

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 6 月 24 日(24.06.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/070910 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 207/36 (2006.01) A61P 33/14 (2006.01)
A61K 31/341 (2006.01) C07D 211/84 (2006.01)
A61K 31/351 (2006.01) C07D 211/86 (2006.01)
A61K 31/38 (2006.01) C07D 307/66 (2006.01)
A61K 31/381 (2006.01) C07D 309/32 (2006.01)
A61K 31/382 (2006.01) C07D 333/36 (2006.01)
A61K 31/402 (2006.01) C07D 335/02 (2006.01)
A61K 31/451 (2006.01) C07D 337/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/006962

(22) 国際出願日: 2009 年 12 月 17 日(17.12.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-324515 2008 年 12 月 19 日(19.12.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本曹達株式会社(Nippon Soda Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町二丁目 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): 久戸瀬耕一 (KUTOSE, Koichi) [JP/JP]; 〒9338507 富山県高岡市向野本町 3 0 0 日本曹達株式会社 高岡工場内 Toyama (JP). 高橋淳 (TAKAHASHI, Jyun) [JP/JP]; 〒2500280 神奈川県小田原市高田 3 4 5

日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa (JP). 浜本伊佐美 (HAMAMOTO, Isami) [JP/JP]; 〒2500280 神奈川県小田原市高田 3 4 5 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa (JP). 矢野真樹郎 (YANO, Makio) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 日本曹達株式会社内 Tokyo (JP). 諸星純子 (MOROHOSHI, Jyunko) [JP/JP]; 〒2500280 神奈川県小田原市高田 3 4 5 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa (JP). 金澤潤 (KANAZAWA, Jyun) [JP/JP]; 〒2500280 神奈川県小田原市高田 3 4 5 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa (JP).

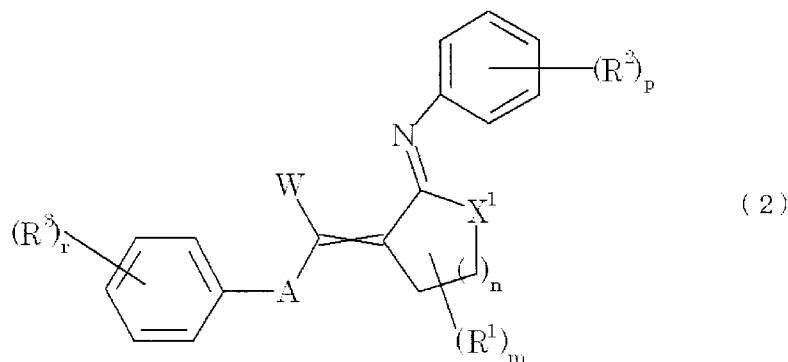
(74) 代理人: 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: 1-HETERODIENE DERIVATIVE AND HARMFUL ORGANISM CONTROL AGENT

(54) 発明の名称: 1-ヘテロジエン誘導体および有害生物防除剤



(57) Abstract: Disclosed is a 1-heterodiene derivative represented by the formula (2); or, a salt thereof. In formula (2), W represents a hydrogen atom or the like; A, an oxygen atom or the like; R¹, a C₁₋₆ alkyl group or the like that is unsubstituted or that has a substituted group; m, any integer between 0-10; n, any integer between 1-4; X¹, an oxygen atom or the like; R², a C₁₋₆ alkyl group or the like that is unsubstituted or that has a substituted group; p, any integer between 0-5; R³, a C₁₋₆ alkyl group or the like that is unsubstituted or that has a substituted group; r, any integer between 0-5; and in formula (2) an E-body, a Z-body, or a mixture thereof is expressed by a carbon-carbon double stereo bond.

(57) 要約: 本発明は、式 (2) [式 (2) 中、Wは水素原子等、Aは酸素原子等、R¹は無置換のもしくは置換基を有するC₁₋₆アルキル基等、mは0~10のいずれかの整数、nは1~4のいずれかの整数、X¹は、酸素原子等、R²は、無置換のもしくは置換基を有するC₁₋₆アルキル基等、pは、0~5のいずれかの整数、R³は、無置換のもしくは置換基を有するC₁₋₆アルキル基等、rは、0~5のいずれかの整数を表し、式 (2) 中の炭素・炭素二重ステレオ結合によってE体もしくはZ体またはそれらの混合物を表す。] で表される1-ヘテロジエン誘導体、もしくはその塩を提供する。



WO 2010/070910 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 1-ヘテロジエン誘導体および有害生物防除剤

技術分野

[0001] 本発明は、新規な1-ヘテロジエン誘導体もしくはその塩、およびこの1-ヘテロジエン誘導体もしくはその塩を有効成分として含有する有害生物防除剤に関する。

本願は、2008年12月19日に、日本に出願された特願2008-324515号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

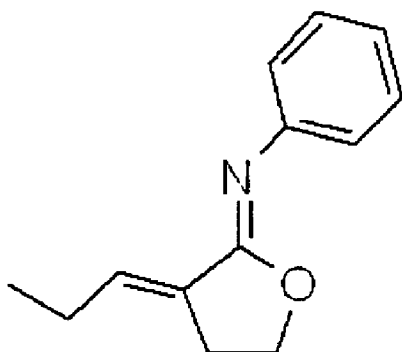
背景技術

[0002] 従来から、多数の殺虫・殺ダニ活性を有する化合物が知られている。しかし、それらは、その効力が不十分であったり、薬剤抵抗性問題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させたり、あるいは人畜魚類等に対する毒性が強かったりする等の問題があった。

[0003] 本発明化合物と類似した骨格を有する化合物として、式(3)で表される化合物が非特許文献1に記載されており、また、式(4)で表される化合物が非特許文献2に記載されている。しかし、これら非特許文献記載の化合物の生理活性は不明である。

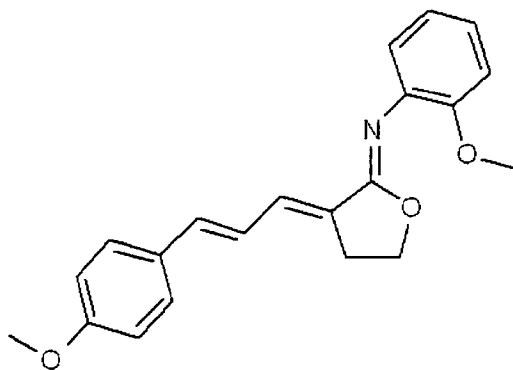
更に、式(5)で表される化合物が特許文献1に記載されている。しかし、この化合物は医薬における適用可能性が示されているのみである。

[0004] [化1]



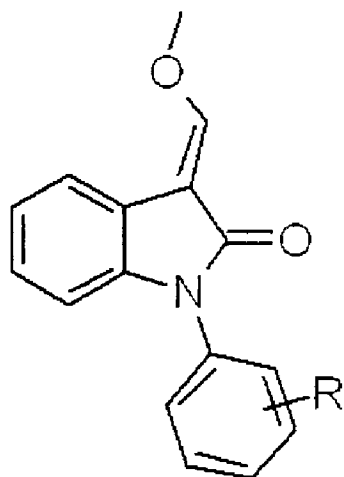
式 (3)

[0005] [化2]



式 (4)

[0006] [化3]



式 (5)

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：米国特許 4 4 7 6 3 0 7 号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：J. Chem. Soc., Perkin Trans 1, 1995, 373-378

非特許文献2：J. Org. Chem., 72, 8005-8009 (2007)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、工業的に有利に合成でき、優れた生物活性と残効性を有する新

規な骨格の有害生物防除剤を提供することを課題とする。

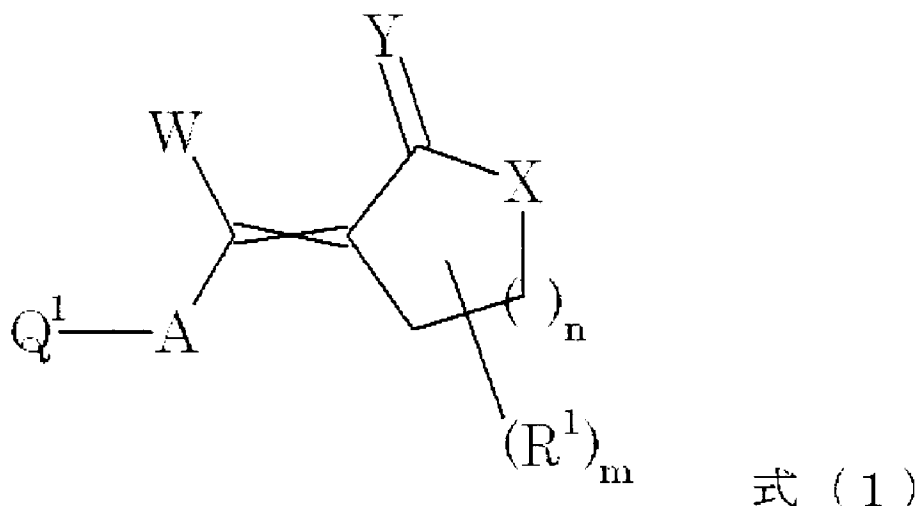
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の構造を有する1-ヘテロジェン誘導体が優れた殺虫・殺ダニ活性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下のものである。

