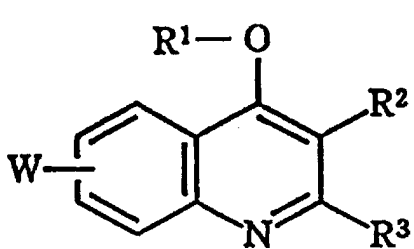




PCT

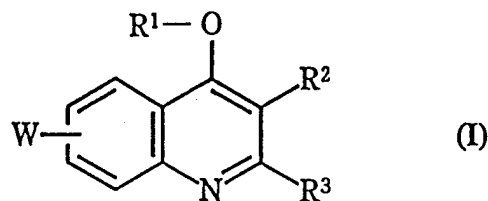
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C07D 215/22, 219/06, A01N 43/42</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/55460</p> <p>(43) 国際公開日 1998年12月10日(10.12.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02434</p> <p>(22) 国際出願日 1998年6月2日(02.06.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/144266 1997年6月2日(02.06.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ローヌ・プーラン油化アグロ株式会社(RHÔNE-POULENC YUKA AGRO KABUSHIKIKAISHA)[JP/JP] 〒106-0032 東京都港区六本木1丁目9番9号 六本木ファーストビル Tokyo, (JP) 明治製菓株式会社(MEIJ SEIKA KAISHA, LTD.)(JP/JP) 〒104-0031 東京都中央区京橋2丁目4番16号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山本一美(YAMAMOTO, Kazumi)[JP/JP] 寺岡 豪(TERAOKA, Takeshi)[JP/JP] 岩田道顕(IWATA, Michiaki)[JP/JP] 今村圭一(IMAMURA, Keiichi)[JP/JP] 栗原 寛(KURIHARA, Hiroshi)[JP/JP] 〒222-0002 神奈川県横浜市港北区師岡町760番地 明治製菓株式会社 薬品総合研究所内 Kanagawa, (JP)</p>	<p>佐々木則雄(SASAKI, Norio)[JP/JP] 白井義浩(USUI, Yoshihiro)[JP/JP] 沢井伸光(SAWAI, Nobumitsu)[JP/JP] 〒300-0332 茨城県稲敷郡阿見町中央8-3-1 ローヌ・プーラン油化アグロ株式会社 阿見研究所内 Ibaraki, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 川口義雄, 外(KAWAGUCHI, Yoshio et al.) 〒160-0022 東京都新宿区新宿1丁目1番14号 山田ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, ID, JP, KR, US, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 補正書・説明書</p>	
<p>(54)Title: 4-QUINOLINOL DERIVATIVES AND AGROHORTICULTURAL BACTERICIDES CONTAINING THE SAME AS ACTIVE INGREDIENT</p> <p>(54)発明の名称 4-キノリノール誘導体及びこれを有効成分として含有する農園芸用殺菌剤</p> <p>(57) Abstract Novel agrohorticultural bactericides having excellent control effects and containing active ingredients comprising 4-quinolinol derivatives represented by general formula (I) or agrohorticulturally acceptable acid-addition salts thereof.</p> <div style="text-align: center;">  <p>(I)</p> </div>		

(57)要約

優れた防除効果を有する新規農園芸用殺菌剤を提供する。

下記式：



で表される4-キノリノール誘導体又はその農園芸上許容される酸付加塩。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストラリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン

FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン

LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レント
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア
共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール

SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シェラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィエトナム
YU ユーゴスラビア
ZW ジンバブエ

明 細 書

4-キノリノール誘導体及びこれを有効成分として含有する農園芸用殺菌剤

技術分野

本発明は、4-キノリノール誘導体及びこれを有効成分として含有する農園芸用殺菌剤に関する。

背景技術

本願出願前公知の特開平1-246263、特開平5-202032、特開平5-271222、特開平7-285938には、キノリン骨格の4位にアリアルオキシ基、アリアルチオ基、アミノ基、ピリミジルオキシ基、ピリミジルチオ基、ベンゾイル基等の置換基を有するキノリン誘導体が植物病原菌に対し有効であり、農園芸用殺菌剤として有用であることが記載されているが、キノリン骨格の4位にアシルオキシ基を有するキノリン誘導体が優れた抗菌活性を有することは、これまで知られていなかった。

また、特開平3-128355には、本願発明化合物に類似

した4-アシルオキシキノリン誘導体及びこれを有効成分として含有する殺虫、殺ダニ剤について記載されているが、これらの化合物が植物病原菌に対し有効であることはこれまで知られていなかった。

発明の開示

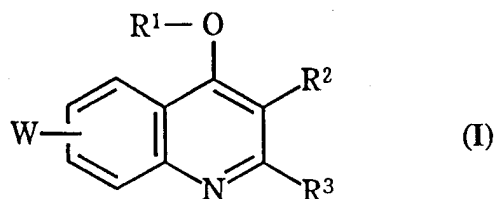
これまでに、各種植物病害に対して防除効果を示す活性物質は、多く見出され、それらを有効成分として含有する様々な農園芸用殺菌剤が開発されてきた。しかしながら、耐性菌の出現等の問題により、より優れた防除効果を示す殺菌剤が必要とされている。

したがって、本発明の課題としては、効果の高い新規な農園芸用殺菌剤を提供することである。

本発明者等は、これら課題を解決するために鋭意検討した結果、4-キノリノール誘導体のなかで、キノリン骨格の2位、3位、5～8位に同時に特定の置換基を有する4-キノリノール誘導体及びその酸付加塩が、イネいもち病、イネごま葉枯病、ウリ類うどんこ病、ジャガイモ炭疽病等を含む、各種植物病原菌に対し優れた抗菌活性を示すことを見出し、本発明を完成し

た。

即ち、本発明は一般式 (I) :



R¹は水素原子又はアルカリ金属、アルカリ土類金属、COR⁴ (R⁴は水素原子、置換されていてもよいC₁~C₁₈アルキル基、置換されていてもよいC₂~C₁₈アルケニル基、置換されていてもよいC₃~C₁₀シクロアルキル基、置換されていてもよいフェニル低級アルキル基、置換されていてもよいフェノキシ低級アルキル基、置換されていてもよいアリール基、OR⁵ (R⁵は置換されていてもよい低級アルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロ環、置換されていてもよいフェニル低級アルキル基、置換されていてもよいフェノキシ低級アルキル基を表す)、あるいはNR⁶R⁷ (R⁶及びR⁷はそれぞれ、水素原子、置換されていてもよいC₁~C₆アルキル基、置換されていてもよいフェニル基を表し、又はN、R⁶及びR⁷が一緒になってヘテロ原子を1個又は2個含む4~

6員環を形成してもよい)を表す}を示し、 R^2 は置換されていてもよい低級アルキル基を示し、 R^3 は置換されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基、置換されていてもよい低級アルケニル基、又は置換されていてもよい低級アルコキシ基を表し、あるいは R^2 及び R^3 が一緒になって $-(CH_2)_m-$ を表し(ここで、 m は3又は4を表す)、 W は、核に置換されている同一又は異なる1~4個のハロゲン、置換されていてもよい $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、置換されていてもよい低級アルケニル基、置換されていてもよい低級アルキニル基、置換されていてもよい $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、置換されていてもよい $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアリールオキシ基、 NR^8R^9 (R^8 及び R^9 はそれぞれ、水素原子、置換されていてもよい $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換されていてもよいフェニル基を表し、又は N 、 R^8 及び R^9 が一緒になってヘテロ原子を1個又は2個含む4~6員環を形成してもよい)、 COR^{10} (R^{10} は水素原子、置換されていてもよい低級アルキル基又は置換されていてもよい低級アルケニル基を表す)、 $COOR^{11}$ (R^{11} は水素原子、置換されていてもよい低級アルキル基又は低級アルケニル基を表す)、ニトロ基、

又はシアノ基を示す]

で示される4-キノリノール誘導体及びこれらの酸付加塩並びにそれらの少なくとも一種を含有する農園芸用殺菌剤である。

上記一般式(I)で示される4-キノリノール誘導体において、 R^1 は、水素原子又はアルカリ金属、例えば、好ましくはナトリウム、カリウム等であり、又はアルカリ土類金属、例えばマグネシウム、カルシウム、バリウム等で、好ましくはマグネシウム、カルシウムであり、あるいは、 $CO R^4$ { R^4 は水素原子、置換されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基、好ましくは置換されていてもよい $C_1 \sim C_8$ アルキル基、更に好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、又は t -ブチル基等が挙げられる)、置換されていてもよい $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル基、好ましくは置換されていてもよい $C_2 \sim C_8$ アルケニル基、更に好ましくは $C_2 \sim C_4$ アルケニル基(例えば、ビニル基 $CH_2=CH-$ 、アリル基 $CH_2=CHCH_2-$ 、又は2-ブテニル基 $CH_3CH=CHCH_2-$ 等が挙げられる)、置換されていてもよい $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル基、好ましくは置換されていてもよい $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基、置換さ

れていてもよいフェニル低級アルキル基、置換されていてもよいフェノキシ低級アルキル基、置換されていてもよいアリール基、 OR^5 (R^5 は置換されていてもよい低級アルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロ環、置換されていてもよいフェニル低級アルキル基、置換されていてもよいフェノキシ低級アルキル基を表す)、あるいは NR^6R^7 (R^6 及び R^7 はそれぞれ、水素原子、置換されていてもよい $C_1\sim C_6$ アルキル基、置換されていてもよいフェニル基を表し、又は N 、 R^6 及び R^7 が一緒になってヘテロ原子を1個又は2個含む4～6員環を形成してもよい)を表す}を示し、

R^2 は置換されていてもよい $C_1\sim C_4$ アルキル基を示し、

R^3 は置換されていてもよい $C_1\sim C_{18}$ アルキル基、好ましくは置換されていてもよい $C_1\sim C_6$ アルキル基、更に好ましくは $C_1\sim C_4$ アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、又は t -ブチル基等が挙げられる)、置換されていてもよい低級アルケニル基、又は置換されていてもよい低級アルコキシ基を表し、あるいは R^2 及び R^3 が一緒になって $-(CH_2)_m-$ を表し(こ

