt | |
| II-177 | Br | 3, 4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ OCOCH ₃ | {104-105} |
| II-178 | Br | 3, 4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ OCOC ₂ H ₅ | {78 -79} |
| II-179 | Br | 4-CN | CF ₃ | CH ₂ OCOCH ₃ | |
| II-180 | CO ₂ Et | 3, 4-Cl ₂ | CF ₃ | CH ₂ OCOC(CH ₃) ₃ | {119-122} |
| II-181 | Br | 3-NO ₂ -4 -OCH ₃ | CF ₃ | H | {166-167} |
| II-182 | Br | 3, 4-(NO ₂) ₂ | CF ₃ | H | {175-176} |
| II-183 | Br | 3-CH ₃ -4-CN | CF ₃ | H | {205-207} |
| II-184 | Br | 3-OCH ₃ -4 -NO ₂ | CF ₃ | H | {150-151} |

*4



*5



本発明化合物は農業上の有害生物、衛生害虫、貯穀害虫、衣類害虫、家屋害虫等の防除に使用でき、その代表例として、下記のもものが挙げられる。

鱗翅目害虫、例えば、ハスモンヨトウ、ヨトウガ、アワヨトウ、タマナヤガ、アオムシ、タマナギンウワバ、コナガ、チャノコカクモンハマキ、チャハマキ、モモシクイガ、ナシヒメシクイ、ミカンハモグリガ、チャノホソガ、キンモンホソガ、マイマイガ、チャドクガ、ニカメイガ、コブノメイガ、ヨーロッパアンコーンボラー、アメリカシロヒトリ、スジマダラメイガ、ヘリオティス属、ヘリコベルパ属、アグロティス属、イガ、コドリング、ワタアカミムシ等、半翅目害虫、例えば、モモアカアブラムシ、ワタアブラムシ、ニセダイコンアブラムシ、ムギクビレアブラムシ、ホソヘリカメムシ、アオクサカメムシ、ヤノネカイガラムシ、クワコナカイガラムシ、オンシツコナジラミ、タバココナジラミ、ナシキジラミ、ナシゲンバイ、トビイロウンカ、ヒメトビウンカ、セジロウンカ、ツマグロヨコバイ等、鞘翅目害虫、例えば、キスジノミハムシ、ウリハムシ、コロラドハムシ、イネミズゾウムシ、コクゾウムシ、アズキゾウムシ、マメコガネ、ヒメコガネ、ジアプロティカ属、タバコシバンムシ、ヒラタキクイムシ、マツノマダラカミキリ、ゴマダラカミキリ、アグリオテス属、ニジュウヤホシテントウ、コクヌスト、ワタミゾウムシ、双翅目害虫、例えば、イエバエ、オオクロバエ、センチクバエ、ウリミバエ、ミカンコミバエ、タネバエ、イネハモグリバエ、キイロショウジョウバエ、サシバエ、コガタアカイエカ、ネッタイシマカ、シナハマダラカ等、アザミウマ目害虫、例えば、ミナミキイロアザミウマ、チャノキイロアザミウマ等、膜翅目害虫、例えば、イエヒメアリ、キイロスズメバチ、カブラハバチ等、直翅目害虫、例えば、チャバネゴキブリ、ワモンゴキブリ、クロゴキブリ、トノサマバッタ等、シロアリ目害虫、例えば、イエシロアリ、ヤマトシロアリ等、隠翅目害虫、例えば、ヒトノミ等、シラミ目害虫、例えば、ヒトジラミ等、ダニ目、例えば、ナミハダニ、カンザワハダニ、ミカンハダニ、リンゴハダニ、ミカンサビダニ、チャノホコリダニ、ブレビパルパス属、エオテトラニカス属、ロビンネダニ、ケナガコナダニ、コナヒョウヒダニ、オウシマダニ、フ

タトゲチマダニ等、植物寄生性線虫類、例えば、サツマイモネコブセンチュウ、ネグサレセンチュウ、ダイズシストセンチュウ、イネシガラレセンチュウ、マツノザイセンチュウ等。

又、近年コナガ、ウンカ、ヨコバイ、アブラムシ等多くの害虫において有機リン剤、カーバメート剤およびピレスロイド剤に対する抵抗性が発達し、それら薬剤の効力不足問題を生じており、抵抗性系統の害虫にも有効な薬剤が望まれている。本発明化合物は感受性系統のみならず、有機リン剤、カーバメート剤、ピレスロイド剤抵抗性系統の害虫にも優れた殺虫効果を有する薬剤である。