〈1〉 式(1)で表される1-ヘテロジェン誘導体、もしくはその塩。

[0011] [化4]



[0012] 式(1)中、Q¹は、無置換のもしくは置換基を有するC_{2~6}アルケニル基、無置換のもしくは置換基を有するC_{2~6}アルキニル基、無置換のもしくは置換基を有するC_{3~6}シクロアルキル基、無置換のもしくは置換基を有するC_{4~8}シクロアルケニル基、無置換のもしくは置換基を有するC_{6~10}アリール基、無置換のもしくは置換基を有するベンジル基、または無置換のもしくは置換基を有するヘテロ環基を表す。

Wは、水素原子、または無置換のもしくは置換基を有するC_{1~6}アルキル基を表す。

Xは、酸素原子、硫黄原子、またはN-Q² (Q²は、無置換のもしくは置換基を有するC_{2~6}アルケニル基、無置換のもしくは置換基を有するC_{2~6}アルキニル基、無置換のもしくは置換基を有するC_{3~6}シクロアルキル基、無置換の

しくは置換基を有する $C_{4\sim8}$ シクロアルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{6\sim10}$ アリール基、無置換のもしくは置換基を有するベンジル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{6\sim10}$ アリールオキシ基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{6\sim10}$ アリールアミノ基、または無置換のもしくは置換基を有するヘテロ環基を表す。)を表す。

Yは、酸素原子、硫黄原子、または $N-Q^3$ (Q^3 は、無置換のもしくは置換基を有する $C_{2\sim6}$ アルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{2\sim6}$ アルキニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{3\sim6}$ シクロアルキル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{4\sim8}$ シクロアルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{6\sim10}$ アリール基、無置換のもしくは置換基を有するベンジル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{6\sim10}$ アリールオキシ基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{6\sim10}$ アリールアミノ基、または無置換のもしくは置換基を有するヘテロ環基を表す。)を表す。

(ただし、Xが酸素原子または硫黄原子のいずれかである場合、Yは $N-Q^3$ であり、Xが $N-Q^2$ である場合、Yは酸素原子または硫黄原子のいずれかである。)

Aは、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、またはスルフィニル基を表す。

nは、1～4のいずれかの整数を表す。

R¹は、無置換のもしくは置換基を有する $C_{1\sim6}$ アルキル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{2\sim6}$ アルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{2\sim6}$ アルキニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{3\sim6}$ シクロアルキル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{4\sim8}$ シクロアルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{6\sim10}$ アリール基、無置換のもしくは置換基を有するヘテロ環基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{1\sim11}$ アシル基、無置換のもしくは置換基を有する(1-イミノ) $C_{1\sim6}$ アルキル基、無置換のもしくは置換基を有する水酸基、無置換のもしくは置換基を有するアミノ基、無置換のもしくは置換基を有するメルカプト基、置換基を有するスルホニル基、置換基を有するスルフィ

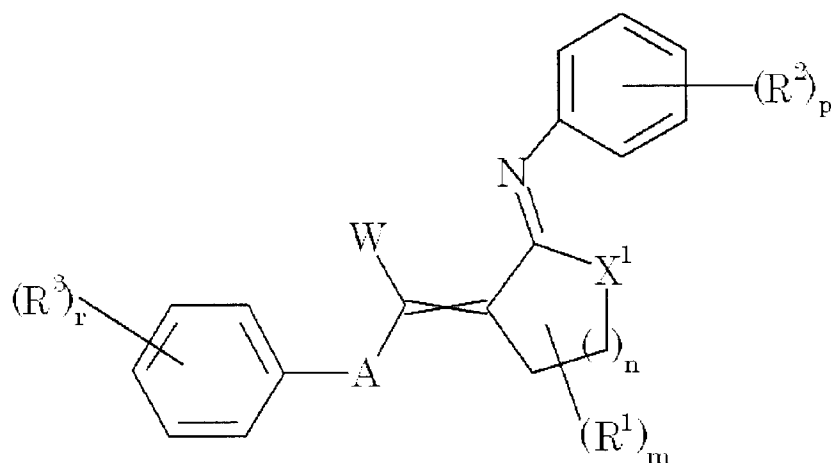
ニル基、シリル基、ハロゲノ基、シアノ基、またはニトロ基を表す。

mは、0～10のいずれかの整数を表し、mが2以上ある場合、R¹は同一であっても異なってもよく、いずれか複数のR¹が一緒になって、無置換のもしくは置換基を有する3～8員環を形成してもよい。

式(1)中の炭素・炭素二重ステレオ結合(Undefined Double Stereo Bonds)によってE体もしくはZ体またはそれらの混合物を表す。

[0013] 〈2〉 式(2)で表される1-ヘテロジエン誘導体、もしくはその塩。

[0014] [化5]



式(2)

[0015] 式(2)中、W、A、R¹、m、およびnは、前記と同様の意味を表す。

X¹は、酸素原子、または硫黄原子を表す。

R²は、無置換のもしくは置換基を有するC₁₋₆アルキル基、無置換のもしくは置換基を有するC₂₋₆アルケニル基、無置換のもしくは置換基を有するC₂₋₆アルキニル基、無置換のもしくは置換基を有するC₃₋₆シクロアルキル基、無置換のもしくは置換基を有するC₄₋₈シクロアルケニル基、無置換のもしくは置換基を有するC₆₋₁₀アリール基、無置換のもしくは置換基を有するヘテロ環基、無置換のもしくは置換基を有するC₁₋₁₁アシル基、無置換のもしくは置換基を有する(1-イミノ)C₁₋₆アルキル基、無置換のもしくは置換基を有する水酸基、無置換のもしくは置換基を有するアミノ基、無置換のもしくは置換基を有するメルカプト基、置換基を有するスルホニル基、置換基を有するスルフィニル基、トリ置換シリル基、ハロゲノ基、シアノ基、またはニトロ基を表す。

。

pは、0～5のいずれかの整数を表し、pが2以上ある場合、 R^2 は同一であっても異なってもよく、いずれか複数の R^2 が一緒になって、無置換のもしくは置換基を有する3～8員環を形成してもよい。

R^3 は、無置換のもしくは置換基を有する $C_{1\sim6}$ アルキル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{2\sim6}$ アルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{2\sim6}$ アルキニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{3\sim6}$ シクロアルキル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{4\sim8}$ シクロアルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{6\sim10}$ アリール基、無置換のもしくは置換基を有するヘテロ環基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{1\sim11}$ アシル基、無置換のもしくは置換基を有する(1-イミノ) $C_{1\sim6}$ アルキル基、無置換のもしくは置換基を有する水酸基、無置換のもしくは置換基を有するアミノ基、無置換のもしくは置換基を有するメルカプト基、置換基を有するスルホニル基、置換基を有するスルフィニル基、トリ置換シリル基、ハロゲノ基、シアノ基、またはニトロ基を表す。

rは、0～5のいずれかの整数を表し、rが2以上ある場合、 R^3 は同一であっても異なってもよく、いずれか複数の R^3 が一緒になって、無置換のもしくは置換基を有する3～8員環を形成してもよい。

式(2)中の炭素・炭素二重ステレオ結合(Undefined Double Stereo Bonds)によってE体もしくはZ体またはそれらの混合物を表す。

[0016] 〈3〉 前記〈1〉または〈2〉に記載の1-ヘテロジエン誘導体もしくはその塩を有効成分として含有する有害生物防除剤。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、新規な構造を有する1-ヘテロジエン誘導体およびその塩を提供することができる。そして、該1-ヘテロジエン誘導体もしくはその塩を有効成分とする、優れた生物活性、特に虫・ダニに対する優れた生物活性を有し且つ安全性の高い有害生物防除剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 次に、本発明の1-ヘテロジエン誘導体を表す式(1)および式(2)中の各基について詳細に説明する。なお、本明細書において「C_{a~b}○○○基」および「C_c○○○基」は、その基を構成する炭素の数がa個~b個およびc個のものであることを示している。

[0019] 「無置換のC_{2~6}アルケニル基」は、アルキル基のいずれか1カ所以上に炭素・炭素二重結合を有する炭素数2~6の直鎖、または分岐鎖のアルケニル基である。例えば、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基などが挙げられる。これらのうち、C_{2~4}アルケニル基が好ましい。

[0020] 「無置換のC_{2~6}アルキニル基」は、アルキル基のいずれか1カ所以上に炭素・炭素三重結合を有する炭素数2~6の直鎖、または分岐鎖のアルキニル基である。例えば、エチニル基、1-プロピニル基、プロパルギル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-ペンチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、1-メチル-2-プロピニル基、2-メチル-3-ブチニル基、1-メチル-2-ブチニル基、2-メチル-3-ペンチニル基、1, 1-ジメチル-2-ブチニル基などが挙げられる。これらのうち、C_{2~4}アルキニル基が好ましい。