ここで、 m は3又は4を表す)、

W は、核に置換されている同一又は異なる1～4個のハロゲン、置換されていてもよい $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、置換されていてもよい低級アルケニル基、置換されていてもよい低級アルキニル基、置換されていてもよい $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、置換されていてもよい $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアリールオキシ基、 NR^8R^9 (R^8 及び R^9 はそれぞれ、水素原子、置換されていてもよい $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換されていてもよいフェニル基を表し、又は N 、 R^8 及び R^9 が一緒になってヘテロ原子を1個又は2個含む4～6員環を形成してもよい)、 COR^{10} (R^{10} は水素原子、置換されていてもよい低級アルキル基又は置換されていてもよい低級アルケニル基を表す)、 $COOR^{11}$ (R^{11} は水素原子、置換されていてもよい低級アルキル基又は低級アルケニル基を表す)、ニトロ基、又はシアノ基を示す。

上記一般式(I)で示される、4-キノリノール誘導体における農園芸上許容可能な酸付加塩とは、例えば塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、酢酸塩等の、一般に農園芸分野において使用可能な塩を意味する。

上記一般式 (I) で示される 4-キノリノール誘導体は、水和物又は溶媒和物の形態をとることも可能であり、その様な水和物及び溶媒和物形態を有する一般式 (I) で示される化合物も本発明に包含される。

上記一般式 (I) で示される、4-キノリノール誘導体における置換されていても良い置換基としては、ハロゲン原子 (例えば、フッ素、臭素、塩素等が挙げられる)、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、水酸基、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基等を挙げる事が出来る。

本明細書において使用する場合、「低級アルキル基」は、 $C_1 \sim C_4$ 程度のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を表す。

「低級アルケニル基」は、 $C_2 \sim C_4$ 程度のアルケニル基、例えばビニル基、(1-, 又は 2-)プロペニル基、(1-, 2-, 又は 3-)ブテニル基等を表す。

「低級アルキニル基」は、 $C_2 \sim C_4$ 程度のアルキニル基、例えばエチニル基、(1-, 又は 2-)プロピニル基、(1-, 2-, 又は 3-)ブチニル基等を表す。

「低級アルコキシ基」は、 $C_1 \sim C_4$ 程度のアルコキシ基、例

えばメトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基等を表す。

「 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基」は、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基を表す。

「 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル基」は、例えばビニル基、(1-, 又は2-)プロペニル基、(1-, 2-, 又は3-)ブテニル基、(1-, 2-, 3-, 又は4-)ペンテニル基、(1-, 2-, 3-, 4-, 又は5-)ヘキセニル基、(1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 又は6-)ヘプテニル基、(1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 又は7-)オクテニル基、(1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 又は8-)ノネニル基、(1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 又は9-)デセニル基、(1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 又は10-)ウンデセニル基、(1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 又は11-)ドデセニル基、(1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 又は12-)トリデセニ

ル基、(1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 又は13-) テトラデセニル基、(1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 又は14-) ペンタデセニル基、(1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 14-, 又は15-) ヘキサデセニル基、(1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 14-, 15-, 又は16-) ヘプタデセニル基、(1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 14-, 15-, 16-, 又は17-) オクタデセニル基等を表す。

「 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル基」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、シクロノニル基、シクロデシル基を表す。

「 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基」は、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基等を表す。

「フェニル低級アルキル基」は、ベンジル基、（1-、又は2-）フェニルエチル基、（1-、2-、又は3-）フェニルプロピル基、（1-、2-、3-、又は4-）フェニルブチル基等のC₁～C₄のアルキル部分を有するフェニルアルキル基を表す。

「フェノキシ低級アルキル基」は、フェノキシメチル基、（1-、又は2-）フェノキシエチル基、（1-、2-、又は3-）フェノキシプロピル基、（1-、2-、3-、又は4-）フェノキシブチル基等のC₁～C₄のアルキル部分を有するフェノキシアルキル基を表す。

下記第1表に、一般式（I）で示される本発明化合物の4-ヒドロキシキノリン誘導体に含まれる具体的化合物を示す。

下記第1表及び実施例において使用されている略号は以下の意味を有する：

iso - C ₃ H ₇	イソプロピル
t - C ₄ H ₉	第三ブチル
s - C ₄ H ₉	第二ブチル
c - C ₅ H ₉	シクロペンチル
c - C ₆ H ₁₁	シクロヘキシル
n - ペンチル	ノルマルペンチル

第1表

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
1	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃
2	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃
3	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃
4	CH ₃ OCO	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃
5	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃ O
6	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃ O
7	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃ O
8	CH ₃ OCO	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃ O
9	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₂ H ₅
10	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₂ H ₅
11	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₂ H ₅
12	CH ₃ OCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₂ H ₅
13	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₃ H ₇
14	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₃ H ₇
15	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₃ H ₇
16	CH ₃ OCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₃ H ₇
17	(C ₂ H ₅) ₂ NCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₃ H ₇
18	H	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₃ H ₇

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
19	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₃ H ₇
20	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₃ H ₇
21	CH ₃ OCO	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₃ H ₇
22	(C ₂ H ₅) ₂ NCO	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₃ H ₇
23	H	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₃ H ₇ O
24	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₃ H ₇ O
25	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₃ H ₇ O
26	CH ₃ OCO	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₃ H ₇ O
27	C ₆ H ₅ OCO	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₃ H ₇ O
28	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉
29	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉
30	C ₂ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉
31	<i>c</i> -C ₃ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉
32	<i>t</i> -C ₄ H ₉ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉
33	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉
34	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉
35	4-Cl-C ₆ H ₄ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉
36	CH ₃ OCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
37	C ₂ H ₅ OCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉
38	C ₈ H ₁₇ OCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉
39	C ₆ H ₅ OCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉
40	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉
41	4-Cl-C ₆ H ₄ OCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉
42	(C ₂ H ₅) ₂ NCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉
43	(C ₆ H ₅) ₂ NCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉
44	CH ₃ CO	C ₂ H ₅	CH ₃	6-C ₄ H ₉
45	CH ₃ CO	C ₃ H ₇	CH ₃	6-C ₄ H ₉
46	CH ₃ CO	C ₄ H ₉	CH ₃	6-C ₄ H ₉
47	CH ₃ CO	CH ₃	C ₂ H ₅	6-C ₄ H ₉
48	CH ₃ CO	CH ₃	C ₃ H ₇	6-C ₄ H ₉
49	CH ₃ CO	CH ₃	C ₄ H ₉	6-C ₄ H ₉
50	H	-(CH ₂) ₄ -		6-C ₄ H ₉
51	CH ₃ CO	-(CH ₂) ₄ -		6-C ₄ H ₉
52	C ₂ H ₅ CO	-(CH ₂) ₄ -		6-C ₄ H ₉
53	C ₆ H ₅ CO	-(CH ₂) ₄ -		6-C ₄ H ₉
54	H	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
55	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
56	C ₂ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
57	<i>c</i> -C ₃ H ₇ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
58	<i>t</i> -C ₄ H ₉ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
59	<i>t</i> -C ₄ H ₉ CH ₂ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
60	C ₈ H ₁₇ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
61	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
62	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
63	4-Cl-C ₆ H ₄ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
64	2,6-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
65	CH ₃ OCO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
66	C ₂ H ₅ OCO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
67	C ₈ H ₁₇ OCO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
68	C ₆ H ₅ OCO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
69	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ OCO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
70	4-Cl-C ₆ H ₄ OCO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
71	(CH ₃) ₂ NCO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
72	(C ₂ H ₅) ₂ NCO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
73	CH ₃ (C ₆ H ₅)NCO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
74	(C ₆ H ₅) ₂ NCO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
75	H	CH ₃	CH ₃ O	6-t-C ₄ H ₉
76	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃ O	6-t-C ₄ H ₉
77	H	CH ₃	CH ₃ O	6-s-C ₄ H ₉
78	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃ O	6-s-C ₄ H ₉
79	CH ₃ CO	CH ₃	CF ₃	6-s-C ₄ H ₉
80	H	CH ₃	CF ₃	6-s-C ₄ H ₉
81	CH ₃ CO	CH ₃	CF ₃	6-t-C ₄ H ₉
82	H	CH ₃	CF ₃	6-t-C ₄ H ₉
83	H	CH ₃	CH ₃	6-t-C ₄ H ₉
84	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t-C ₄ H ₉
85	C ₂ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-t-C ₄ H ₉
86	<i>c</i> -C ₃ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-t-C ₄ H ₉
87	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-t-C ₄ H ₉
88	CH ₃ OCO	CH ₃	CH ₃	6-t-C ₄ H ₉
89	C ₂ H ₅ OCO	CH ₃	CH ₃	6-t-C ₄ H ₉
90	C ₆ H ₅ OCO	CH ₃	CH ₃	6-t-C ₄ H ₉

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
91	(C ₂ H ₅) ₂ NCO	CH ₃	CH ₃	6-t-C ₄ H ₉
92	H	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₄ H ₉
93	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₄ H ₉
94	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₄ H ₉
95	CH ₃ OCO	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₄ H ₉
96	C ₆ H ₅ OCO	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₄ H ₉
97	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₅ H ₁₁
98	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₅ H ₁₁
99	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₅ H ₁₁
100	CH ₃ OCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₅ H ₁₁
101	C ₆ H ₅ OCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₅ H ₁₁
102	H	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₅ H ₉
103	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₅ H ₉
104	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₅ H ₉
105	CH ₃ OCO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₅ H ₉
106	(C ₂ H ₅) ₂ NCO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₅ H ₉
107	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₆ H ₁₃
108	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₆ H ₁₃

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
109	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₆ H ₁₃
110	CH ₃ OCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₆ H ₁₃
111	H	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₆ H ₁₁
112	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₆ H ₁₁
113	C ₂ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₆ H ₁₁
114	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₆ H ₁₁
115	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₆ H ₁₁
116	4-Cl-C ₆ H ₄ CO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₆ H ₁₁
117	CH ₃ OCO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₆ H ₁₁
118	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₆ H ₁₁
119	(C ₂ H ₅) ₂ NCO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₆ H ₁₁
120	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₇ H ₁₅
121	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₇ H ₁₅
122	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₇ H ₁₅
123	CH ₃ OCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₇ H ₁₅
124	C ₆ H ₅ OCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₇ H ₁₅
125	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₈ H ₁₇
126	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₈ H ₁₇