本発明化合物は、広範囲の種類糸状菌に対し、すぐれた殺菌力をもっていることから、花卉、芝、牧草を含む農園芸作物の栽培に際し発生する種々の病害の防除に使用することが出来る。例えば、

| | | |
|-------|-------|---|
| イネ | いもち病 | (<u>Pyricularia oryzae</u>) |
| | 紋枯病 | (<u>Rhizoctonia solani</u>) |
| | 馬鹿苗病 | (<u>Gibberella fujikuroi</u>) |
| | ごま葉枯病 | (<u>Cochliobolus miyabeanus</u>) |
| オオムギ | 裸黒穂病 | (<u>Ustilago nuda</u>) |
| コムギ | 赤かび病 | (<u>Gibberella zeae</u>) |
| | 赤さび病 | (<u>Puccinia recondita</u>) |
| | 眼紋病 | (<u>Pseudocercospora herpotrichoides</u>) |
| | ふ枯病 | (<u>Leptosphaeria nodorum</u>) |
| | うどんこ病 | (<u>Erysiphe graminis f. sp. tritici</u>) |
| | 紅色雪腐病 | (<u>Micronectriella nivalis</u>) |
| ジャガイモ | 疫病 | (<u>Phytophthora infestans</u>) |
| ラッカセイ | 褐斑病 | (<u>Mycosphaerella arachidis</u>) |
| テンサイ | 褐斑病 | (<u>Cercospora beticola</u>) |

| | |
|------|--|
| キュウリ | うどんこ病 (<u>Sphaerotheca fuliginea</u>) |
| | 菌核病 (<u>Sclerotinia sclerotiorum</u>) |
| | 灰色かび病 (<u>Botrytis cinerea</u>) |
| | べと病 (<u>Pseudoperonospora cubensis</u>) |
| トマト | 葉かび病 (<u>Cladosporium fulvum</u>) |
| | 疫病 (<u>Pytophthora infestans</u>) |
| ナス | 黒枯病 (<u>Corynespora melongenae</u>) |
| タマネギ | 灰色腐敗病 (<u>Botrytis allii</u>) |
| イチゴ | うどんこ病 (<u>Sphaerotheca humuli</u>) |
| リンゴ | うどんこ病 (<u>Podosphaera leucotricha</u>) |
| | 黒星病 (<u>Venturia inaequalis</u>) |
| | モニリア病 (<u>Monilinia mali</u>) |
| カキ | 炭そ病 (<u>Gloeosporium kaki</u>) |
| モモ | 灰星病 (<u>Monilinia fructicola</u>) |
| ブドウ | うどんこ病 (<u>Uncinula necator</u>) |
| | べと病 (<u>Plasmopara viticola</u>) |
| ナシ | 赤星病 (<u>Gymnosporangium asiaticum</u>) |
| | 黒斑病 (<u>Alternaria kikuchiana</u>) |
| チャ | 輪斑病 (<u>Pestalotia theae</u>) |
| | 炭そ病 (<u>Colletotrichum theae-sinensis</u>) |
| カンキツ | そうか病 (<u>Elisinoe fawcetti</u>) |
| | 青かび病 (<u>Pennisillium italicum</u>) |
| 西洋シバ | 雪腐大粒菌核病 (<u>Sclerotinia borealis</u>) |

などの防除に使用することが出来る。

また、近年種々の病原菌においてベンツイミダゾール剤、ジカルボキシイミド

剤及びアシルアラニン剤に対する抵抗性が発達し、それら薬剤の効力不足を生じており、抵抗性系統の病原菌にも有効な薬剤が望まれている。本発明化合物は感受性系統のみならず、ベンツイミダゾール剤、ジカルボキシイミド剤及びアシルアラニン剤抵抗性系統の病原菌にも優れた殺菌効果を有する薬剤である。