[0021] 「無置換のC_{3~6}シクロアルキル基」は、環状部分を有する炭素数3~6のアルキル基である。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、シクロヘキシル基などが挙げられる。

[0022] 「無置換のC_{4~8}シクロアルケニル基」は、環状部分を有する炭素数4~8のアルケニル基である。例えば、1-シクロブテニル基、1-シクロペンテニル基、3-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基、3-シクロヘキセニル基、3-シクロヘプテニル基、4-シクロオクテニル基などが挙げら

れる。

[0023] 「無置換のC_{6~10}アリール基」は、単環もしくは多環の炭素数6~10のアリール基である。多環アリール基は少なくとも一つの環が芳香環であれば、残りの環が飽和脂環、不飽和脂環または芳香環のいずれであってもよい。例えば、フェニル基、ナフチル基、アズレニル基、インデニル基、インダニル基、テトラリニル基などが挙げられる。これらのうち、フェニル基が好ましい。

[0024] 「無置換のヘテロ環基」は、環を構成する原子として炭素原子以外に窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選ばれる1~4個の複素原子を含む3員~7員の芳香族ヘテロ環、飽和ヘテロ環、不飽和ヘテロ環またはこれらのヘテロ環とベンゼン環が縮合した縮合ヘテロ環である。例えば、アジリジン-1-イル基、アジリジン-2-イル基；

テトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-3-イル基、ピロリジン-1-イル基、ピロリジン-2-イル基、ピロリジン-3-イル基；

ピロール-1-イル基、ピロール-2-イル基、ピロール-3-イル基、フラン-2-イル基、フラン-3-イル基、チオフェン-2-イル基、チオフェン-3-イル基、イミダゾール-1-イル基、イミダゾール-2-イル基、イミダゾール-4-イル基、イミダゾール-5-イル基、ピラゾール-1-イル基、ピラゾール-3-イル基、ピラゾール-4-イル基、ピラゾール-5-イル基、オキサゾール-2-イル基、オキサゾール-4-イル基、オキサゾール-5-イル基、チアゾール-2-イル基、チアゾール-4-イル基、チアゾール-5-イル基、イソオキサゾール-3-イル基、イソオキサゾール-4-イル基、イソオキサゾール-5-イル基、イソチアゾール-3-イル基、イソチアゾール-4-イル基、イソチアゾール-5-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-1-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-4-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-5-イル基、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル基、1, 2, 4-トリアゾール-3-イル基、1, 2, 4-トリアゾール-5-イル基、

リアゾールー5-イル基、1, 3, 4-オキサジアゾールー2-イル基、1, 2, 4-オキサジアゾールー3-イル基、1, 3, 4-チアジアゾールー2-イル基、1, 2, 4-チアジアゾールー3-イル基、テトラゾールー1-イル基、テトラゾールー2-イル基；

ピリジンー2-イル基、ピリジンー3-イル基、ピリジンー4-イル基、ピラジンー2-イル基、ピリミジンー2-イル基、ピリミジンー4-イル基、ピリミジンー5-イル基、ピリダジンー3-イル基、ピリダジンー4-イル基、トリアジニル基；

[0025] インドールー1-イル基、インドールー2-イル基、インドールー3-イル基、インドールー4-イル基、インドールー5-イル基、インドールー6-イル基、インドールー7-イル基、ベンゾフランー2-イル基、ベンゾフランー3-イル基、ベンゾフランー4-イル基、ベンゾフランー5-イル基、ベンゾフランー6-イル基、ベンゾフランー7-イル基、ベンゾチオフェンー2-イル基、ベンゾチオフェンー3-イル基、ベンゾチオフェンー4-イル基、ベンゾチオフェンー5-イル基、ベンゾチオフェンー6-イル基、ベンゾチオフェンー7-イル基、イソインドールー1-イル基、イソインドールー2-イル基、イソインドールー4-イル基、イソインドールー5-イル基、イソインドールー6-イル基、イソインドールー7-イル基、イソベンゾフランー1-イル基、イソベンゾフランー4-イル基、イソベンゾフランー5-イル基、イソベンゾフランー6-イル基、イソベンゾフランー7-イル基、ベンゾイミダゾールー1-イル基、ベンゾイミダゾールー2-イル基、ベンゾイミダゾールー4-イル基、ベンゾイミダゾールー5-イル基、ベンゾオキサゾールー2-イル基、ベンゾオキサゾールー4-イル基、ベンゾオキサゾールー5-イル基、ベンゾチアゾールー2-イル基、ベンゾチアゾールー4-イル基、ベンゾチアゾールー5-イル基；

クロメンー2-イル基、クロメンー3-イル基、クロメンー4-イル基、クロメンー5-イル基、クロメンー6-イル基、クロメンー7-イル基、クロメンー8-イル基、キノリンー2-イル基、キノリンー3-イル基、キノ

リン-4-イル基、キノリン-5-イル基、キノリン-6-イル基、キノリン-7-イル基、キノリン-8-イル基、イソキノリン-1-イル基、イソキノリン-3-イル基、イソキノリン-4-イル基、イソキノリン-5-イル基、イソキノリン-6-イル基、イソキノリン-7-イル基、イソキノリン-8-イル基；

ピペリジン-1-イル基、ピペリジン-2-イル基、ピペリジン-3-イル基、ピペリジン-4-イル基、ピペラジン-1-イル基、ピペラジン-2-イル基、ピペラジン-3-イル基、モルホリン-2-イル基、モルホリン-3-イル基、モルホリン-4-イル基；

1, 3-ベンゾジオキサール-4-イル基、1, 3-ベンゾジオキサール-5-イル基、1, 4-ベンゾジオキサール-5-イル基、1, 4-ベンゾジオキサール-6-イル基、3, 4-ジヒドロ-2H-1, 5-ベンゾジオキセピン-6-イル基、3, 4-ジヒドロ-2H-1, 5-ベンゾジオキセピン-7-イル基、2, 3-ジヒドロベンゾフラン-4-イル基、2, 3-ジヒドロベンゾフラン-5-イル基、2, 3-ジヒドロベンゾフラン-6-イル基、2, 3-ジヒドロベンゾフラン-7-イル基；などが挙げられる。

これらのうち、5～10員のヘテロ環基が好ましく、特に、ピラゾール-1-イル基、ピラゾール-3-イル基、ピラゾール-4-イル基、ピラゾール-5-イル基、ピリジン-2-イル基、ピリジン-3-イル基、ピリジン-4-イル基、ピラジン-2-イル基、ピラジン-3-イル基が好ましい。

[0026] 「無置換の $C_{1\sim6}$ アルキル基」は、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1～6のアルキル基である。例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、イソヘキシル基などが挙げられる。

[0027] 「無置換の $C_{6\sim10}$ アリールオキシ基」は、単環もしくは多環の炭素数6～10のアリールオキシ基である。例えば、フェニルオキシ基、1-ナフチルオ

キシ基、2-ナフチルオキシ基などが挙げられる。これらのうち、フェノキシ基が好ましい。

[0028] 「無置換の $C_{6\sim10}$ アリールアミノ基」は、単環もしくは多環の炭素数6～10のアリール基を置換基として1もしくは2有するアミノ基である。例えば、フェニルアミノ基、4-メチルフェニルアミノ基等のモノ $C_{6\sim10}$ アリールアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジ1-ナフチルアミノ基等のジ $C_{6\sim10}$ アリールアミノ基などが挙げられる。

[0029] 「無置換の $C_{1\sim11}$ アシル基」は、 $RCO-$ で表される基である。Rとしては、水素原子、直鎖もしくは分岐鎖の $C_{1\sim6}$ のアルキル基、直鎖もしくは分岐鎖の $C_{2\sim6}$ のアルケニル基、直鎖もしくは分岐鎖の $C_{2\sim6}$ のアルキニル基、単環もしくは多環の $C_{6\sim10}$ のアリール基、または、環を構成する原子として炭素原子以外に窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選ばれる1～4個の複素原子を含む5員～7員のヘテロ環基が挙げられる。例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、*n*-プロピルカルボニル基、*n*-ブチルカルボニル基、ペンタノイル基、バレリル基、*i*-プロピルカルボニル基、*i*-ブチルカルボニル基、ピバロイル基、イソバレリル基等のアルキルカルボニル基；アクリロイル基、メタクリロイル基等のアルケニルカルボニル基；プロピオロイル基等のアルキニルカルボニル基；ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基等のアリールカルボニル基；2-ピリジルカルボニル基、チエニルカルボニル基等のヘテロ環カルボニル基；ベンジルカルボニル基、フェネチルカルボニル基、2-ピリジルメチルカルボニル基などが挙げられる。これらのうち、 $C_{1\sim7}$ アシル基が好ましい。