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
127	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₈ H ₁₇
128	CH ₃ OCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₈ H ₁₇
129	C ₂ H ₅ OCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₈ H ₁₇
130	C ₆ H ₅ OCO	CH ₃	CH ₃	6-C ₈ H ₁₇
131	H	CH ₃	CH ₃	6-CF ₃
132	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-CF ₃
133	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-CF ₃
134	CH ₃ OCO	CH ₃	CH ₃	6-CF ₃
135	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₆ H ₅ O
136	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₆ H ₅ O
137	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₆ H ₅ O
138	H	CH ₃	CH ₃	5-C ₂ H ₅
139	H	CH ₃	CH ₃	5-C ₃ H ₇
140	H	CH ₃	CH ₃	7-C ₂ H ₅
141	H	CH ₃	CH ₃	7-C ₃ H ₇
142	H	CH ₃	CH ₃	8-C ₂ H ₅
143	H	CH ₃	CH ₃	8-C ₃ H ₇
144	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉ ,8-CH ₃

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
145	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉ ,8-CH ₃
146	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉ ,8-F
147	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉ ,8-F
148	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉ ,7-CH ₃
149	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉ ,7-CH ₃
150	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉ ,7-F
151	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉ ,7-F
152	H	-(CH ₂) ₃ -		6-s-C ₄ H ₉
153	CH ₃ CO	-(CH ₂) ₃ -		6-s-C ₄ H ₉
154	H	CH ₃	CH ₃	6-N(CH ₂ CH ₃) ₂
155	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-N(CH ₂ CH ₃) ₂
156	H	CH ₃	CH ₃	6-モルホリノ
157	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-モルホリノ
158	H	-(CH ₂) ₄ -		6-iso-C ₄ H ₉
159	CH ₃ CO	-(CH ₂) ₄ -		6-iso-C ₄ H ₉
160	C ₂ H ₅ CO	-(CH ₂) ₄ -		6-iso-C ₄ H ₉
161	C ₆ H ₅ CO	-(CH ₂) ₄ -		6-iso-C ₄ H ₉
162	H	-(CH ₂) ₄ -		6-s-C ₄ H ₉

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
163	CH ₃ CO	-(CH ₂) ₄ -		6-s-C ₄ H ₉
164	C ₂ H ₅ CO	-(CH ₂) ₄ -		6-s-C ₄ H ₉
165	C ₆ H ₅ CO	-(CH ₂) ₄ -		6-s-C ₄ H ₉
166	H	-(CH ₂) ₄ -		6-N(CH ₃) ₂
167	CH ₃ CO	-(CH ₂) ₄ -		6-N(CH ₃) ₂
168	C ₂ H ₅ CO	-(CH ₂) ₄ -		6-N(CH ₃) ₂
169	C ₆ H ₅ CO	-(CH ₂) ₄ -		6-N(CH ₃) ₂
170	c-C ₆ H ₁₁ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
171	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
172	C ₆ H ₅ CH ₂ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
173	C ₅ H ₁₁ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
174	C ₆ H ₁₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
175	CH ₂ =CHCH ₂ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
176	iso-C ₄ H ₉ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
177	2,6-diCl-C ₆ H ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
178	H	CH ₃	CH ₃	6-(1-c-ペンテニル)
179	C ₄ H ₉ OCO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉
180	C ₇ H ₁₅ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
181	H	CH ₃	CH ₃	6-Br
182	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	5-C ₂ H ₅
183	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	7-C ₂ H ₅
184	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	8-C ₂ H ₅
185	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-Br
186	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉ ,8-Br
187	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₄ H ₉ ,8-Br
188	H	CH ₃	C ₈ H ₁₇	6-s-C ₄ H ₉
189	CH ₃ CO	CH ₃	C ₈ H ₁₇	6-s-C ₄ H ₉
190	H	CH ₃	CH ₃	6-Br,8-CH ₃
191	H	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃ ,6-Br
192	H	CH ₃	CH ₃	6-Br,7-CH ₃
193	H	CH ₃	CH ₃	6-Br,8-F
194	H	CH ₃	CH ₃	6-F,8-CH ₃
195	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-Br,8-CH ₃
196	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-Br,7-CH ₃
197	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃ ,6-Br
198	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-F,8-CH ₃

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
199	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃ CH=C(CH ₃)
200	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃ CH=C(CH ₃)
201	H	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃ ,6-s-C ₄ H ₉
202	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃ ,6-s-C ₄ H ₉
203	H	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉ ,7-CH ₃
204	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉ ,7-CH ₃
205	H	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉ ,8-CH ₃
206	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉ ,8-CH ₃
207	H	CH ₃	CH ₃	5-F,6-s-C ₄ H ₉
208	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	5-F,6-s-C ₄ H ₉
209	H	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉ ,7-F
210	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉ ,7-F
211	H	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉ ,8-F
212	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉ ,8-F

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
213	H	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ ,8-Cl
214	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ ,8-Cl
215	H	CH ₃	CH ₃	6-n- C ₄ H ₉ ,8-Cl
216	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-n- C ₄ H ₉ ,8-Cl
217	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ ,8-Cl
218	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ ,8-Cl
219	H	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ ,8-CH ₃ O
220	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ ,8-CH ₃ O
221	H	CH ₃	CH ₃	6-n- C ₄ H ₉ ,8-CH ₃ O
222	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-n- C ₄ H ₉ ,8-CH ₃ O
223	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ ,8-CH ₃ O
224	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ ,8-CH ₃ O
225	H	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ ,5-Cl
226	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ ,5-Cl
227	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ ,5-Cl
228	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ ,5-Cl
229	H	CH ₃	CH ₃	6-n- C ₄ H ₉ ,5-Cl
230	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-n- C ₄ H ₉ ,5-Cl

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
231	H	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ ,5- CH ₃ O
232	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ ,5- CH ₃ O
233	H	CH ₃	CH ₃	6-n- C ₄ H ₉ ,5- CH ₃ O
234	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-n- C ₄ H ₉ ,5- CH ₃ O
235	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ ,5- OCH ₃
236	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ ,5- OCH ₃
237	H	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ ,7-Cl
238	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ ,7-Cl
239	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ ,7-Cl
240	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ ,7-Cl
241	H	CH ₃	CH ₃	6-n- C ₄ H ₉ ,7-Cl
242	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-n- C ₄ H ₉ ,7-Cl
243	H	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ ,7- CH ₃ O
244	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ ,7- CH ₃ O
245	H	CH ₃	CH ₃	6-n- C ₄ H ₉ ,7- CH ₃ O
246	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-n- C ₄ H ₉ ,7- CH ₃ O
247	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ ,7- CH ₃ O
248	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ ,7- CH ₃ O

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
249	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8-CH ₃
250	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8- CH ₃
251	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8-F
252	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8-F
253	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 5- CH ₃
254	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 5- CH ₃
255	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 5-F
256	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 5-F
257	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 7- CH ₃
258	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 7- CH ₃
259	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 7-F
260	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 7-F
261	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃ , 8-CH ₃
262	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃ , 8-CH ₃
263	H	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃ , 6-CH ₃
264	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃ , 6-CH ₃
265	H	CH ₃	CH ₃	6- CH ₃ , 7-CH ₃
266	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6- CH ₃ , 7-CH ₃

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
267	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₂ H ₅ , 8-C ₂ H ₅
268	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₂ H ₅ , 8-C ₂ H ₅
269	H	CH ₃	CH ₃	5-C ₂ H ₅ , 6-C ₂ H ₅
270	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	5-C ₂ H ₅ , 6-C ₂ H ₅
271	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₂ H ₅ , 7-C ₂ H ₅
272	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-C ₂ H ₅ , 7-C ₂ H ₅
273	H	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₃ H ₇ , 8-iso-C ₃ H ₇
274	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₃ H ₇ , 8-iso-C ₃ H ₇
275	H	CH ₃	CH ₃	5-iso-C ₃ H ₇ , 6-iso-C ₃ H ₇
276	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	5-iso-C ₃ H ₇ , 6-iso-C ₃ H ₇
277	H	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₃ H ₇ , 7-iso-C ₃ H ₇
278	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-iso-C ₃ H ₇ , 7-iso-C ₃ H ₇
279	H	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉ , 8-s-C ₄ H ₉
280	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉ , 8-s-C ₄ H ₉
281	H	CH ₃	CH ₃	5-s-C ₄ H ₉ , 6-s-C ₄ H ₉
282	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	5-s-C ₄ H ₉ , 6-s-C ₄ H ₉
283	H	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉ , 7-s-C ₄ H ₉
284	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s-C ₄ H ₉ , 7-s-C ₄ H ₉

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
285	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8-t- C ₄ H ₉
286	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8-t- C ₄ H ₉
287	H	CH ₃	CH ₃	5-t- C ₄ H ₉ , 6-t- C ₄ H ₉
288	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	5-t- C ₄ H ₉ , 6-t- C ₄ H ₉
289	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 7-t- C ₄ H ₉
290	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 7-t- C ₄ H ₉
291	H	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₃ H ₄ (CH ₃)
292	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₃ H ₄ (CH ₃)
293	H	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₃ H ₄ (CH ₃), 8- CH ₃
294	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₃ H ₄ (CH ₃), 8- CH ₃
295	H	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₃ H ₄ (CH ₃), 8-Cl
296	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₃ H ₄ (CH ₃), 8-Cl
297	H	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₃ H ₅ -CH ₂
298	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₃ H ₅ -CH ₂
299	H	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₃ H ₅ -CH ₂ , 8- CH ₃
300	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₃ H ₅ -CH ₂ , 8- CH ₃
301	H	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₃ H ₅ -CH ₂ , 8-Cl
302	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-c-C ₃ H ₅ -CH ₂ , 8-Cl