適用がより好ましい病害としては、コムギうどんこ病、リンゴ黒星病、キュウリべと病、ブドウべと病等が挙げられる。

本発明化合物は、水棲生物が船底、魚網等の水中接触物に付着するのを防止するための防汚剤として使用することも出来る。

また、本発明化合物を塗料や繊維などに混入させることで、壁や浴槽、あるいは靴や衣服の防菌、防黴剤として使用することもできる。

また本発明化合物の中には、殺虫、殺ダニ活性や除草活性を示すものもある。

このようにして得られた本発明化合物を実際に施用する際には他成分を加えず純粋な形で使用できるし、また農薬として使用する目的で一般の農薬のとり得る形態、即ち、水和剤、粒剤、粉剤、乳剤、水溶剤、懸濁剤、フロアブル等の形態で使用することもできる。添加剤および担体としては固型剤を目的とする場合は、大豆粒、小麦粉等の植物性粉末、珪藻土、燐灰石、石こう、タルク、ベントナイト、パイロフィライト、クレイ等の鉱物性微粉末、安息香酸ソーダ、尿素、芒硝等の有機及び無機化合物が使用される。液体の剤型を目的とする場合は、ケロシン、キシレンおよびソルベントナフサ等の石油留分、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アルコール、アセトン、トリクロルエチレン、メチルイソブチルケトン、鉱物油、植物油、水等を溶剤として使用する。これらの製剤において均一かつ安定な形態をとるために、必要ならば界面活性剤を添加することもできる。また有効分量は好ましくは5～70%である。このようにして得られた水和剤、乳剤、フロアブル剤は水で所定の濃度に希釈して懸濁液あるいは乳濁液として、粉剤・粒剤はそのまま植物に散布する方法で使用される。

なお、本発明化合物は単独でも十分な効力を発揮するが、各種の殺菌剤、殺虫

剤、殺ダニ剤または共力剤の1種類以上と混合して使用することもできる。

本発明化合物と混合して使用できる、殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、植物成長調整剤としては以下のようなものが挙げられる。

殺菌剤：

銅剤：

塩基性塩化銅、塩基性硫酸銅等

硫黄剤：

チウラム、マンネブ、マンコゼブ、ポリカーバメート、プロピネブ、ジラム、ジネブ等

ポリハロアルキルチオ剤：

キャプタン、ジクロルフルアニド、フォルペット等

有機塩素剤：

クロロタロニル、フサライド等

有機リン剤：

I B P、E D D P、トルクロホスメチル、ピラゾホス、ホセチル等

ベンツイミダゾール剤：

チオファネートメチル、ベノミル、カルベンダジム、チアベンダゾール等

ジカルボキシイミド剤：

イプロジオン、ビンクロゾリン、プロシミドン、フルオルイミド等

カルボキシアミド剤：

オキシカルボキシン、メプロニル、フルトラニル、テクロフタラム、トリクラミド、ペンシクロン等

アシルアラニン剤：

メタラキシル、オキサジキシル、フララキシル等

S B I 剤：

トリアジメホン、トリアジメノール、ビテルタノール、マイクロブタニル、ヘキサコナゾール、プロピコナゾール、トリフルミゾール、プロクロラズ、ペフラゾ

エート、フェナリモル、ピリフェノックス、トリホリン、フルシラゾール、エタコナゾール、ジクロブトラゾール、フルオトリマゾール、フルトリアフェン、ペンコナゾール、ジニコナゾール、シプロコナゾール、イマザリル、トリデモルフ、フェンプロピモルフ、ブチオベート等

抗生物質剤：

ポリオキシシ、プラストサイジンS、カスガマイシン、バリダマイシン、硫酸ジヒドロストレプトマイシン等

その他：

プロパモカルブ塩酸塩、キントゼン、ヒドロキシイソキサゾール、メタスルホカルブ、アニラジン、イソプロチオラン、プロベナゾール、キノメチオネート、ジチアノン、ジノカブ、ジクロメジン、メパニピリム、フェリムゾン、フルアジナム、ピロキロン、トリシクラゾール、オキサリニック酸、ジチアノン、イミノクタジン酢酸塩、シモキサニル、ピロールニトリン、メタスルホカルブ、ジエトフェンカルブ、ビナパクリル、レシチン、重曹、フェナミノスルフ、ドジン、ジメトモルフ、フェナジンオキシド等

殺虫・殺ダニ剤：

有機燐およびカーバメート系殺虫剤：

フェンチオン、フェニトロチオン、ダイアジノン、クロルピリホス、ESP、バミドチオン、フェントエート、ジメトエート、ホルモチオン、マラソン、トリクロルホン、チオメトン、ホスメット、ジクロルボス、アセフェート、EPBP、メチルパラチオン、オキシジメトンメチル、エチオン、サリチオン、シアノホス、イソキサチオン、ピリダフェンチオン、ホサロン、メチダチオン、スルプロホス、クロルフェンビンホス、テトラクロルビンホス、ジメチルビンホス、プロパホス、イソフェンホス、エチルチオメトン、プロフェノホス、ピラクロホス、モノクロトホス、アジンホスメチル、アルディカルブ、メソミル、チオジカルブ、カルボフラン、カルボスルファン、ベンフラカルブ、フラチオカルブ、プロポキスル、BPMC、MTMC、MIPC、カルバリル、ピリミカーブ、エチオフェンカル