[0030] 「無置換の(1-イミノ) $C_{1\sim6}$ アルキル基」は、イミノメチル基、または直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1～5のアルキル基がイミノメチル基と結合した基である。例えば、イミノメチル基、(1-イミノ)エチル基、(1-イミノ)プロピル基、(1-イミノ)ブチル基、(1-イミノ)ペンチル基、(1-イミノ)ヘキシル基、(1-イミノ)イソブチル基、(1-イミノ)イソペンチル基、(1-イミノ)ネオペンチル基などが挙げられる。これらの

うち、(1-イミノ) C_{1-4} アルキル基が好ましい。

[0031] 「無置換のアミノ基」は NH_2 基であり、「無置換のメルカプト基」はSH基(チオール基)であり、「スルホニル基」は SO_2 基(スルホン基)であり、「スルフィニル基」はSO基(チオニル基)であり、「シアノ基」はCN基であり、「ニトロ基」は NO_2 基であり、「無置換の水酸基」はOH基であり、「無置換のベンジル基」はベンジル基である。

[0032] 「ハロゲノ基」は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子である。

[0033] 「トリ置換シリル基」は、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリシクロプロピルシリル基、 t -ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。

[0034] 「置換基を有する」は、上記のそれぞれの「基」中のいずれかの水素原子が「置換基」で置換されていることを意味する。「置換基」の数は特に限定されない。

「置換基」としては、上記で定義した「無置換の C_{1-6} アルキル基」、「無置換の C_{2-6} アルケニル基」、「無置換の C_{2-6} アルキニル基」、「無置換の C_{3-6} シクロアルキル基」、「無置換の C_{4-8} シクロアルケニル基」、「無置換の C_{6-10} アリール基」、「無置換のヘテロ環基」、「無置換の C_{1-11} アシル基」、「無置換の(1-イミノ) C_{1-6} アルキル基」、「ハロゲノ基」、および「シリル基」を挙げることができ、それに加えて、「水酸基」、「アミノ基」、「メルカプト基」、「スルホニル基」、「スルフィニル基」、「シアノ基」、または「ニトロ基」を挙げることができる。これら「置換基」は、該「置換基」中のいずれかの水素原子が別の「置換基」で置換されていてもよい。

[0035] 「置換基を有する」基の例を以下に示す。

「置換基を有するアルキル基」としては、シクロプロピルメチル基、2-シクロプロピルエチル基、シクロペンチルメチル基、2-シクロヘキシルエチル基などの「 C_{3-6} シクロアルキル基」を置換基として有する「 C_{1-6} アルキル基」(すなわち、「 C_{3-6} シクロアルキル C_{1-6} アルキル基」、好ましくは、「 C_{3-6} シクロアルキル C_{1-2} アルキル基」)；

シクロペンテニルメチル基、3-シクロペンタテニルメチル基、3-シクロヘキセニルメチル基、2-(3-シクロヘキセニル)エチル基などの「C_{4~6}シクロアルケニル基」を置換基として有する「C_{1~6}アルキル基」(すなわち、「C_{4~6}シクロアルケニルC_{1~6}アルキル基」、好ましくは「C_{4~6}シクロアルケニルC_{1~2}アルキル基」) ;

フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、ペンタフルオロエチル基、4-フルオロブチル基、4-クロロブチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基、パーフルオロヘキシル基、パークロロヘキシル基、2, 4, 6-トリクロロヘキシル基などの「ハロゲン基」を置換基として有する「C_{1~6}アルキル基」(すなわち、「C_{1~6}ハロアルキル基」、好ましくは「ハロゲン原子が1~3個置換したC_{1~6}ハロアルキル基」、特に好ましくはトリフルオロメチル基) ;

[0036] ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基などの「C_{6~10}アリール基」を置換基として有する「C_{1~6}アルキル基」(すなわち、「C_{6~10}アリールC_{1~6}アルキル基」、好ましくは「フェニルC_{1~2}アルキル基」) ;

2-ピリジルメチル基、3-ピリジルメチル基、4-ピリジルメチル基、2-(2-ピリジル)エチル基、2-(3-ピリジル)エチル基、2-(4-ピリジル)エチル基、3-(2-ピリジル)プロピル基、3-(3-ピリジル)プロピル基、3-(4-ピリジル)プロピル基、2-ピラジルメチル基、3-ピラジルメチル基、2-(2-ピラジル)エチル基、2-(3-ピラジル)エチル基、3-(2-ピラジル)プロピル基、3-(3-ピラジル)プロピル基、2-ピリミジルメチル基、4-ピリミジルメチル基、2-(2-ピリミジル)エチル基、2-(4-ピリミジル)エチル基、3-(2-ピリミジル)プロピル基、3-(4-ピリミジル)プロピル基、2-フリル

メチル基、3-フリルメチル基、2-(2-フリル)エチル基、2-(3-フリル)エチル基、3-(2-フリル)プロピル基、3-(3-フリル)プロピル基などの「ヘテロ環基」を置換基として有する「C₁₋₆アルキル基」(すなわち、「ヘテロ環C₁₋₆アルキル基」、好ましくは「5~6員ヘテロ環C₁₋₂アルキル基」)；

ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基などの「水酸基」を置換基として有する「C₁₋₆アルキル基」(すなわち、「ヒドロキシC₁₋₆アルキル基」、好ましくは「ヒドロキシC₁₋₂アルキル基」)；などが挙げられる。

[0037] 「置換基を有するアルキル基」において、該置換基中のいずれかの水素原子が別の「置換基」で置換されているものとしては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシn-プロピル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシエチル基、s-ブトキシメチル基、t-ブトキシエチル基、1,2-ジメトキシエチル基、2,2-ジメトキシエチル基などの「C₁₋₆アルキル基」を置換基として有する「ヒドロキシC₁₋₆アルキル基」(すなわち、「C₁₋₆アルコキシC₁₋₆アルキル基」、好ましくは「C₁₋₆アルコキシC₁₋₂アルキル基」)；

エポキシ基、2,3-エポキシプロピル基などの「オキシ基」を置換基として有する「C₁₋₆アルキル基」；ホルミルオキシメチル基、アセトキシメチル基、2-アセトキシエチル基、プロピオニルオキシメチル基、プロピオニルオキシエチル基などの「C₁₋₁₁アシル基」を置換基として有する「ヒドロキシC₁₋₆アルキル基」(すなわち、「C₁₋₁₁アシルオキシC₁₋₆アルキル基」、好ましくは「C₂₋₇アシルオキシC₁₋₂アルキル基」)；などが挙げられる。

[0038] 「置換基を有するC₃₋₆シクロアルキル基」としては、2,3,3-トリメチルシクロブチル基、4,4,6,6-テトラメチルシクロヘキシル基、1,3-ジブチルシクロヘキシル基などの「C₁₋₆アルキル基」を置換基として有する「C₃₋₆シクロアルキル基」(すなわち、「C₁₋₆アルキルC₃₋₆シクロアルキル

基」、好ましくは「C_{1~2}アルキル基が1~3個置換したC_{4~6}シクロアルキル基」)などが挙げられる。

[0039] 「置換基を有するC_{4~8}シクロアルケニル基」としては、2-メチルー3-シクロヘキセニル基、3, 4-ジメチルー3-シクロヘキセニル基などの「C_{1~6}アルキル基」を置換基として有する「C_{4~8}シクロアルケニル基」(すなわち、「C_{1~6}アルキルC_{4~8}シクロアルケニル基」、好ましくは「C_{1~2}アルキル基が1~3個置換したC_{4~6}シクロアルケニル基」)などが挙げられる。

[0040] 「置換基を有するC_{2~6}アルケニル基」としては、3-クロロ-2-プロペニル基、4-クロロ-2-ブテニル基、4, 4-ジクロロ-3-ブテニル基、4, 4-ジフルオロ-3-ブテニル基、3, 3-ジクロロ-2-プロペニル基、2, 3-ジクロロ-2-プロペニル基、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基、2, 4, 6-トリクロロ-2-ヘキセニル基などの「ハロゲノ基」を置換基として有する「C_{2~6}アルケニル基」(すなわち、「C_{2~6}ハロアルケニル基」、好ましくは「ハロゲン原子が1~3個置換したC_{2~6}ハロアルケニル基」)などが挙げられる。

[0041] 「置換基を有するC_{2~6}アルキニル基」としては、3-クロロ-1-プロピニル基、3-クロロ-1-ブチニル基、3-ブロモ-1-ブチニル基、3-ブロモ-2-プロピニル基、3-ヨード-2-プロピニル基、3-ブロモ-1-ヘキシニル基、5, 5-ジクロロ-2-メチルー3-ペンチニル基、4-クロロ-1, 1-ジメチルー2-ブチニル基などの「ハロゲノ基」を置換基として有する「C_{2~6}アルキニル基」(すなわち、「C_{2~6}ハロアルキニル基」、好ましくは「ハロゲン原子が1~3個置換したC_{2~6}ハロアルキニル基」)などが挙げられる。