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
303	H	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅
304	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅
305	H	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅ , 8- CH ₃
306	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅ , 8- CH ₃
307	H	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅ , 8- Cl
308	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅ , 8- Cl
309	H	CH ₃	CH ₃	6-(p-Cl)-C ₆ H ₄
310	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-(p-Cl)- C ₆ H ₄
311	H	CH ₃	CH ₃	6-(p-Cl)- C ₆ H ₄ , 8-CH ₃
312	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-(p-Cl)- C ₆ H ₄ , 8-CH ₃
313	H	CH ₃	CH ₃	6-(p-Cl)- C ₆ H ₄ , 8-Cl
314	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-(p-Cl)- C ₆ H ₄ , 8-Cl
315	H	CH ₃	CH ₃	6-(p-CH ₃)- C ₆ H ₄
316	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-(p-CH ₃)- C ₆ H ₄
317	H	CH ₃	CH ₃	6-(p-CH ₃)- C ₆ H ₄ , 8- CH ₃
318	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-(p-CH ₃)- C ₆ H ₄ , 8- CH ₃
319	H	CH ₃	CH ₃	6-(p-CH ₃)- C ₆ H ₄ , 8- Cl
320	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-(p-CH ₃)- C ₆ H ₄ , 8- Cl

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
321	H	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅ -CH ₂
322	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅ CH ₂
323	H	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅ -CH ₂ , 8- CH ₃
324	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅ -CH ₂ , 8- CH ₃
325	H	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅ -CH ₂ , 8-Cl
326	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅ -CH ₂ , 8-Cl
327	H	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅ -C(CH ₃) ₂
328	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅ -C(CH ₃) ₂
329	H	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅ -C(CH ₃) ₂ , 8- CH ₃
330	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅ -C(CH ₃) ₂ , 8- CH ₃
331	H	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅ -C(CH ₃) ₂ , 8-Cl
332	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6- C ₆ H ₅ -C(CH ₃) ₂ , 8-Cl
333	H	CH ₃	CH ₃	6- t- C ₄ H ₉ -CH ₂
334	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6- t- C ₄ H ₉ -CH ₂
335	H	CH ₃	CH ₃	6- t- C ₄ H ₉ -CH ₂ , 8-CH ₃
336	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6- t- C ₄ H ₉ -CH ₂ , 8-CH ₃
337	H	CH ₃	CH ₃	6- t- C ₄ H ₉ -CH ₂ , 8-Cl
338	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6- t- C ₄ H ₉ -CH ₂ , 8-Cl

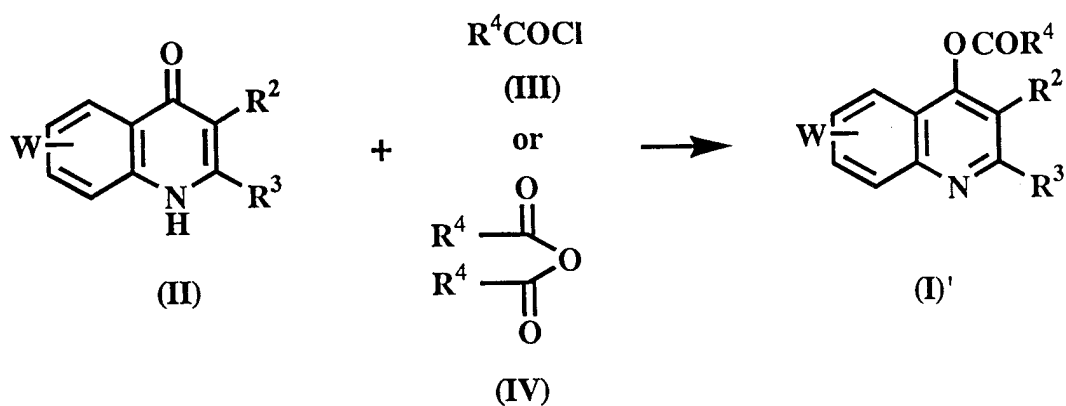
第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
339	H	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ , 8-CH ₂ OH
340	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ , 8-CH ₂ OH
341	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8-CH ₂ OH
342	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8-CH ₂ OH
343	H	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ , 8-CH ₂ Cl
344	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ , 8-CH ₂ Cl
345	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8-CH ₂ Cl
346	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8-CH ₂ Cl
347	H	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ , 8-C ₂ H ₅
348	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ , 8- C ₂ H ₅
349	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8- C ₂ H ₅
350	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8- C ₂ H ₅
351	H	CH ₃	CH ₃	6-c- C ₅ H ₉ , 8-CH ₃
352	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-c- C ₅ H ₉ , 8- CH ₃
353	H	CH ₃	CH ₃	6-c- C ₅ H ₉ , 8-Cl
354	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-c- C ₅ H ₉ , 8-Cl
355	H	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ , 8-CHO
356	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ , 8-CHO

第1表 (つづき)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	W
357	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8-CHO
358	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8-CHO
359	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃ CH=C(CH ₃), 8-CH ₃
360	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃ CH=C(CH ₃), 8-CH ₃
361	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃ CH=C(CH ₃), 8-F
362	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃ CH=C(CH ₃), 8-F
363	H	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ , 8-CN
364	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ , 8-CN
365	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8-CN
366	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8-CN
367	H	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ , 8-NO ₂
368	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ , 8-NO ₂
369	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8-NO ₂
370	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8-NO ₂
371	H	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ , 8- CH ₃ OCO
372	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-s- C ₄ H ₉ , 8- CH ₃ OCO
373	H	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8- CH ₃ OCO
374	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	6-t- C ₄ H ₉ , 8- CH ₃ OCO

一般式 (I) で示される 4-キノリノール誘導体の一部の化合物である一般式 (I)' は、特開平 3-128355 記載の公知の方法に準じて下記のスキームの方法により製造することができる。



すなわち、一般式 (II) で示される化合物を一般式 (III) あるいは一般式 (IV) で示される試薬で塩基存在下あるいは塩基非存在下で反応させ、必要に応じて置換基変換をする事により合成した。式中 R¹ ~ R⁴ 及び W は前記記載と同意義を表す。ここで、塩基としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン等の有機アミン、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水素化ナトリウム等の無機アルカリが挙げられる。また原料である一般式 (II) の化合物は公知の方法、すなわち、J. Am. Chem. Soc. 70, 2402 (1948)、Tetrahedron Lett. 27, 5323 (1986)

に準じて、市販あるいは既知の方法で得られた置換アニリンを原料として合成した。また、一般式 (I I I) あるいは一般式 (I V) で示される試薬は一般式 (I I) で示される化合物に対して 1 ~ 50 当量で、好ましくは 1 ~ 10 当量の範囲で用いるのが望ましい。反応は、反応に関与しない有機溶媒、例えばジメチルホルムアミド又はジメチルスルホキサイド中において、0 °C ~ 140 °C の範囲の温度で実施することができる。

上記一般式 (I) で示される化合物は、イネいもち病、イネごま葉枯病、ウリ類うどんこ病、ジャガイモ炭疽病等に対し優れた殺菌効果を有する。

前記一般式 (I) で示される本発明化合物を、農園芸用殺菌剤の有効成分として用いる場合は、本発明化合物をそのまま用いても良いが、通常は適当な固体担体、液体担体、ガス状担体、界面活性剤、分散剤その他の製剤用補助剤と混合して乳剤、液剤、水和剤、粉剤、粒剤、油剤、エアゾール、フロワブル剤等の任意の剤型にして使用する。

固体担体としては、例えばタルク、ベンナイト、クレー、カオリン、ケイソウ土、パーミキュライト、ホワイトカーボン、炭酸カルシウム等があげられ、液体担体としては、例えばメタ

ノール、n-ヘキサノール、エチレングリコール等のアルコール類、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類、n-ヘキサン、ケロシン、灯油等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル、イソブチロニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の酸アミド類、ダイズ油、綿実油等の植物油類、ジメチルスルホキシド、水等があげられる。また、ガス担体としてはLPG、空気、窒素、炭酸ガス、ジメチルエーテル等があげられる。

乳化、分散、展着等のための界面活性剤、分散剤としては、例えばアルキル硫酸エステル類、アルキル（アリアル）スルホン酸塩類、ポリオキシアルキレンアルキル（アリアル）エーテル類、多価アルコールエステル類、リグニンスルホン酸塩等が用いられる。

更に、製剤の性状を改善するための補助剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、アラビアガム、ポリエチレングリコール、ステアリン酸カルシウム等が用いられる。

上記の担体、界面活性剤、分散剤、及び補助剤は、必要に応じて各々単独で、あるいは組み合わせて用いられる。

これらの製剤中の有効成分の含有量は、乳剤で通常1 - 75重量%、粉剤では通常0.3 - 25重量%、水和剤では通常1 - 90重量%、粒剤では通常0.5 - 10重量%が適当である。

これらの製剤は、そのままあるいは希釈して用いる。また、これらの製剤は他の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、植物成長調節剤、肥料等と混合して用いることもできる。

本発明農園芸用殺菌剤の施用方法としては、茎葉散布、水面施用、土壌処理、育苗箱施用、種子消毒等があげられるが、通常当業者が利用する他の施用方法においても効果を発揮する。

[実施例]

一般式(I)で示される4-キノリノール誘導体の具体的製造例を以下に例示するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

実施例 1

4-ヒドロキシ-2,3-ジメチル-6-n-ペンチル-キノリン (化合物 97) の合成

4-n-ペンチルアニリン 1.63 g、エチル-2-メチル

アセトアセテート 1.44 g をベンゼン中、ルイス酸触媒存在下 3 時間還流し、得られた反応混合物を飽和炭酸水素ナトリウム溶液及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を留去した。得られた中間体をジフェニルエーテル中 30 分還流し、放冷後析出物を減圧下濾取して 1.01 g の 4-ヒドロキシ-2,3-ジメチル-6-n-ペンチル-キノリンを得た(収率 42%)。NMR スペクトルデータを下記第 2 表に示す。