ブ、フェノキシカルブ、カルタップ、チオシクラム、ベンスルタップ等。

ピレスロイド系殺虫剤：

ペルメトリン、シペルメトリン、デルタメスリン、フェンバレレート、フェンプロパトリン、ピレトリン、アレスリン、テトラメスリン、レスメトリン、ジメスリン、プロパスリン、フェノトリン、プロトリン、フルバリネート、シフルトリン、シハロトリン、フルシトリネート、エトフェンプロクス、シクロプロトリン、トラロメトリン、シラフルオフェン、プロフェンプロクス、アクリナトリン、フブフェンプロックス等。

ベンゾイルウレア系その他の殺虫剤：

ジフルベンズロン、クロルフルアズロン、ヘキサフルムロン、トリフルムロン、テトラベンズロン、フルフェノクスロン、フルシクロクスロン、ブプロフェジン、ピリプロキシフェン、メトプレン、ベンゾエピン、ジアフェンチウロン、イミダクロプリド、フィプロニル、硫酸ニコチン、ロテノン、メタアルデヒド、機械油、BTや昆虫病原ウイルスなどの微生物農薬等。

殺線虫剤：

フェナミホス、ホスチアゼート等。

殺ダニ剤：

クロルベンジレート、フェニソプロモレート、ジコホル、アミトラズ、BPPS、ベンゾメート、ヘキシチアゾクス、酸化フェンブタズ、ポリナクチン、キノメチオネート、CPCBS、テトラジホン、アベルメクチン、ミルベメクチン、クロフェンテジン、シヘキサチン、ピリダベン、フェンピロキシメート、テブフェンピラド、ピリミジフェン、フェノチオカルブ、ジエノクロル等。

植物成長調整剤：

ジベレリン類（例えばジベレリンA₃、ジベレリンA₁、ジベレリンA₇）IAA、NAA。

次に、本発明の組成物の実施例を若干示すが、添加物及び添加割合は、これら実施例に限定されるべきものではなく、広範囲に変化させることが可能である。

製剤実施例中の部は重量部を示す。

実施例 17 水和剤

| | |
|-----------------|-----|
| 本発明化合物 | 40部 |
| 珪藻土 | 53部 |
| 高級アルコール硫酸エステル | 4部 |
| アルキルナフタレンスルホン酸塩 | 3部 |

以上を均一に混合して微細に粉碎すれば、有効成分40%の水和剤を得る。

実施例 18 水和剤

| | |
|---------------|-----|
| 本発明化合物 | 10部 |
| 珪藻土 | 80部 |
| 高級アルコール硫酸エステル | 5部 |
| シリカ | 5部 |

以上を混合して微粉に粉碎すれば有効成分10%の水和剤を得る。

実施例 19 乳剤

| | |
|----------------------|-----|
| 本発明化合物 | 30部 |
| ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル | 7部 |
| ジメチルホルムアミド | 30部 |
| キシレン | 33部 |

以上を混合溶解すれば、有効成分30%の乳剤を得る。

実施例 20 乳剤

| | |
|-------------------|-----|
| 本発明化合物 | 10部 |
| アルキルフェニルポリオキシエチレン | 5部 |
| ジメチルホルムアミド | 50部 |
| キシレン | 35部 |

以上を混合溶解すれば、有効成分10%の乳剤を得る。

実施例 21 粉剤

| | |
|--------|-----|
| 本発明化合物 | 10部 |
|--------|-----|

| | |
|----------------------|-----|
| タルク | 89部 |
| ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル | 1部 |

以上を均一に混合して微細に粉碎すれば、有効成分10%の粉剤を得る。

実施例22 粉剤

| | |
|--------|-------|
| 本発明化合物 | 5部 |
| タルク | 94.7部 |
| シリカ | 0.3部 |

以上を均一に混合して微細に粉碎すれば、有効成分5%の粉剤を得る。

実施例23 粒剤

| | |
|----------------------|-----|
| 本発明化合物 | 5部 |
| クレー | 73部 |
| ベントナイト | 20部 |
| ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩 | 1部 |
| リン酸ナトリウム | 1部 |

以上をよく粉碎混合し、水を加えてよく練り合せた後、造粒乾燥して有効成分5%の粒剤を得る。

実施例24 懸濁剤

| | |
|--------------------|-------|
| 本発明化合物 | 10部 |
| リグニンスルホン酸ナトリウム | 4部 |
| ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム | 1部 |
| キサントガム | 0.2部 |
| 水 | 84.8部 |