[0042] 「置換基を有する水酸基」としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、i-プロポキシ基、i-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、1-エチルプロポキシ基、イソヘキシルオキシ基、4-メチルペントキシ基、3-メチルペントキシ基、2-メチルペントキシ基、1-メチルペントキ

シ基、3, 3-ジメチルブトキシ基、2, 2-ジメチルブトキシ基、1, 1-ジメチルブトキシ基、1, 2-ジメチルブトキシ基、1, 3-ジメチルブトキシ基、2, 3-ジメチルブトキシ基、1-エチルブトキシ基、2-エチルブトキシ基などの「C_{1~6}アルキル基」を置換基として有する「水酸基」（すなわち、「C_{1~6}アルコキシ基」）；

ビニルオキシ基、1-プロペニルオキシ基、2-プロペニルオキシ基、1-ブテニルオキシ基、2-ブテニルオキシ基、3-ブテニルオキシ基、1-ペンテニルオキシ基、2-ペンテニルオキシ基、3-ペンテニルオキシ基、4-ペンテニルオキシ基、1-ヘキセニルオキシ基、2-ヘキセニルオキシ基、3-ヘキセニルオキシ基、4-ヘキセニルオキシ基、5-ヘキセニルオキシ基、1-メチル-2-プロペニルオキシ基、2-メチル-2-プロペニルオキシ基、1-メチル-2-ブテニルオキシ基、2-メチル-2-ブテニルオキシ基などの「C_{2~6}アルケニル基」を置換基として有する「水酸基」（すなわち、「C_{2~6}アルケニルオキシ基」、好ましくは「C_{2~4}アルケニルオキシ基」）；

[0043] エチニルオキシ基、プロピニルオキシ基、プロパルギルオキシ基、1-ブチニルオキシ基、2-ブチニルオキシ基、3-ブチニルオキシ基、1-ペンチニルオキシ基、2-ペンチニルオキシ基、3-ペンチニルオキシ基、4-ペンチニルオキシ基、1-ヘキシニルオキシ基、1-メチル-2-プロピニルオキシ基、2-メチル-3-ブチニルオキシ基、1-メチル-2-ブチニルオキシ基、2-メチル-3-ペンチニルオキシ基、1, 1-ジメチル-2-ブチニルオキシ基などの「C_{2~6}アルキニル基」を置換基として有する「水酸基」（すなわち、「C_{2~6}アルキニルオキシ基」、好ましくは「C_{2~4}アルキニルオキシ基」）；

シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基などの「C_{3~6}シクロアルキル基」を置換基として有する「水酸基」（すなわち、「C_{3~6}シクロアルコキシ基」）；

アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、n-プロピルカルボニルオキ

シ基、i-プロピルカルボニルオキシ基、n-ブチルカルボニルオキシ基、i-ブチルカルボニルオキシ基、ペンタノイルオキシ基、ピバロイルオキシ基などの「C_{1~11}アシル基」を置換基として有する「水酸基」（すなわち、「C_{1~11}アシルオキシ基」、好ましくは「C_{1~7}アシルオキシ基」）；

トリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基などの「シリル基」を置換基として有する「水酸基」（すなわち、「シリルオキシ基」）；などが挙げられる。

[0044] 「置換基を有する水酸基」において、該置換基中のいずれかの水素原子が別の「置換基」で置換されているものとしては、シクロプロピルメチルオキシ基、2-シクロペンチルエチルオキシ基、ベンジルオキシ基などの「無置換のもしくは置換基を有するC_{3~6}シクロアルキル基」または「無置換のもしくは置換基を有するC_{6~10}アリール基」を別の置換基として有する「C_{1~6}アルコキシ基」；

クロロメトキシ基、ジクロロメトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、1-フルオロエトキシ基、1, 1-ジフルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基などの「ハロゲノ基」を別の置換基として有する「C_{1~6}アルコキシ基」、（すなわち、「C_{1~6}ハロアルコキシ基」、好ましくは「ハロゲン原子が1~3個置換したC_{1~6}ハロアルコキシ基」）；

2-メチルシクロプロピルオキシ基、2-エチルシクロプロピルオキシ基、2, 3, 3-トリメチルシクロブチルオキシ基、2-メチルシクロペンチルオキシ基、2-エチルシクロヘキシルオキシ基などの「無置換のもしくは置換基を有するC_{1~6}アルキル基」を別の置換基として有する「C_{3~6}シクロアルコキシ基」（好ましくは「C_{3~6}シクロアルコキシ基」）；などが挙げられる。

[0045] 「置換基を有するアシル基」としては、モノフルオロアセチル基、モノクロロアセチル基、モノブロモアセチル基、ジフルオロアセチル基、ジクロロアセチル基、ジブロモアセチル基、トリフルオロアセチル基、トリクロロアセチル基、トリブロモアセチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピオニル

基、3, 3, 3-トリクロロプロピオニル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピオニル基などの「ハロゲノ基」を置換基として有する「C_{1~11}アシル基」（すなわち、「C_{1~11}ハロアシル基」、好ましくはハロゲン原子が1~3個置換したC_{2~7}ハロアシル基）；

アセトキシ基、プロピオキシ基などの「水酸基」を置換基として有する「C₁アシル基」（すなわち、「カルボキシ基」）；

「アミノ基」を置換基として有する「C₁アシル基」（すなわち、「カルバモイル基」）；などが挙げられる。

[0046] 「置換基を有するアシル基」において、該置換基中のいずれかの水素原子が別の「置換基」で置換されているものとしては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、i-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基などの「C_{1~6}アルキル基」を置換基として有する「カルボキシ基」（すなわち、「C_{1~6}アルコキシカルボニル基」）；

シクロプロピルメチルオキシカルボニル基、2-シクロペンチルエチルオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基などの「C_{3~6}シクロアルキル基」または「C_{6~10}アリール基」を別の置換基として有する「C_{1~6}アルコキシカルボニル基」；

メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基などの「アルキル基」を置換基として有する「カルバモイル基」（好ましくは「モノ C_{1~6}アルキルカルバモイル基」または「ジ C_{1~6}アルキルカルバモイル基」）；

フェニルカルバモイル基、4-メチルフェニルカルバモイル基等の「モノ C_{6~10}アリールカルバモイル基」；

アセチルカルバモイル基、ベンゾイルカルバモイル基等の「C_{1~7}アシルカルバモイル基」などが挙げられる。

[0047] 「置換基を有する（１－イミノ） $C_{1\sim6}$ アルキル基」としては、ヒドロキシイミノメチル基、（１－ヒドロキシイミノ）エチル基、（１－ヒドロキシイミノ）プロピル基、（１－ヒドロキシイミノ）ブチル基などの「水酸基」を置換基として有する「（１－イミノ） $C_{1\sim6}$ アルキル基」（すなわち、「（１－ヒドロキシイミノ） $C_{1\sim6}$ アルキル基」、好ましくは「（１－ヒドロキシイミノ） $C_{1\sim4}$ アルキル基」）；

メトキシイミノメチル基、（１－エトキシイミノ）メチル基、（１－エトキシイミノ）エチル基などの、「 $C_{1\sim6}$ アルキル基」を別の置換基として有する「（１－ヒドロキシイミノ） $C_{1\sim6}$ アルキル基」（すなわち、「（１－（ $C_{1\sim6}$ アルコキシ）イミノ） $C_{1\sim6}$ アルキル基」、好ましくは「（１－（ $C_{1\sim6}$ アルコキシ）イミノ） $C_{1\sim4}$ アルキル基」）などが挙げられる。

[0048] 「置換基を有するアミノ基」としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などの「 $C_{1\sim6}$ アルキル基」を置換基として有する「アミノ基（ NH_2 基）」（好ましくは「モノ $C_{1\sim6}$ アルキルアミノ基」または「ジ $C_{1\sim6}$ アルキルアミノ基」）；

メチリデンアミノ基、エチリデンアミノ基などの「アルキリデン基」を置換基として有する「アミノ基（ NH_2 基）」（好ましくは「モノ $C_{1\sim6}$ アルキリデンアミノ基」）；

ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等の「 $C_{1\sim7}$ アシルアミノ基」などが挙げられる。

[0049] 「置換基を有するメルカプト基」としては、メチルチオ基、エチルチオ基などの「アルキル基」を置換基として有する「メルカプト基」（好ましくは $C_{1\sim6}$ アルキルチオ基）；

フェニルチオ基、４－メチルフェニルチオ基等の $C_{6\sim10}$ アリールチオ基；

アセチルチオ基、ベンゾイルチオ基等の $C_{1\sim7}$ アシルチオ基などが挙げられる。

[0050] 「置換基を有するスルホニル基」としては、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、 n －プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、 n