実施例 2 ~ 9

実施例 1 と同様の方法により、以下の化合物を合成した。得られた化合物の NMR スペクトルデータを下記第 2 表に示す。

実施例 2 化合物 107 (収率 64%)、

実施例 3 化合物 111 (収率 56%)、

実施例 4 化合物 125 (収率 22%)、

実施例 5 化合物 131 (収率 25%)、

実施例 6 化合物 135 (収率 24%)、

実施例 7 化合物 152 (収率 34%)、

実施例 8 化合物 154 (収率 52%)、

実施例 9 化合物 156 (収率 52%)。

実施例 104-アセトキシ-2,3-ジメチル-6-n-ペンチル-キノリン (化合物 98) の合成

4-ヒドロキシ-2,3-ジメチル-6-n-ペンチル-キノリン (化合物 97) 100 mg を無水酢酸 2 ml 中 120 °C で 4 時間攪拌した。溶媒を留去した後、酢酸エチル 20 ml を加え、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧下留去し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ワコーゲル (登録商標) C-100、溶媒 n-ヘキサン-酢酸エチル (5 : 1)) により精製し、4-アセトキシ-2,3-ジメチル-6-n-ペンチル-キノリン 87.4 mg を得た (収率 74%)。NMR スペクトルデータを下記第 2 表に示す。

実施例 11 ~ 18

実施例 10 と同様の方法により、以下の化合物を合成した。得られた化合物の NMR スペクトルデータを下記第 2 表に示す。

実施例 11 化合物 108 (収率 62%)、

実施例 12 化合物 112 (収率 68%)、

実施例 13 化合物 126 (収率 74%)、

実施例 1 4 化合物 1 3 2 (収率 8 %)、

実施例 1 5 化合物 1 3 6 (収率 7 6 %)、

実施例 1 6 化合物 1 5 3 (収率 5 9 %)、

実施例 1 7 化合物 1 5 5 (収率 9 4 %)、

実施例 1 8 化合物 1 5 7 (収率 8 7 %)。

実施例 1 9

4-アセトキシ-6-(2-ブテン-2イル)-2,3,8-トリメチルキノリン(化合物 360)の合成

実施例 1 と同様の方法により合成した 6-ブロモ-4-ヒドロキシ-2,3,8-トリメチルキノリン 26.6 g をジメチルホルムアミド 70 ml に懸濁し、氷冷下 60% 水素化ナトリウム 4.4 g を加え、室温で 30 分攪拌した。反応液に氷冷下臭化ベンジル 19 g を滴下し、室温で一晩反応させた。反応液に水 50 ml を加え、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで一晩乾燥した。溶媒を減圧留去し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ワコーゲル C-200、溶媒 n-ヘキサン-酢酸エチル(6:1))により精製し、4-ベンジルオキシ-6-ブロモ-2,3,8-トリメチルキノリン 24.3 g が得られた。

得られた4-ベンジルオキシ-6-ブロモ-2,3,8-トリメチルキノリン4gを無水テトラヒドロフラン40mlに溶解し、-78℃に冷却してn-ブチルリチウム2.5M n-ヘキサン溶液5mlを滴下し、10分間攪拌した。2-ブタノン1.2gを無水テトラヒドロフラン4mlに溶解して反応液に滴下し、0℃で20分間攪拌した。反応液に水30mlを加え、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで一晩乾燥した。溶媒を減圧留去し、残存物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ワコーゲルC-200, n-ヘキサン-酢酸エチル（7:1））により精製し、4-ベンジルオキシ-6-(2-ヒドロキシブチル-2-イル)-2,3,8-トリメチルキノリン3.5gが得られた。

得られた4-ベンジルオキシ-6-(2-ヒドロキシブチル-2-イル)-2,3,8-トリメチルキノリン2.8gに20%硫酸10mlを加え、100℃で80分間攪拌した。室温に冷却した後、飽和炭酸ナトリウム水溶液で中和し、沈殿を水及びn-ヘキサンで洗浄した後減圧乾燥し、粗生成物2.3gを得た。粗生成物2.0gをジメチルホルムアミド10mlに懸濁し、氷冷下60%水素化ナトリウム0.37gを加えた。

室温で30分攪拌した後、塩化アセチル0.72gを氷冷下滴下し、室温で20時間攪拌した。反応液に水15mlを加えて攪拌した後、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後無水硫酸ナトリウムで一晩乾燥した。溶媒を減圧留去し、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ワコーゲルC-200, n-ヘキサン-酢酸エチル（9:1））により精製し、4-アセトキシ-6-(2-ブテン-2-イル)-2,3,8-トリメチルキノリン1.6gが得られた（収率42%）。NMRスペクトルデータを下記第2表に示す。

実施例20

4-アセトキシ-6-(2-ブテン-2イル)-8-フルオロ-2,3-ジメチルキノリン（化合物362）の合成

実施例19と同様の方法で6-ブロモ-4-ヒドロキシ-8-フルオロ-2,3-ジメチルキノリンを合成原料として、4-アセトキシ-6-(2-ブテン-2イル)-8-フルオロ-2,3-ジメチルキノリンが得られた（収率17%）。

NMRスペクトルデータを下記第2表に示す。

実施例21

4-アセトキシ-6-s-ブチル-2,3,8-トリメチルキノリン（化合物206）の合成

実施例 19 の方法で得られた 4-アセトキシ-6-(2-ブテン-2-イル)-2,3,8-トリメチルキノリン 0.41 g と 10%パラジウム-炭素 0.06 g にメタノール 6 ml を加え、室温で攪拌しながら水素を通じ 16 時間反応させた。反応液を濾過し、残さをメタノール 2 ml で 2 回洗浄した。溶媒を減圧留去し、4-アセトキシ-6-s-ブチル-2,3,8-トリメチルキノリン 0.37 g が得られた (収率 90%)。NMR スペクトルデータを下記第 2 表に示す。

実施例 22

4-アセトキシ-6-s-ブチル-8-フルオロ-2,3-ジメチルキノリン (化合物 212) の合成

実施例 21 と同様の方法で、実施例 20 で得られた 4-アセトキシ-6-(2-ブテン-2-イル)-8-フルオロ-2,3-ジメチルキノリン 0.37 g を原料として、4-アセトキシ-6-s-ブチル-8-フルオロ-2,3-ジメチルキノリン 0.27 g が得られた (収率 72%)。NMR スペクトルデータを下記第 2 表に示す。

実施例 23

4-アセトキシ-6-c-ペンチル-8-メチル-2,3-ジメチルキノリン (化合物 352) の合成

実施例 21 と同様の方法で、4-アセトキシ-6-c-ペンチル-8-メチル-2,3-ジメチルキノリンを得た(収率 37%)。

実施例 24

4-アセトキシ-6-s-ブチル-8-クロロ-2,3-ジメチルキノリン(化合物 214)の合成

4-s-ブチル-アニリン 4.9 g をジメチルホルムアミドに溶解し、N-クロロ-コハク酸イミド 4 g をジメチルホルムアミド 20 ml に溶解したものを室温で滴下し、一晩攪拌した。反応液を水 100 ml にあけ、n-ヘキサンで抽出し、得られた有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒を減圧留去した。得られた粗 4-s-ブチル-2-クロロ-アニリンを用いて実施例 1 と同様にして、4-ヒドロキシ-6-s-ブチル-8-クロロ-2,3-ジメチルキノリンを得、これを原料として実施例 10 と同様にして 4-アセトキシ-6-s-ブチル-8-クロロ-2,3-ジメチルキノリン 287.5 mg を得た(収率 17%)。NMR スペクトルデータを下記第 2 表に示す。

実施例 25, 26

実施例 23 と同様の方法により、以下の化合物を合成した。

得られた化合物のNMRスペクトルデータを下記第2表に示す。

実施例 25 化合物 216 (収率 31%)

実施例 26 化合物 218 (収率 8%)

実施例 27

4-アセトキシ-6-s-ブチル-8-メトキシ-2,3-ジ
メチルキノリン (化合物 220) の合成

3-メトキシアセトフェノンを経験原料とし、既知の各種反応により4-s-ブチル-2-メトキシアニリンを得た。得られた4-s-ブチル-2-メトキシアニリン530mgより実施例1及び10と同様の方法で4-アセトキシ-6-s-ブチル-8-メトキシ-2,3-ジメチルキノリン264mgを得た(収率40%)。NMRスペクトルデータを下記第2表に示す。

実施例 28 ~ 32

実施例26と同様の方法により、以下の化合物を合成した。

得られた化合物のNMRスペクトルデータを下記第2表に示す。

実施例 28 化合物 262 (収率 53%)

実施例 29 化合物 268 (収率 42%)

実施例 30 化合物 274 (収率 49%)

実施例 31 化合物 280 (収率 39%)

実施例 32 化合物 348 (収率 40%)

実施例 3 34 - アセトキシ - 6 - s - ブチル - 8 - ホルミル - 2, 3 - ジ
メチルキノリン (化合物 3 5 6) の合成

実施例 1 と同様の方法により合成した 4 - ヒドロキシ - 6 - s - ブチル - 8 - ブロモ - 2, 3 - ジメチルキノリン 5 g をジメチルホルムアミド 20 ml に懸濁し、氷冷下 60% 水素化ナトリウム 700 mg に加え、室温で 30 分攪拌した。反応液に氷冷下臭化ベンジル 3 g を滴下し、室温で一晩反応させた。反応液に水 50 ml を加え、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで一晩乾燥した。溶媒を減圧留去し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ワコーゲル C - 200、溶媒 n - ヘキサン) により精製し、4 - ベンジルオキシ - 6 - s - ブチル - 8 - ブロモ - 2, 3 - ジメチルキノリン 2.5 g を得た。得られた 4 - ベンジルオキシ - 6 - s - ブチル - 8 - ブロモ - 2, 3 - ジメチルキノリン 2.5 g を無水テトラヒドロフラン 25 ml に溶解し、-78℃に冷却して n - ブチルリチウム 2.5 M n - ヘキサン溶液 2.8 ml を滴下し、10 分間攪拌した。ギ酸メチル 1 ml を無水テトラヒドロフラン 2 ml に溶解して反応液に滴

下し、0℃で30分間攪拌した。反応液に水50mlを加え、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。残存物をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（ワコーゲルC-200, n-ヘキサン-酢酸エチル(20:1)）により精製し、4-ベンジルオキシ-6-s-ブチル-8-ホルミル-2,3-ジメチルキノリン800mgを得た。