以上を混合し、粒度が1ミクロン以下になるまで湿式粉碎すれば、有効成分10%の懸濁液を得る。

産業上の利用可能性：

(試験例1) アワヨトウに対する効力

前記薬剤の実施例 17 に示された水和剤の処方に従い、化合物濃度が 125 ppm になるように水で希釈した。その薬液中にトウモロコシ葉を 30 秒間浸漬し、風乾後、アワヨトウ 2 令幼虫が 5 頭入っているシャーレにその葉を入れた。ガラス蓋をして温度 25℃、湿度 65% の恒温室内に置き、5 日後に殺虫率を調査した。試験は 2 反復である。下記のもので 80% 以上の殺虫率を示した：I-2,

I-3, I-4, I-5, I-6, I-9, I-15, I-20, I-37, I-50, I-53, I-62, I-71, I-76, I-87, I-89, I-90, I-94, I-99, I-102, I-106, I-107, I-109, I-113, I-114, I-116, I-117

II-1, II-8, II-15, II-27, II-67, II-80, II-81, II-108, II-130, II-132, II-149, II-156, II-160, II-162, II-165, II-166, II-168, II-169

(試験例 2) コナガに対する効力

前記薬剤の実施例 17 に示された水和剤の処方に従い、化合物濃度が 125 ppm になるように水で希釈した。その薬液中にキャベツ葉を 30 秒間浸漬し、風乾後、コナガ 2 令幼虫が 10 頭入っているシャーレにその葉を入れた。ガラス蓋をして温度 25℃、湿度 65% の恒温室内に置き、5 日後に殺虫率を調査した。試験は 2 反復である。下記のもので 80% 以上の殺虫率を示した。

I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-15, I-20, I-37, I-62, I-71, I-76,

II-1, II-3, II-4, II-5, II-6, II-10, II-15, II-27, II-67, II-80, II-108

(試験例 3) ワタアブラムシに対する効力

3 寸鉢に播種した発芽 10 日が経過したキュウリにワタアブラムシ成虫を接種した。1 日後に成虫を除去し、産下された若虫が寄生するキュウリに、前記薬剤の実施例 19 に示された乳剤の処方に従い、化合物濃度が 125 ppm になるように水で希釈した薬液を散布した。温度 25℃、湿度 65% の恒温室内に置き、

6日後に殺虫率を調査した。試験は2反復である。下記のものが80%以上の殺虫率を示した。

I-3, I-4, I-5, I-6, I-8, I-9, I-20, I-22, I-27, I-29, I-32, I-37, I-62, I-87, I-94, I-96, I-102, I-107, I-108, I-109, I-113, I-114

II-6, II-30, II-47, II-50, II-55, II-56, II-108, II-149, II-162

(試験例4) トビイロウンカに対する効力

前記薬剤の実施例13に示された乳剤の処方に従い、化合物濃度が125ppmになるように水で希釈した。その薬液中に発芽後7日を経過したイネ幼苗を30秒間浸漬した。風乾後、処理苗を試験管に入れ、トビイロウンカ4令幼虫10頭を接種した。ガーゼで蓋をして、温度25℃、湿度65%の恒温室内に置き、5日後に殺虫率を調査した。試験は2反復である。下記のものが80%以上の殺虫率を示した。

I-1, I-3, I-5, I-6, I-7, I-8, I-9, I-15, I-25, I-26, I-28, I-29, I-39, I-43, I-45, I-50, I-52, I-63, I-64, I-76, I-87, I-89, I-96, I-102, I-107, I-109, I-113, I-114, I-115, I-117, I-118

II-4, II-23, II-29, II-47, II-55, II-56, II-67, II-77, II-80, II-81, II-105, II-108, II-129, II-149, II-156, II-164, II-165, II-166, II-167, II-169, II-170

(試験例5) ナミハダニに対する効力

3寸鉢に播種したインゲンの発芽後7~10日を経過した第1本葉上に、有機リン剤抵抗性のナミハダニ雌成虫を17頭接種したのち、前記薬剤の実施例11

に示された水和剤の処方に従い、化合物濃度が125ppmになるように水で希釈した薬液を散布した。温度25℃、湿度65%の恒温室内に置き、3日後に殺成虫率を調査した。試験は2反復である。下記のものが80%以上の殺成虫率を示した。

I-1, I-2, I-3, I-5, I-6, I-9, I-15, I-25, I-26, I-32, I-33, I-37, I-50, I-52, I-55, I-56, I-57, I-62, I-63, I-64, I-71, I-76, I-87, I-91, I-92, I-94, I-96, I-102, I-106, I-107, I-108, I-109, I-113, I-114, I-116, I-118