ーブチルスルホニル基、イソブチルスルホニル基、sーブチルスルホニル基、tーブチルスルホニル基、nーペンチルスルホニル基、イソペンチルスルホニル基、ネオペンチルスルホニル基、1ーエチルプロピルスルホニル基、nーヘキシルスルホニル基、イソヘキシルスルホニル基などの「アルキル基」を置換基として有する「スルホニル基」（好ましくは「C_{1~6}アルキルスルホニル基」）；

トリフルオロメチルスルホニル基等のC_{1~6}ハロアルキルスルホニル基；

フェニルスルホニル基、4ーメチルフェニルスルホニル基等のC_{6~10}アリールスルホニル基；

スルホ基（SO₃H基）；

メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基等のC_{1~6}アルコキシスルホニル基；

スルファモイル基；

Nーメチルスルファモイル基、Nーエチルスルファモイル基、N, Nージメチルスルファモイル基、N, Nージエチルスルファモイル基等のスルファモイル基（好ましくは、モノC_{1~6}アルキルスルファモイル基またはジC_{1~6}アルキルスルファモイル基）；

フェニルスルファモイル基、4ーメチルフェニルスルファモイル基等のモノC_{6~10}アリールスルファモイル基などが挙げられる。

[0051] 「置換基を有するスルフィニル基」としては、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、nープロピルスルフィニル基、イソプロピルスルフィニル基、nーブチルスルフィニル基、イソブチルスルフィニル基、sーブチルスルフィニル基、tーブチルスルフィニル基、nーペンチルスルフィニル基、イソペンチルスルフィニル基、ネオペンチルスルフィニル基、1ーエチルプロピルスルフィニル基、nーヘキシルスルフィニル基、イソヘキシルスルフィニル基などの「C_{1~6}アルキル基」を置換基として有する「スルフィニル基」（好ましくは、「C_{1~6}アルキルスルフィニル基」）；

トリフルオロメチルスルフィニル基等のC_{1~6}ハロアルキルスルフィニル基；

フェニルスルフィニル基、4-メチルフェニルスルフィニル基等の C_{6-10} アリールスルフィニル基などが挙げられる。

「置換基を有する C_{6-10} アリール基」としては、2-クロロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基等のハロゲン原子で置換された C_{6-10} アリール基、3-メチルフェニル基、4-イソプロピル-1-ナフチル基等の C_{1-6} アルキル基で置換された C_{6-10} アリール基などが挙げられる。

「置換基を有するベンジル基」としては、4-クロロベンジル基、4-トリフルオロメチルベンジル基などが挙げられる。

「置換基を有するヘテロ環基」としては、3-クロロ-1-ピリジル基、3-メチル-2-チエニル基などが挙げられる。

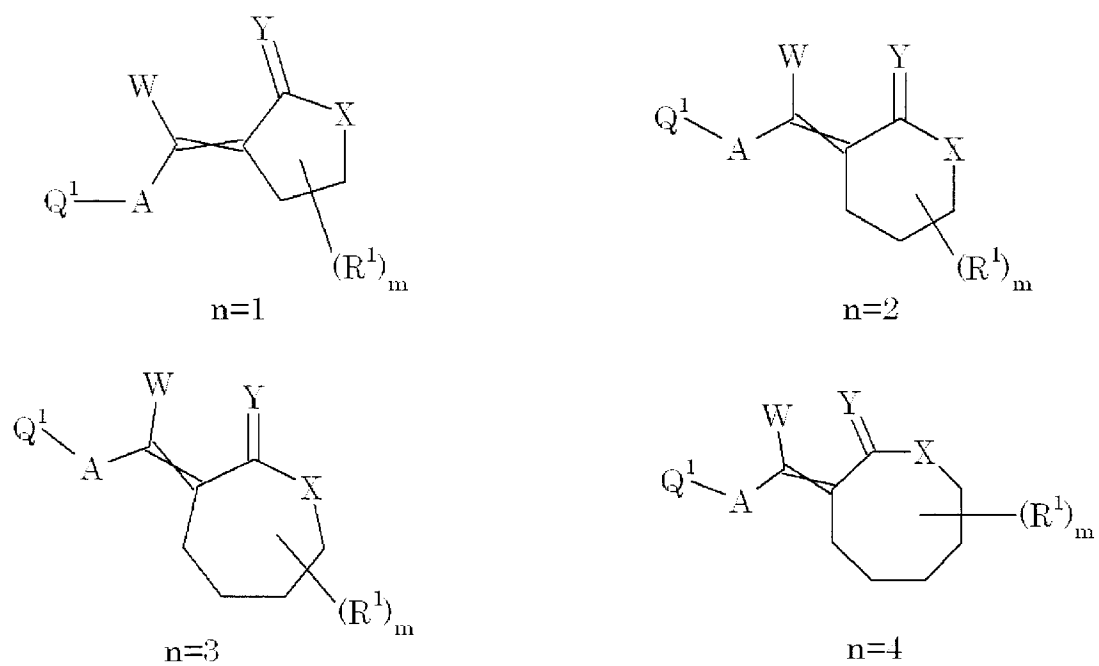
「置換基を有する C_{6-10} アリールオキシ基」としては、2-クロロフェノキシ基、3, 5-ジフルオロフェノキシ基等のハロゲン原子で置換された C_{6-10} アリールオキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-イソプロピル-1-ナフチルオキシ基等の C_{1-6} アルキル基で置換された C_{6-10} アリールオキシ基などが挙げられる。

「置換基を有する C_{6-10} アリールアミノ基」としては、2-クロロフェニルアミノ基、3, 5-ジフルオロフェニルアミノ基等のハロゲン原子で置換された C_{6-10} アリールアミノ基、3-メチルフェニルアミノ基、4-イソプロピル-1-ナフチルアミノ基等の C_{1-6} アルキル基で置換された C_{6-10} アリールアミノ基などが挙げられる。

[0052] 式(1)において、 n は、1～4のいずれかの整数を表す。 n の値に対応した化学式は下記のとおりである。

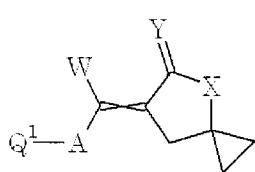
[0053]

[化6]

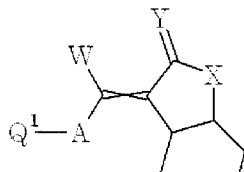


[0054]

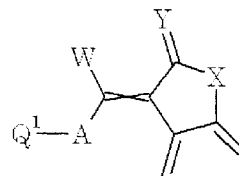
[化7]



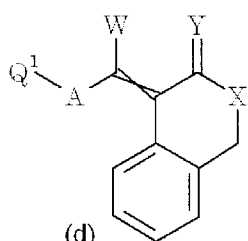
(a)



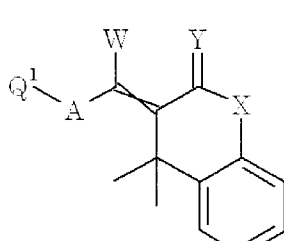
(b)



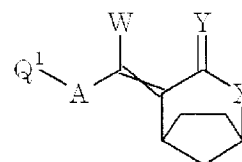
(c)



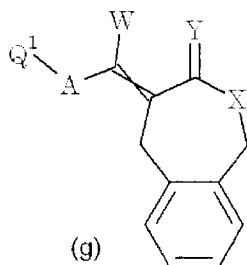
(d)



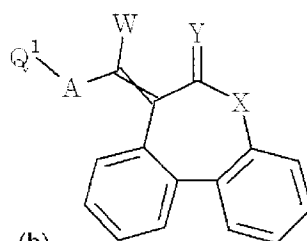
(e)



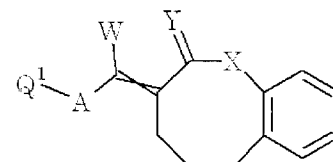
(f)



(g)



(h)



(i)

[0055] mは、0～10のいずれかの整数を表し、mが2以上ある場合、R¹は同一であっても異なってもよく、いずれか複数のR¹が一緒になって、無置換のもしくは置換基を有する3～8員環を形成してもよい。

R¹が一緒になって環を形成している場合の例として上記の化学式(a)～(i)などを挙げることができる。

[0056] 本発明の好ましい態様の1-ヘテロジェン誘導体は式(2)で表される化合物である。

式(2)の化合物は式(1)中のYがN-Q³(Q³が無置換のもしくは置換基を有するフェニル基)、Q¹が無置換のもしくは置換基を有するフェニル基、XがX¹となったものである。

[0057] 本発明の1-ヘテロジェン誘導体の塩は、式(1)または式(2)で表され

る化合物の農園芸学的に許容される塩である。例えば、塩酸、硫酸等の無機酸の塩；酢酸、乳酸等の有機酸の塩；リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の塩；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の塩；鉄、銅等の遷移金属の塩；アンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、ヒドラジン等の有機塩基の塩などが挙げられる。