得られた4-ベンジルオキシ-6-s-ブチル-8-ホルミル-2,3-ジメチルキノリン800mgを20%硫酸2.5mlに溶解し、100℃で1時間攪拌した。室温に冷却した後、反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、生じた沈殿を水およびn-ヘキサンで洗浄した後減圧乾燥し、4-ヒドロキシ-6-s-ブチル-8-ホルミル-2,3-ジメチルキノリン490mgを得た。4-ヒドロキシ-6-s-ブチル-8-ホルミル-2,3-ジメチルキノリン440mgを無水酢酸3ml、ピリジン0.5mlの混合溶液に懸濁させ、120℃で1.5時間攪拌した。室温に冷却した反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、酢酸エチルで抽出し、得られた有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた

後、溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ワコーゲルC-200，n-ヘキサン-酢酸エチル（10：1））により精製し、4-アセトキシ-6-s-ブチル-8-ホルミル-2，3-ジメチルキノリン220mgを得た（収率13%）。NMRスペクトルデータを下記第2表に示す。

実施例34

4-アセトキシ-6-s-ブチル-8-ヒドロキシメチル-2，3-ジメチルキノリン（化合物340）の合成

実施例33で得られた4-アセトキシ-6-s-ブチル-8-ホルミル-2，3-ジメチルキノリン210mgをメタノール4mlに溶解し、水素化ホウ素ナトリウム7mgをメタノール4mlに溶解したものを滴下し、室温で1分間攪拌した。反応液に水20mlを加え、酢酸エチルで抽出し、得られた有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ワコーゲルC-200、溶媒n-ヘキサン-酢酸エチル（10：1））にて精製し、4-アセトキシ-6-s-ブチル-8-ヒドロキシメチル-2，3-ジメチルキノ

リン 186 mg を得た (収率 84%)。NMR スペクトルデータを下記第 2 表に示す。

実施例 35

4-アセトキシ-6-s-ブチル-8-クロロメチル-2,3-ジメチルキノリン (化合物 344) の合成

実施例 34 で得られた 4-アセトキシ-6-s-ブチル-8-ヒドロキシメチル-2,3-ジメチルキノリン 50 mg をチオニルクロライド 0.3 ml に溶解し、室温で 4.5 時間攪拌した。減圧下チオニルクロライドを留去し、得られた粗生成物に無水酢酸 0.5 ml を加え、120℃で 2 時間攪拌した。無水酢酸を減圧留去し、得られた残存物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ワコーゲル C-200、溶媒 n-ヘキサン-酢酸エチル (20:1)) にて精製し、4-アセトキシ-6-s-ブチル-8-クロロメチル-2,3-ジメチルキノリン 12.5 mg を得た (収率 23.5%)。NMR スペクトルデータを下記第 2 表に示す。

第2表

化合物番号	NMR スペクトルデータ
97	11.37(1H,s),7.83(1H,s),7.42(1H,dd,J ₁ =8.6,J ₂ =1.6), 7.39(1H,d,J=8.6),2.65(2H,t,J=7.4),2.36(3H,s), 1.96(3H,s),1.59(2H,m),1.29(4H,m),0.85(3H,t,J=6.8) 溶媒: DMSO-d ₆
98	7.94(1H,d,J=8.7),7.49(1H,dd,J ₁ =8.7,J ₂ =1.7), 7.42(1H,s),2.75(2H,m),2.71(3H,s),2.52(3H,s), 2.25(3H,s),1.68(2H,m),1.34(4H,m),0.90(3H,t,J=6.7) 溶媒: CDCl ₃
107	11.36(1H,s),7.83(1H,br.s),7.39(2H,m),2.65(2H,m), 2.35(3H,s),1.95(3H,s),1.58(2H,m),1.27(6H,m), 0.85(3H,t,J=6.9) 溶媒: DMSO-d ₆
108	7.92(1H,d,J=8.6),7.49(1H,d,J=8.6),7.42(1H,s), 2.75(2H,t,J=7.8),2.71(3H,s),2.52(3H,s),2.24(3H,s), 1.67(2H,m),1.39~1.28(6H,m),0.88(3H,t,J=7.6) 溶媒: CDCl ₃

第2表 (つづき)

化合物番号	NMR スペクトルデータ
111	11.32(1H,s),7.85(1H,d,J=2.0), 7.44(1H,dd,J ₁ =8.5, J ₂ =2.2),7.38(1H,d,J=8.6),2.60(1H,m),2.34(3H,s), 1.95(3H,s),1.81(4H,m),1.70(1H,m),1.39(4H,m), 1.25(1H,m) 溶媒: DMSO-d ₆
112	8.18(1H,d,J=2.0),7.93(1H,d,J=8.8),7.53(1H,dd, J ₁ =8.8,J ₂ =2.0),2.86(3H,s),2.72(1H,m),2.70(3H,s), 2.52(3H,s),1.80(4H,m),1.77(1H,m),1.46(4H,m), 1.31(1H,m) 溶媒: CDCl ₃
125	11.35(1H,s),7.83(1H,br.s),7.40(2H,m),2.65(2H,m), 2.35(3H,s),1.95(3H,s),1.58(2H,m),1.27~1.23(10H,m), 0.84(3H,t,J=6.6) 溶媒: DMSO-d ₆
126	7.93(1H,d,J=8.8),7.49(1H,dd,J ₁ =8.8,J ₂ =1.9), 7.42(1H,d,J=1.2),2.75(2H,t,J=7.8),2.71(3H,s), 2.52(3H,s),2.24(3H,s),1.71~1.25(10H,m), 0.87(3H,t,J=6.9) 溶媒: CDCl ₃

第2表 (つづき)

化合物番号	NMR スペクトルデータ
131	11.78(1H,s),8.33(1H,br.s),7.86(1H,dd,J ₁ =8.8, J ₂ =2.0),7.66(1H,d,J=8.8),2.40(3H,s),1.98(3H,s) 溶媒: DMSO-d ₆
132	8.12(1H,d,J=9.0),8.00(1H,br.s),7.82(1H,dd,J ₁ =9.0, J ₂ =2.0),2.54(3H,s),2.30(3H,s),2.28(3H,s) 溶媒: CDCl ₃
135	11.53(1H,s),7.54(1H,d,J=9.0),7.47(1H,d,J=3.1), 7.41(2H,dd,J ₁ =8.6,J ₂ =7.5),7.37(2H,dd,J ₁ =9.0, J ₂ =3.1),7.16(1H,t,J=7.5),7.04(2H,dd,J ₁ =8.6,J ₂ =1.0) ,2.37(3H,s),1.94(3H,s) 溶媒: DMSO-d ₆
136	7.98(1H,d,J=9.4),7.38(2H,br.d,J=8.6),7.35(1H,d, J=2.7),7.18(1H,d,J=2.7),7.14(1H,br.d,J=6.7), 7.06(2H,br.dd,J ₁ =8.6,J ₂ =0.8),2.71(3H,s),2.40(3H,s) 溶媒: CDCl ₃

第2表 (つづき)

化合物番号	NMR スペクトルデータ
152	11.83(1H,s),7.90(1H,s),7.43(2H,s),2.97(1H,t), 2.68(3H,m),2.04(2H,t),1.60(2H,t),1.23(3H,d), 0.77(3H,t) 溶媒: DMSO-d ₆
153	7.97(1H,d,J=8.8),7.54(1H,d,J=1.9),7.51(1H,dd, J ₁ =8.8,J ₂ =1.9),3.19(2H,t,J=7.7),2.95(2H,t,J=7.4), 2.76(1H,m),2.49(3H,s),2.20(2H,quint,J=7.4), 1.67(2H,quint,J=7.4),1.31(3H,d,J=6.9),0.84(3H,t, J=7.3) 溶媒: CDCl ₃
154	11.20(1H,s),7.36(1H,d,J=8.7),7.21(1H,d,J=2.0), 7.10(1H,dd,J ₁ =8.7,J ₂ =2.0),3.38(4H,q,J=6.9), 2.34(3H,s),1.97(3H,s),1.11(6H,t,J=6.9) 溶媒: DMSO-d ₆
155	8.56(1H,d,J=2.8),7.85(1H,d,J=9.3),7.20(1H,dd,J ₁ = 9.3,J ₂ =2.8),3.44(4H,q,J=7.0),2.64(3H,s),2.48(3H,s), 2.21(3H,s),1.21(6H,t,J=7.0) 溶媒: CDCl ₃

第2表 (つづき)

化合物番号	NMR スペクトルデータ
156	11.23(1H,s),7.40(3H,s),3.86(4H,m),3.11(4H,m), 2.35(3H,s),2.06(3H,s) 溶媒: DMSO-d ₆
157	8.85(1H,d,J=2.7),7.90(1H,d,J=9.2),7.39(1H,dd, J ₁ =9.2,J ₂ =2.7),3.90(4H,m),3.26(4H,m),2.67(3H,s), 2.50(3H,s),2.23(3H,s) 溶媒: CDCl ₃
206	7.31(1H,s),7.24(1H,s),2.74(3H,s),2.69(3H,s),2.67(1H,m) 2.48(3H,s),2.21(3H,s),1.63(2H,m),1.27(3H,d,J=7.0) 0.81(3H,t,J=7.0) 溶媒: CDCl ₃
212	7.21(1H,m),7.19(1H,m),2.74(1H,m),2.73(3H,s),2.50(3H,s) 2.24(3H,s),1.62(2H,m),1.27(3H,d,J=7.0),0.82(3H,t,J=7.0) 溶媒: CDCl ₃
214	7.63(1H,d,J=2.0),7.34(1H,d,J=2.0),2.77(3H,s),2.73(1H,m), 2.51(3H,s),2.25(3H,s),1.65(2H,m),1.30(3H,d,J=6.9), 0.84(3H,t,J=7.3) 溶媒: CDCl ₃
216	7.62(1H,d,J=1.9),7.35(1H,d,J=1.7),2.77(3H,s),2.73(2H,t,J=7.8) 2.51(3H,s),2.25(3H,s),1.66(2H,m),1.39(2H,m),0.95(3H,t,J=7.3) 溶媒: CDCl ₃
218	7.83(1H,d,J=2.0),7.51(1H,d,J=1.9),2.77(3H,s),2.51(3H,s) 2.25(3H,s),1.39(9H,s) 溶媒: CDCl ₃

第2表 (つづき)