II-1, II-6, II-27, II-29, II-30, II-47, II-50, II-56, II-61, II-64, II-66, II-80, II-81, II-82, II-105, II-108, II-129, II-139, II-140, II-170

(試験例6) リンゴ黒星病防除試験

素焼きポットで栽培したリンゴ幼苗(品種「国光」、3~4葉期)に、本発明化合物の乳剤を有効成分200ppmの濃度で散布した。散布後、室温で自然乾燥し、リンゴ黒星病菌(*Venturia inaequalis*)の分生胞子を接種し、明暗を12時間毎に繰り返す高湿度の恒温室(20℃)に2週間保持した。葉上の病斑出現状態を無処理と比較調査し、防除効果を求めた結果、以下の化合物が80%以上の優れた防除効果を示した。

I-94, I-99, I-106

II-6, II-27, II-30, II-42, II-43, II-47, II-49, II-53, II-66, II-75, II-80, II-108, II-131, II-141, II-149, II-156

(試験例7) コムギうどんこ病防除試験

素焼きポットで栽培したコムギ幼苗(品種「チホク」、1.0~1.2葉期)に本発明化合物の乳剤を有効成分200ppmの濃度で散布した。散布後室温で

自然乾燥し、コムギうどんこ病菌 (Erysiphe graminis f. s p. tritici) の分生胞子を振り払い接種し、22~25℃の室温で7日間保持した。葉上の病斑出現状態を無処理と比較調査し、防除効果を求めた結果、以下の化合物が80%以上の優れた防除効果を示した。

I-3, I-5, I-6, I-12, I-14, I-15, I-16, I-18, I-20, I-25, I-27, I-31, I-32, I-33, I-35, I-41, I-42, I-43, I-46, I-47, I-48, I-52, I-56, I-57, I-66, I-71, I-76, I-77, I-80, I-82, I-83, I-84, I-87, I-92, I-94, I-96, I-100, I-102, I-106, I-108, I-109, I-112

II-4, II-8, II-10, II-13, II-15, II-27, II-30, II-35, II-43, II-45, II-46, II-47, II-66, II-80, II-82, II-84, II-86, II-93, II-97, II-108, II-141, II-142, II-143, II-149, II-164

試験例8 キュウリべと病防除試験

素焼きポットで栽培したキュウリ(品質「相模半白」)幼苗に、本発明化合物の乳剤を有効成分200ppmの濃度で散布した。散布後、室温で自然乾燥し、キュウリべと病菌 (Pseudoperonospora cubensis) の孢子懸濁液を噴霧接種し、明暗及び乾湿を12時間毎に繰り返す恒温室(25℃)に4日間保持した。葉上の病斑出現状態を無処理と比較調査し、防除効果を求めた結果、以下の化合物が80%以上の優れた防除効果を示した。

I-8, I-57

II-3, II-45, II-57, II-59, II-85, II-97, II-142, II-143

試験例9 ブドウべと病防除試験

露地植えブドウ(品種「甲斐路」、3年生)の葉を直径30mmの円盤に打ちぬき、本発明化合物の乳剤、有効成分200ppmの濃度の薬液に浸漬した。浸

漬後、室温で自然乾燥し、ブドウべと病菌 (Plasmopara viticola) の遊走子囊懸濁液を噴霧接種し、照明下の恒温室 (20℃) に10日間保持した。葉上の病斑出現状態を無処理と比較調査し、防除効果を求めた結果、以下の化合物が80%以上の優れた防除効果を示した。

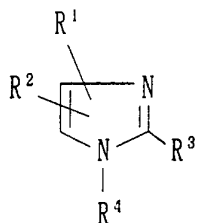
I-6, I-8, I-9, I-20, I-24, I-59, I-94

II-3, II-36, II-37, II-50, II-83, II-141, II-156

, II-164

請求の範囲

1. 式〔I〕



〔I〕

〔式中、R¹ は、{ハロゲン原子、C₁₋₆ アルキル基、C₁₋₆ ハロアルキル基、C₁₋₆ アルコキシ基、C₁₋₆ ハロアルコキシ基、C₁₋₆ アルコキシC₁₋₆ アルコキシ基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいピリジル基、置換されていてもよいフェノキシ基、置換されていてもよいピリジルオキシ基、C₂₋₆ アルケニルオキシ基、C₂₋₆ ハロアルケニルオキシ基、C₂₋₆ アルキニルオキシ基、C₂₋₆ ハロアルキニルオキシ基、ニトロ基、C₁₋₆ アルキルチオ基、C₁₋₆ アルキルスルフィニル基、C₁₋₆ アルキルスルホニル基、ジC₁₋₆ アルキルスルファモイル基、シアノ基、C₁₋₆ アルコキシカルボニル基またはC₁₋₆ アルキルカルボニル基} で置換されていてもよいフェニル基を表し、また、このフェニル基はベンゼン環と縮合してナフチル基を形成してもよい。