[0058] 次に、式（１）で表される1-ヘテロジエン誘導体の製造例を示して、本発明の1-ヘテロジエン誘導体およびその塩をより具体的に説明する。なお、以下に示す製造例は本発明を説明するためだけのものであって、本発明の範囲を制限するものではない。

[0059] 〔式（１）中のYがN-Q³である化合物（「イミデート型の化合物（E）」）の製造例〕

本発明の一つであるイミデート型の化合物（E）を製造するための方法を下記の化学反応式を参照して説明する。

[0060] 出発原料である化合物（A）を、所望のエステル類にてオキシメチリデン鎖を導入し、スルホナート化により化合物（B）を得る。続いて、Q¹-A-Hで表される化合物を添加することで化合物（C）を得る。続いて、Q³-NH₂で表される化合物と、必要に応じルイス酸を添加して付加反応を行うことによって、化合物（D）が得られる。

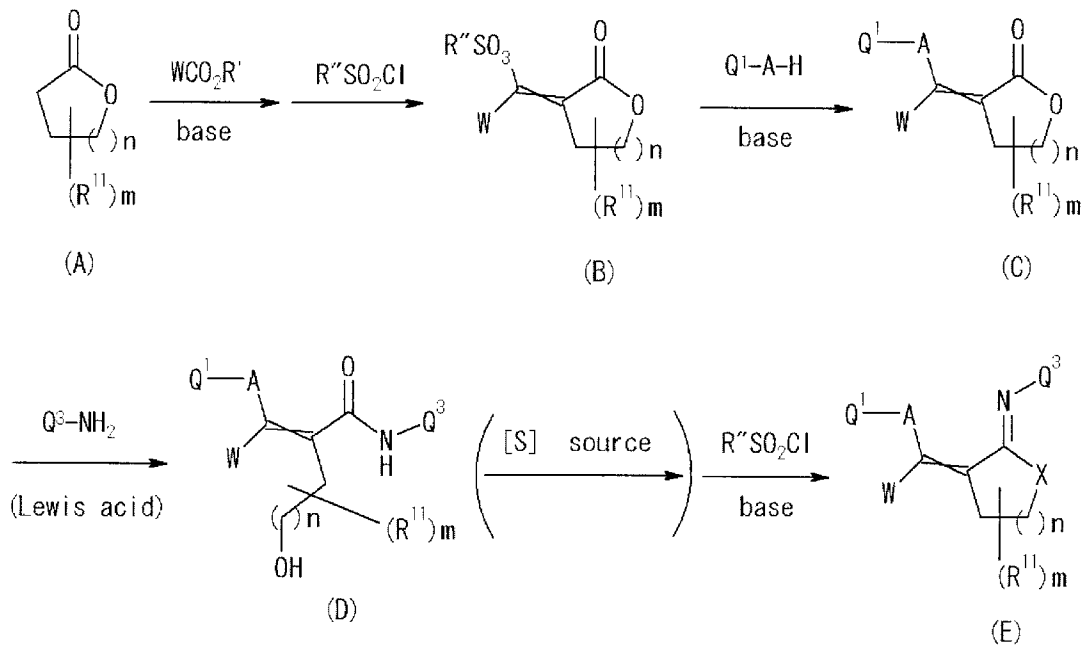
化合物（D）を、メタンスルホン酸クロリド（MsCl）等の脱水縮合剤を塩基の存在下で反応させることによって本発明のイミデート型の化合物（E）が得られる。

また、Xが硫黄原子である化合物（E）は、途中適当な硫黄化源を用いることで得られる。そのような硫黄化源としては、五硫化二燐、Lawesson試薬などが挙げられる。

なお、下記化学反応式中、Q¹、Q³、W、A、m、nおよびXは、式（１）と同じ意味を表す。R'は、C₁₋₆アルキル基を表す。R¹¹は、式（１）中のR¹と同一もしくは一般的な合成方法によりR¹へと変換可能な置換基を表す。R¹²は、C₁₋₆アルキル基またはC₁₋₆アルキル基もしくはハロゲン原子で置換されて

もよいフェニル基を表す。

[0061] [化8]

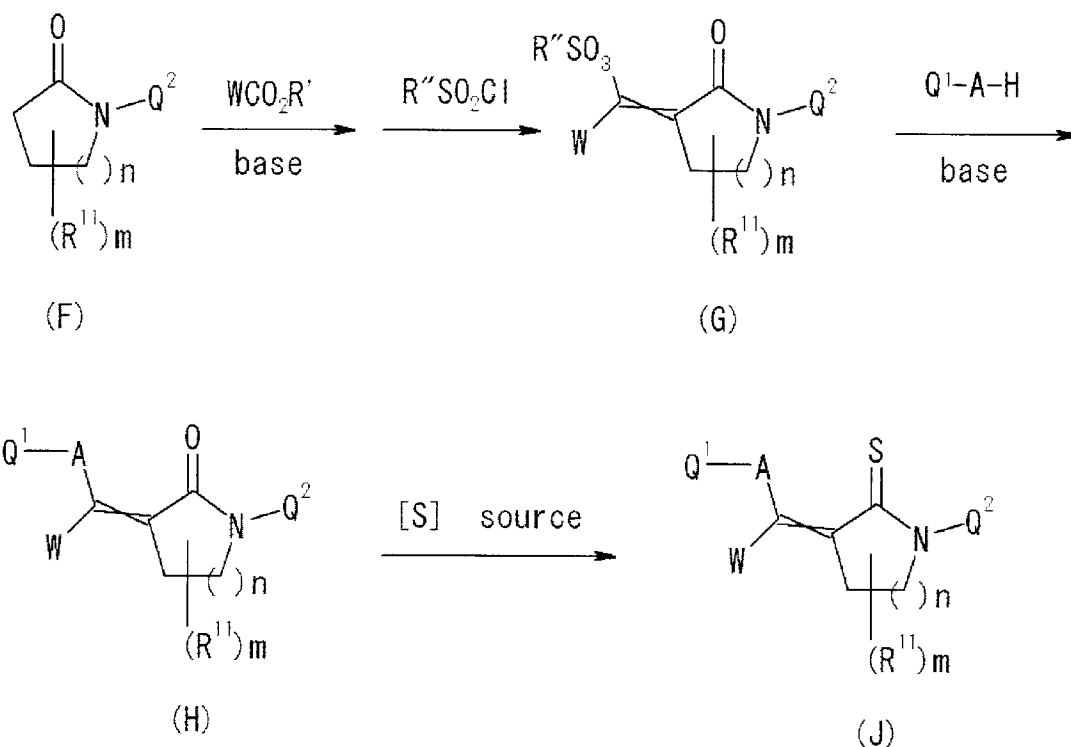


[0062] [式(1)中のXが、 $N-Q^2$ である化合物(「ラクタム型の化合物(H)および(J)」)の製造例]

本発明の一つであるラクタム型の化合物(H)および(J)を製造するための方法を下記の化学反応式を参照して説明する。

[0063]

[化9]



[0064] 従来法により合成可能な化合物（F）を所望のエステル類にてオキシメチリデン鎖を導入し、スルホナート化することによって化合物（G）が得られる。続いて、 Q^1-A-H で表される化合物を添加することによって本発明化合物のひとつであるラクタム型の化合物（H）が得られる。

さらに、適当な硫黄化源を用いることによって本発明化合物のひとつであるラクタム型の化合物（J）が得られる。そのような硫黄化源としては、五硫化二磷、Lawesson試薬などが挙げられる。

なお、上記化学反応式中、 Q^1 、 Q^2 、 W 、 A 、 m 、および n は式（1）と同じ意味を表す。 R' 、 R^{11} および R'' は上記と同じ意味を表す。

[0065] 〔式（1）中の X が、 $N-Q^2$ である化合物（「ラクタム型の化合物（K）」）の製造例〕

本発明の一つであるラクタム型の化合物（K）を製造するための方法を下記の化学反応式を参照して説明する。

[0066]

シンクイガ、ナシヒメシンクイ、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、ヨーロピアンコーンボラー、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、シルバーリーフコナジラミ、ナシキジラミ、ナシグンバイムシ、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；

甲虫目害虫、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、ジアブロティカ属、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、アグリオティス属、ニジュウヤホシテントウ、コクヌスト、ワタミゾウムシ等；

[0071] 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、トノサマバッタ、チャバネゴキブリ、ワモンゴキブリ、クロゴキブリ等；

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、ネコノミ等、シラミ目害虫、例えば、ヒトジラミ等；

ダニ類、例えば、ナミハダニ、ニセナミハダニ、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、リンゴサビダニ、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。

適用が好ましい有害生物としては、鱗翅目害虫、半翅目害虫、ダニ類、アザミウマ目害虫、甲虫目害虫である。

[0072] また、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、カーバメート剤や殺ダニ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、抵抗性系統の害虫やダニ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や、殺ダニ剤抵抗性系統のダニにも優れた殺虫殺ダニ効果を有する薬剤である。