化合物番号	NMR スペクトルデータ
220	7.01(1H,d,J=1.5),6.84(1H,d,J=1.5),4.06(3H,s),2.75(3H,s) 2.71(1H,m),2.50(3H,s),2.24(3H,s),1.66(2H,m), 1.30(3H,d,J=6.8),0.85(3H,t,J=7.5) 溶媒: CDCl ₃
262	7.31(1H,s),7.27(1H,s),2.74(3H,s),2.70(3H,s),2.50(3H,s), 2.46(3H,s),2.23(3H,s) 溶媒: CDCl ₃
268	7.34(1H,s),7.28(1H,s),3.25(2H,q,J=7.5),2.77(2H,q,J=7.5) 2.70(3H,s),2.23(3H,s),1.35(3H,t,J=7.5),1.30(3H,t,J=7.6) 溶媒: CDCl ₃
274	7.40(1H,d,J=2.0),7.28(1H,d,J=1.9),4.31(1H,m),3.04(1H,m) 2.69(3H,s),2.50(3H,s),2.23(3H,s),1.36(6H,d,J=6.8), 1.31(6H,d,J=7.0) 溶媒: CDCl ₃
280	7.30(1H,d,J=1.7),7.24(1H,d,J=1.7),4.13(1H,m),2.73(1H,m), 2.69(3H,s),2.51(3H,s),2.22(3H,s),1.61~1.84(4H,m) 1.31(3H,d,J=7.0),1.30(3H,d,J=7.3),0.87(3H,t,J=7.3), 0.83(3H,t,J=7.0) 溶媒: CDCl ₃
334	7.90(1H,d J=8.5),7.44(1H,dd J1=8.5, J2=2.0),7.37(1H,d J=2.0), 2.71(3H,s), 2.65(2H,s), 2.51(3H,s), 2.56(3H,s), 0.93(9H,s) 溶媒: CDCl ₃
338	7.58(1H,d J=1.7), 7.31(1H,d J=1.7), 2.78(3H,s), 2.63(2H,s), 2.51(3H,s), 2.27(3H,s), 0.95(9H,s) 溶媒: CDCl ₃

第2表 (つづき)

化合物番号	NMRスペクトルデータ
340	7.34(1H,d,J=1.7),7.33(1H,d,J=1.7),5.64(1H,br.s),5.12(2H,s) 2.75(1H,m),2.70(3H,m),2.51(3H,s),2.25(3H,s),1.65(2H,m) 1.29(3H,d,J=6.8),0.83(3H,t,J=7.3) 溶媒: CDCl ₃
344	7.64(1H,d,J=2.0),7.39(1H,d,J=1.9),5.32(2H,s),2.75(1H,m), 2.71(3H,s),2.51(3H,s),2.24(3H,s),1.66(2H,m),1.31(3H,d= ,J=6.8),0.84(3H,t,J=7.3) 溶媒: CDCl ₃
348	7.33(1H,d,J=2.0),7.25(1H,d,J=2.0),3.25(2H,q,J=7.4), 2.73(1H,m),2.70(3H,s),2.50(3H,s),2.23(3H,s),1.65(2H,m), 1.36(3H,t,J=7.6),1.29(3H,d,J=7.0),0.84(3H,t,J=7.4) 溶媒: CDCl ₃
352	7.37(1H,s),7.29(1H,s),3.08(1H,m),2.73(3H,s),2.69(3H,s), 2.48(3H,s),2.09(3H,s),1.7~2.2(8H,m) 溶媒: CDCl ₃
356	11.43(1H,s),8.12(1H,d,J=2.2),7.69(1H,d,J=2.0),2.82(1H,m), 2.76(3H,s),2.54(3H,s),2.28(3H,s),1.69(2H,m),1.32(3H,d,J=6.8), 0.83(3H,t,J=7.3) 溶媒: CDCl ₃
360	7.53(1H,s),7.40(1H,s),5.95(1H,m),2.74(3H,s),2.69(3H,s),2.50 (3H,s),2.22(3H,s),2.07(3H,s),1.82(3H,d,J=6.8) 溶媒: CDCl ₃
362	7.39-7.47(2H,m),5.98(1H,m),2.73(3H,s),2.49(3H,s),2.24 (3H,s),2.06(3H,s),1.83(3H,d,J=7.1) 溶媒: CDCl ₃

表中、s は一重線を、d は二重線を、t は三重線を、q は四重線を、
quint は五重線を、m は多重線を示す。

また、CDCl₃ は重クロロホルムを、DMSO-d₆ は重 DMSO を示す。

製剤例 1〔水和剤〕

本発明化合物（化合物 29）	25 重量%
クレー	30 重量%
ケイソウ土	35 重量%
リグニンスルホン酸カルシウム	3 重量%
ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル	7 重量%

を均一に混合し、粉碎して水和剤を得た。

製剤例 2〔粉剤〕

本発明化合物（化合物 29）	2 重量%
クレー	60 重量%
タルク	37 重量%
ステアリン酸カルシウム	1 重量%

を均一に混合して粉剤を得た。

製剤例 3〔乳剤〕

本発明化合物（化合物 29）	20 重量%
N, N-ジメチルホルムアミド	20 重量%
キシレン	50 重量%
ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル	10 重量%

を加え均一に混合、溶解して乳剤を得た。

製剤例 4 [粒剤]

本発明化合物（化合物 29）	5 重量%
ベンナイト	40 重量%
タルク	53 重量%
リグニンスルホン酸カルシウム	2 重量%

を均一に粉碎混合し、水を加えてよく連合した後、造粒乾燥して粒剤を得た。

試験例 1 [イネいもち病防除効果試験]

直径 5 cm のビニールポットで栽培した 4 葉期のイネ（品種名：十石）に、水で希釈して 100 ppm の濃度に調製した供試化合物をスプレーガンを用いて散布した。散布当日風乾後に、いもち病菌の分生孢子懸濁液を接種した。接種後 40 時間加湿下で感染させ、その後人工気象室内で生育させた。接種後、6 日目に 4 葉上の病斑数を数え、無処理区との比較から防除価を算出し、以下の基準で評価した。

- A ; 防除価 80% 以上
- B ; 防除価 50 ~ 79%
- C ; 防除価 50% 未満

第 3 表にその結果を示す。

第3表

化合物 番号	評 価	化合物 番号	評 価	化合物 番号	評 価	化合物 番号	評 価	化合物 番号	評 価
2	B	54	A	92	B	173	A	206	A
9	A	55	A	93	A	179	A	212	A
10	A	56	A	97	B	180	A	214	A
13	A	57	A	98	A	182	B	216	A
14	A	61	A	107	A	183	B	218	A
23	B	62	A	108	A	185	B	220	A
24	B	63	A	111	B	186	B	262	B
28	A	65	A	112	A	190	B	268	A
29	A	66	A	125	B	191	A	274	A
31	A	67	A	126	A	192	A	340	A
44	A	68	A	131	B	193	A	344	A
45	A	69	A	136	A	195	A	348	A
46	A	70	A	153	B	197	A	352	A
47	A	72	B	170	A	198	B	356	A
48	A	83	A	171	B	199	A	360	A
49	A	84	A	172	A	200	A	362	A

試験例 2 [ウリ類うどんこ病防除効果試験]

直径 3 cm のビニールポットで栽培したキュウリの第一本葉が展開したところで、水で希釈して 200 ppm の濃度に調製した供試化合物を散布風乾後、うどんこ病菌の孢子懸濁液を接種した。その後、人工気象室に移し、接種 10 日目に発病の程度を観察し、発病度の無処理区との比較から防除価を算出し、以下の基準で評価した。

A ; 防除価 80% 以上

B ; 防除価 50 ~ 79%

C ; 防除価 50% 未満

第 4 表にその結果を示す。

第 4 表

化合物番号	評価	化合物番号	評価	化合物番号	評価	化合物番号	評価
24	A	67	A	175	A	218	A
29	B	68	A	176	A	268	B
45	B	71	A	185	A	340	A
55	A	72	A	195	A	344	A
56	A	93	A	196	A	348	A
61	B	112	A	197	A	356	A
65	A	136	A	214	A		
66	A	153	A	216	B		

試験例 3 [抗菌試験]

アセトンで溶解した供試化合物を最終濃度 100 ppm になるようにポテトデキストロースアガー培地（日水製薬株式会社製）に混和し、シャーレに分注した。寒天が完全に固化した後、そのシャーレに、予め別のシャーレで培養した各種植物病原菌の菌叢をコルクボーラーで打ち抜いた円筒形の切片を移植し、28あるいは22℃で培養した。48時間後の菌叢の直径を測定し、無処理に対する抑制率を求め以下の基準で評価した。

A ; 抑制率 80%以上

B ; 抑制率 50～79%

C ; 抑制率 50%未満

第5表にその結果を示す。

第5表

菌 種	化合物番号			
	10	28	29	31
<i>Pyricularia oryzae</i> 〔イネいもち病菌〕	A	B	A	A
<i>Rhizoctonia solani</i> 〔イネ紋枯病菌〕	C	C	C	C
<i>Cochlioborus miyabeanus</i> 〔イネごま葉枯病菌〕	B	C	B	A
<i>Gibberella fujikuroi</i> 〔イネばか苗病菌〕	C	C	B	A
<i>Botrytis cinerea</i> 〔灰色かび病菌〕	C	C	B	A
<i>Fusarium oxysporum f.sp.lycopersici</i> 〔キュウリつる割病菌〕	C	C	B	A
<i>Glomerella cingalata</i> 〔ブドウ晩腐病菌〕	B	B	A	A
<i>Sclerotinia minor</i> 〔トマト小粒菌核病菌〕	C	C	C	B
<i>Colletotrichum atramentarium</i> 〔ジャガイモ炭疽病菌〕	B	B	B	A
<i>Alternaria alternata</i> Japanese pear pathotype 〔ナシ黒斑病菌〕	C	C	C	A
<i>Verticillium albo-atrum</i> 〔ジャガイモ半身萎ちよう病菌〕	C	A	A	A

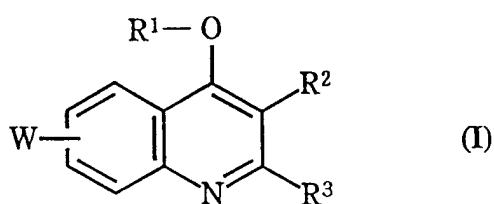
[発明の効果]

一般式（I）で示される本発明の新規4-キノリノール誘導体は、農園芸用殺菌剤として有効な作用を有している。

請求の範囲

1.