R² は、C₁₋₆ アルコキシカルボニル基、C₁₋₆ アルコキシC₁₋₆ アルコキシカルボニル基、シアノ基、r¹ r² NCO基（r¹ , r² はそれぞれ独立して水素原子、C₁₋₆ アルキル基または置換されていてもよいフェニル基を表す）、C₁₋₆ アルキルチオカルボニル基、C₁₋₆ アルコキシカルボイミドイル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、C₁₋₆ ハロアルキル基、ホルミル基またはニトロ基を表す。

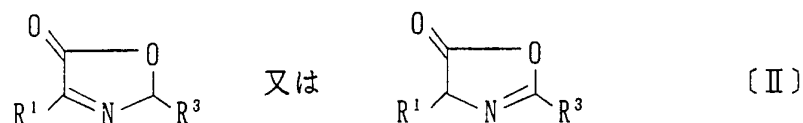
R³ は、ハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基、C₁₋₆ ハロアルキル基、C₁₋₁₂ アルキル基、ベンゾイル基、C₁₋₆ アルコキシカルボニル基、C₁₋₆ アルキルカルボニル基、アラルキル基、C₃₋₇ シクロアルキル基または水素原

子を表す。

R^4 は、水素原子、 $\{C_{1-6}$ アルコキシ基、置換されていてもよいアラルキルオキシ基、 C_{1-6} アルコキシ C_{1-6} アルコキシ基、 C_{1-6} アシルオキシ基、 C_{1-6} アルコキシカルボニルオキシ基、 C_{1-6} アシルアミド基、 C_{2-6} アルケニルオキシ基、 C_{2-6} アルキニルオキシ基、 $r^3 SO_n$ (r^3 は C_{1-6} アルキル基または置換されていてもよいフェニル基であり、 n は $0 \sim 2$ の整数を表す)、置換されてもよいベンゾイル基、 C_{1-6} アルコキシカルボニル基、ジ C_{1-6} アルキルホスフィニル基、シアノ基またはチオシアネート基} で置換されていてもよい C_{1-6} アルキル基、アラルキル基、 C_{2-6} アルケニル基、 C_{2-6} アルキニル基、 C_{1-6} アルキルカルボニル基またはシアノ基であり、また、 R^2 と R^4 で環を形成してもよい。]

で表わされるイミダゾール誘導体。

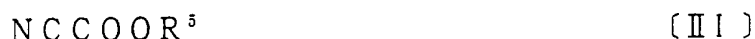
2. 式〔II〕



〔式中、 R^1 、 R^3 は前記と同じ意味を表す〕

で表される3-オキサリジン-5-オン類と、

式〔II〕



〔式中、 R^5 は C_{1-6} アルキル基を表す。〕

で表されるシアノギ酸アルキルとを3価のリン化合物触媒存在下に反応させることを特徴とする、

式〔I-1〕



〔式中、 R^1 、 R^3 、 R^5 は前記と同じ意味を表す。〕で表されるイミダゾール誘導体の製法。

3. 式〔IV〕



〔式中、 R^1 は前記と同じ意味を表す。〕で表されるグリシン類と、
式〔V〕



〔式中、 R^3 は前記と同じ意味を表す。〕で表される酸無水物と、
式〔II〕

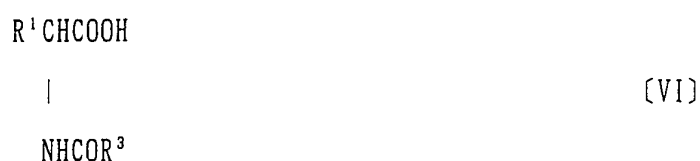


〔式中、 R^5 は前記と同じ意味を表す。〕で表されるシアノ酸アルキルとを、
3価のリン化合物触媒及び脱水剤存在下に反応させることを特徴とする、
式〔I-1〕



〔式中、 R^1 、 R^3 、 R^5 は前記と同じ意味を表す。〕で表されるイミダゾール誘導体の製法。

4. 式〔VI〕



〔式中、 R^1 、 R^3 は前記と同じ意味を表す。〕で表されるN-アシルグリシン類と、

式〔III〕



〔式中、 R^5 は前記と同じ意味を表す。〕で表されるシアノギ酸アルキルとを、3価のリン化合物触媒及び脱水剤の存在下に反応させることを特徴とする、式〔I-1〕



〔式中、 R^1 、 R^3 、 R^5 は前記と同じ意味を表す。〕で表されるイミダゾール誘導体の製法。

5. 式〔V II'〕



〔式中、 $R^{3'}$ は C_{1-6} ハロアルキル基を表す。〕で表わされるアミジン類と、
式〔V II I〕



〔式中、 R^1 は前記と同じ意味を表し、 V はハロゲンを表わす。〕で表わされる
ハロケトンに反応させることを特徴とする、
式〔I-2〕



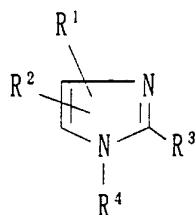
〔式中、 R^1 、 $R^{3'}$ は前記と同じ意味を表す。〕で表わされるイミダゾール誘導
体の製法。

6. 式〔I〕



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は前記と同じ意味を表す。〕
で表されるイミダゾール誘導体の1種または2種以上を有効成分として含有する
ことを特徴とする殺虫、殺ダニ剤。

7. 式〔I〕



〔I〕

〔式中、 R^1 , R^2 , R^3 および R^4 は前記と同じ意味を表す。〕

で表されるイミダゾール誘導体の1種または2種以上を有効成分として含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01319

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁶ C07D233/64, C07D233/88, C07D233/68, C07D233/90, C07D233/92, C07D233/93, C07D233/94, C07D401/10, C07D401/12, A01N43/50 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
|---|--|--|
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl ⁵ C07D233/64, C07D233/68, C07D233/88, C07D233/90, C07D233/92, C07D233/93, C07D233/94, C07D401/10, C07D401/12, A01N43/50 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| CAS ONLINE | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X, Y | JP, A, 2-262562 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), October 25, 1990 (25. 10. 90) & EP, A, 365030 | 1, 6, 7 |
| X, Y | JP, A, 2-262560 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), October 25, 1990 (25. 10. 90), (Family: none) | 1, 6, 7 |
| X, Y X, Y | GB, A, 1046248 (Benger Laboratories Ltd.), J. Med. Chem. Vol. 31, No. 2 (1988), Pages 323 to 329 | 1, 6, 7 1, 6, 7 |
| X, Y | Khim.-Farm. Zh. Vol. 11, No. 10, (1977) Pages 42 to 48 | 1, 6, 7 |
| Y | JP, A, 1-131163 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), May 24, 1989 (24. 05. 89) & EP, A, 298196 | 1, 6, 7 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search November 1, 1994 (01. 11. 94) | | Date of mailing of the international search report November 22, 1994 (22. 11. 94) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No. | | Authorized officer Telephone No. |

| | | |
|--|---|--|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) | | |
| Int. Cl.^{#6} C07D233/64, C07D233/88, C07D233/68, C07D233/90, C07D233/92, C07D233/93, | | |
| B. 調査を行った分野 | | |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) | | |
| Int. Cl.⁵ C07D233/64, C07D233/68, C07D233/88, C07D233/90, C07D233/92, C07D233/93, | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの | | |
| 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| CAS ONLINE | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X, Y | JP, A, 2-262562 (石原産業株式会社), 25.10月.1990 (25.10.90) &EP, A, 365030 | 1, 6, 7 |
| X, Y | JP, A, 2-262560 (石原産業株式会社), 25.10月.1990 (25.10.90) (ファミリーなし) | 1, 6, 7 |
| X, Y | GB, A, 1046248 (Benger Laboratories Ltd.), | 1, 6, 7 |
| X, Y | J. Med. Chem. 第31巻, 第2号 (1988), | 1, 6, 7 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 | | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 | |
| 01.11.94 | 22.11.94 | |
| 名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 内藤伸一 印 | 4 C 9 3 6 0 |
| | 電話番号 03-3581-1101 内線 | 3 4 5 3 |

| C (続き). 関連すると認められる文献 | | |
|----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X, Y | 第 3 2 3 - 3 2 9 頁 Khim. - Farm. Zh. 第 1 1 巻, 第 1 0 号, (1977) 第 4 2 - 4 8 頁 | 1, 6, 7 |
| Y | JP, A, 1-131163 (石原産業株式会社), 24. 5月. 1989 (24. 05. 89) &EP, A, 298196 | 1, 6, 7 |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl.⁶ C07D233/94, C07D401/10, C07D401/12,
A01N43/50

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl.⁸ C07D233/94, C07D401/10, C07D401/12,
A01N43/50