一般式 (I) :



[式中、

R¹は水素原子又はアルカリ金属、アルカリ土類金属、COR⁴ (R⁴は水素原子、置換されていてもよいC₁~C₁₈アルキル基、置換されていてもよいC₂~C₁₈アルケニル基、置換されていてもよいC₃~C₁₀シクロアルキル基、置換されていてもよいフェニル低級アルキル基、置換されていてもよいフェノキシ低級アルキル基、置換されていてもよいアリール基、OR⁵ (R⁵は置換されていてもよい低級アルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロ環、置換されていてもよいフェニル低級アルキル基、置換されていてもよいフェノキシ低級アルキル基を表す)、あるいはNR⁶R⁷ (R⁶及び

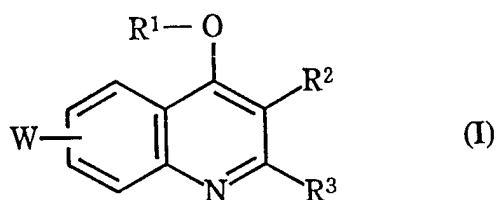
R⁷はそれぞれ、水素原子、置換されていてもよいC₁~C₆アルキル基、置換されていてもよいフェニル基を表し、又はN、R⁶及びR⁷が一緒になってヘテロ原子を1個又は2個含む4~6員環を形成してもよい)を表す)を示し、R²は置換されていてもよい低級アルキル基を示し、R³は置換されていてもよいC₁~C₁₈アルキル基、置換されていてもよい低級アルケニル基、又は置換されていてもよい低級アルコキシ基を表し、あるいはR²及びR³が一緒になって-(CH₂)_m-を表し(ここで、mは3又は4を表す)、Wは、核に置換されている同一又は異なる1~4個のハロゲン、置換されていてもよいC₁~C₁₀アルキル基、置換されていてもよい低級アルケニル基、置換されていてもよい低級アルキニル基、置換されていてもよいC₁~C₁₀アルコキシ基、置換されていてもよいC₃~C₁₀シクロアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアリールオキシ基、NR⁸R⁹(R⁸及びR⁹はそれぞれ、水素原子、置換されていてもよいC₁~C₆アルキル基、置換されていてもよいフェニル基を表し、又はN、R⁸及びR⁹が一緒になってヘテロ原子を1個又は2個含む4~6員環を形成してもよい)、COR¹⁰(R¹⁰は水素原子、置換されていてもよ

い低級アルキル基又は置換されていてもよい低級アルケニル基を表す)、 COOR^{11} (R^{11} は水素原子、置換されていてもよい低級アルキル基又は低級アルケニル基を表す)、ニトロ基、又はシアノ基を示す]

で示される4-キノリノール誘導体及びこれらの農園芸上許容可能な酸付加塩。

2.

一般式 (I) :



R^1 は水素原子又はアルカリ金属、アルカリ土類金属、 COR^4 [R^4 は水素原子、置換されていてもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル基、置換されていてもよい $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルケニル基、置換されていてもよい $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキル基、置換されていてもよいフェニル低級アルキル基、置換されていてもよいフェノキシ低級アルキル基、置換されていてもよいアリール基、 OR^5 (R^5 は置換されていてもよい低級アルキル基、置換されていてもよ

いアリール基、置換されていてもよいヘテロ環、置換されていてもよいフェニル低級アルキル基、置換されていてもよいフェノキシ低級アルキル基を表す)、あるいは NR^6R^7 (R^6 及び R^7 はそれぞれ、水素原子、置換されていてもよい $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル基、置換されていてもよいフェニル基を表し、又は N 、 R^6 及び R^7 が一緒になってヘテロ原子を1個又は2個含む4～6員環を形成してもよい)を表す}を示し、 R^2 は置換されていてもよい低級アルキル基を示し、 R^3 は置換されていてもよい $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ アルキル基、置換されていてもよい低級アルケニル基、又は置換されていてもよい低級アルコキシ基を表し、あるいは R^2 及び R^3 が一緒になって $-(\text{CH}_2)_m-$ を表し(ここで、 m は3又は4を表す)、 W は、核に置換されている同一又は異なる1～4個のハロゲン、置換されていてもよい $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ アルキル基、置換されていてもよい低級アルケニル基、置換されていてもよい低級アルキニル基、置換されていてもよい $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ アルコキシ基、置換されていてもよい $\text{C}_3\sim\text{C}_{10}$ シクロアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアリールオキシ基、 NR^8R^9 (R^8 及び R^9 はそれぞれ、水素原子、置換されていてもよい $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル基、置換さ

れていてもよいフェニル基を表し、又はN、R⁸及びR⁹が一緒に
なってヘテロ原子を1個又は2個含む4～6員環を形成して
もよい)、COR¹⁰ (R¹⁰は水素原子、置換されていてもよ
い低級アルキル基又は置換されていてもよい低級アルケニル基
を表す)、COOR¹¹ (R¹¹は水素原子、置換されていても
よい低級アルキル基又は低級アルケニル基を表す)、ニトロ基、
又はシアノ基を示す]

で示される4-キノリノール誘導体及びこれらの農園芸上許容
可能な酸付加塩の少なくとも1種を有効成分として含有する農
園芸用殺菌剤。

AMENDED CLAIMS

[received by the International Bureau on 15 October 1998 (15.10.98);
original claim 1 amended; remaining claim unchanged (3 pages)]

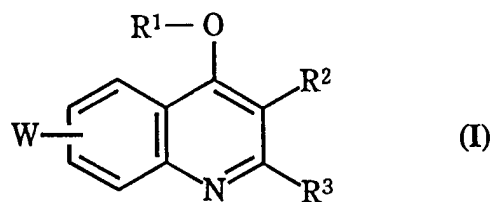
い低級アルキル基又は置換されていてもよい低級アルケニル基を表す)、 COOR^{11} (R^{11} は水素原子、置換されていてもよい低級アルキル基又は低級アルケニル基を表す)、ニトロ基、又はシアノ基を示す。ただし、 R^1 がHのとき R^2 がメチル基またはエチル基でかつ、 R^3 がメチル基または $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ または $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ または $-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ または $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ または $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ でありかつ、Wが核に置換されている同一または異なる1~4個のハロゲン原子または $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ アルキル基またはハロ $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル基または $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルコキシ基またはニトロ基である化合物、および R^1 が COR^4 (R^4 が水素原子または $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ アルキル基または $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルケニル基または置換されていてもよい $\text{C}_3\sim\text{C}_{10}$ シクロアルキル基またはフェニル低級アルキル基またはフェノキシ低級アルキル基またはアリール基を表す)のとき、 R^2 が $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル基でかつ、 R^3 が $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ アルキル基または $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルケニル基または $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ または $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-$

$-CH_3$ または $-CH(OH)-C\equiv C-(CH_2)_5-CH_3$
 または $-CH=CH-CH_2-(CH_2)_5-CH_3$ または $-CH_2-$
 $C\equiv C-(CH_2)_5-CH_3$ を表わすか、または R^2 と R^3 が
 一緒になって $-(CH_2)_m-$ (ここで、 m は 3 または 4 を表
 わす) でありかつ、 W が核に置換されている同一または異なる
 1 ~ 4 個のハロゲン原子または $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基または C_1
 $\sim C_4$ アルコキシ基である化合物を除く。]

で示される 4-キノリノール誘導体及びこれらの農園芸上許容
 可能な酸付加塩。

2.

一般式 (I) :



R^1 は水素原子又はアルカリ金属、アルカリ土類金属、 $CO R^4$

{ R^4 は水素原子、置換されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基、
 置換されていてもよい $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル基、置換されてい
 てもよい $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル基、置換されていてもよい

フェニル低級アルキル基、置換されていてもよいフェノキシ低級アルキル基、置換されていてもよいアリール基、 OR^5 (R^5 は置換されていてもよい低級アルキル基、置換されていてもよ

条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項は化合物に係る発明であり、条約第19条に基づく補正において従来技術に開示された化合物を削除することで、同項に記載された発明の新規性を明確にした。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁶ C07D215/22, 219/06, A01N43/42

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.⁶ C07D215/22, 219/06, A01N43/42

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-128355, A (Meiji Seika Kaisha, Ltd.), May 31, 1991 (31. 05. 91) & EP, 407192, A & US, 5190952, A	1, 2
Y	JP, 1-246263, A (Eli Lilly and Co.), October 2, 1989 (02. 10. 89) & EP, 326330, A	1, 2
Y	JP, 1-246264, A (Eli Lilly and Co.), October 2, 1989 (02. 10. 89) & EP, 326328, A	1, 2
Y	JP, 1-246266, A (Eli Lilly and Co.), October 2, 1989 (02. 10. 89) & EP, 326331, A	1, 2

Further documents are listed in the continuation of Box C. 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

"I" 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
August 7, 1998 (07. 08. 98)

Date of mailing of the international search report
August 18, 1998 (18. 08. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^o C07D215/22, 219/06, A01N43/42

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^o C07D215/22, 219/06, A01N43/42

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

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

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	JP, 3-128355, A (明治製菓株式会社)、31. 5月. 1991 (31. 05. 91) &EP, 407192, A&US, 5190952, A	1, 2
Y	JP, 1-246263, A (イーライ・リリ・アンド・カンパニー)、2. 10月. 1989 (02. 10. 89) &EP, 326330, A	1, 2
Y	JP, 1-246264, A (イーライ・リリ・アンド・カンパニー)、2. 10月. 1989 (02. 10. 89) &EP, 326328, A	1, 2
Y	JP, 1-246266, A (イーライ・リリ・アンド・カンパニー)、2. 10月. 1989 (02. 10. 89) &EP, 326331, A	1, 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。

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

07. 08. 98

国際調査報告の発送日

18.08.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
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)
佐野 整博



4C 7019

電話番号 03-3581-1101 内線 3452