また本発明化合物は薬害が少なく、魚類や温血動物への毒性が低く、安全性の高い薬剤である。

[0073] 本発明の有害生物防除剤は、式（１）または式（２）で表される本発明化合物を有効成分とするものである。式（１）または式（２）で表される本発明化合物は１種単独でまたは２種以上を組み合わせで使用することができる。本発明化合物を実際に施用する際には他成分を加えずそのまま使用できるが、通常は、さらに固体担体、液体担体、ガス状担体と混合、または多孔セラミック板や不織布等の基材に含浸、必要により界面活性剤、その他の補助剤の添加などの手法を用いて、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、顆粒水和剤、フロアブル、エアゾール、煙霧剤、加熱蒸散剤、燻煙剤、毒餌、マイクロカプセル等の形態に製剤化して使用することができる。

[0074] 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、芒硝等の有機および無機化合物を使用でき、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、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でき、噴射剤に用いられるガス状担体としては、ブタンガス、LPG、ジメチルエーテルおよび炭酸ガスを使用できる。

[0075] 毒餌の基材としては、例えば、穀物粉、植物油、糖、結晶セルロース等の餌成分、ジブチルヒドロキシトルエン、ノルジヒドログアイアレチン酸等の酸化防止剤、デヒドロ酢酸等の保存料、トウガラシ末等の子供やペットによる誤食防止剤、チーズ香料、タマネギ香料等の害虫誘引性香料を使用することができる。

また、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、必要に応じて界面活性剤を添加することができる。界面活性剤としては、特に限定はないが、例えば、ポリオキシエチレンが付加したアルキルエーテル、ポリオキシエチレンが付加した高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンが付加したソルビタン高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンが付加したトリステリルフェニルエーテル等の非イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンが付加したアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ポリカルボン酸塩、リグニンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩のホルムアルデヒド縮合物、イソブチレンー無水マレイン酸の共重合体などが挙げられる。

[0076] 本発明化合物を農業用の有害生物防除剤として使用する場合、その製剤中の有効成分量は0.01～90重量%であり、特に好ましくは0.05～85重量%である。水和剤、乳剤、懸濁剤、フロアブル剤、水溶剤、および顆粒水和剤は水で所定の濃度に希釈して、溶解液、懸濁液あるいは乳濁液の状態で、粉剤・粒剤はそのまま、植物或いは土壤に散布することができる。

また、本発明化合物を防疫用の有害生物防除剤として使用する場合には、乳剤、水和剤、フロアブル剤等は水で所定の濃度に希釈して施用することができ；油剤、エアゾール、煙霧剤、毒餌、防ダニシート等はそのまま使用することができる。

[0077] 本発明化合物をウシ、ブタ等の家畜類、イヌ、ネコ等のペット類の動物外部寄生虫防除用の有害生物防除剤として使用する場合は、本発明化合物を、獣医学的に公知の方法で製剤して用いることができる。その使用方法としては、例えば全身的抑制（systemic control）を目的とする場合には、錠剤、カプセル、浸漬液、飼料混入、坐薬、注射（筋肉内、皮下、静脈内、腹腔内等）等により投与する方法が挙げられ、非全身的（non-systemic control）を目的とする場合は、油性または水性液剤を噴霧、注ぎかけ（pour-on）、滴下（spot-on）等により投与する方法および樹脂製剤を首輪、耳札等の適当な形状に成形した物を装着する方法が挙げられる。この場合、宿主動物 1 k g に対して、本発明化合物として、通常 0. 0 1 – 1 0 0 0 m g の割合で使用する事ができる。

[0078] なお、本発明化合物は単独でも十分有効であることは言うまでもないが、他の有害生物防除剤、殺菌剤、殺虫・殺ダニ剤、除草剤、植物調節剤、共力剤、肥料、土壌改良剤、動物用飼料等の 1 種または 2 種以上と混用もしくは併用することもできる。

本発明化合物と混用もしくは併用することのできる殺菌剤、殺虫・殺ダニ剤、植物生長調節剤等の有効成分の代表例を以下に示す。

[0079] 〈殺菌剤〉

キャプタン、フォルペット、チウラム、ジラム、ジネブ、マンネブ、マンコゼブ、プロピネブ、ポリカーバメート、クロロタロニン、キントーゼン、キャプタホル、イプロジオン、プロサイミドン、フルオロイミド、メプロニル、フルトラニル、ペンシクロン、オキシカルボキシ、ホセチルアルミニウム、プロパモカーブ、トリアジメホン、トリアジメノール、プロピコナゾール、ジクロブトラゾール、ピテルタノール、ヘキサコナゾール、マイクロ

ブタニル、フルシラゾール、エタコナゾール、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、サイプロコナゾール、フェナリモール、トリフルミゾール、プロクロラズ、イマザリル、ペフラゾエート、トリデモルフ、フェンプロピモルフ、トリホリン、ブチオベート、ピリフェノックス、アニラジン、ポリオキシシン、メタラキシル、オキサジキシル、フララキシル、イソプロチオラン、プロベナゾール、ピロールニトリン、ブラストサイジン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、ベノミル、カルベンダジム、チオファネートメチル、ヒメキサゾール、塩基性塩化銅、塩基性硫酸銅、フェンチンアセテート、水酸化トリフェニル錫、ジエトフェンカルブ、キノメチオナート、ビナパクリル、レシチン、重曹、ジチアノン、ジノカップ、フェナミノスルフ、ジクロメジン、グアザチン、ドジン、IBP、エディフェンホス、メパニピリム、フェルムゾン、トリクラミド、メタスルホカルブ、フルアジナム、エトキノラック、ジメトモルフ、ピロキロン、テクロフタラム、フサライド、フェナジンオキシド、チアベンダゾール、トリシクラゾール、ビンクロゾリン、シモキサニル、シクロブタニル、グアザチン、プロパモカルブ塩酸塩、オキシリニック酸、シフルフェナミド、イミノクタジン、クレソキシムメチル、トリアジン、フェンヘキサミド、シアゾファミド、シプロジニル、プロチオコナゾール、フェンブコナゾール、トリフロキシストロビン、アゾキシストロビン、ヘキサコナゾール、イミベンコナゾール、テブコナゾール、ジフェノコナゾール、カルプロパミド。

[0080] 〈殺虫・殺ダニ剤〉

プロフェノホス、ジクロルボス、フェナミホス、フェニトロチオン、EPN、ダイアジノン、クロルピリホスメチル、アセフェート、プロチオホス、ホスチアゼート、ホスホカルブ、カズサホス、ジスルホトン、クロルピリホス、デメトン-S-メチル、ジメトエート、パラチオン、BRP、CVMP、CVP、CYAP、DEP、MPP、PAP、イソキサチオン、エチオン、エトプロホス、キナルホス、クロルピリホス、ジメチルビンホス、バミドチオ

ン、ピラクロホス、ホサロン、マラソン、モノクロトホス、AKD-3088のような有機リン酸エステル系化合物；

カルバリル、プロポキスル、アルジカルブ、カルボフラン、チオジカルブ、メソミル、オキサミル、エチオフェンカルブ、ピリミカルブ、フェノブカルブ、カルボスルファン、ベンフラカルブ、MIPC、MPMC、MTMC、アラニカルブ、ピリダフェンチオン、ピリミホスメチル、フェノチオカルブ、フラチオカルブ、ベンダイオカルブ、XMCのようなカーバメート系化合物；

カルタップ、チオシクラム、ベンスルタップのようなネライストキシン誘導体；

ジコホル、テトラジホン、エンドスルファンのような有機塩素系化合物；

酸化フェンブタスズのような有機金属系化合物；

フェンバレレート、ペルメトリン、シペルメトリン、デルタメトリン、シハロトリン、テフルトリン、エトフェンプロックス、フェンプロパトリン、ビフェントリン、アクリナトリン)、アレスリン、シクロプロトリン、シフルトリン、ハルフェンプロックス、フルシトリネート、レスメトリンのようなピレスロイド系化合物； ジフルベンズロン、クロルフルアズロン、テフルベンズロン、フルフェノクスロン、ルフェヌロン、ノバルロン、ビストリフルロン、ノビフルムロン、トリフルムロンのようなベンゾイルウレア系化合物；

[0081] メトプレン、ピリプロキシフェン、フェノキシカルブのような幼若ホルモン様化合物；

ピリダベンのようなピリダジノン系化合物；

フェンピロキシメート、フィプロニル、テブフェンピラド、エチピロール、トルフェンピラド、アセトプロール、ピラフルプロール、ピリプロールのようなピラゾール系化合物； イミダクロプリド、ニテンピラム、アセタミプリド、チアクロプリド、チアメトキサム、クロチアニジン、ジノテフランなどのネオニコチノイド；

テブフェノジド、メトキシフェノジド、クロマフェノジド、ハロフェノジドなどのヒドラジン系化合物； ジニトロ系化合物、有機硫黄化合物、尿素系化合物、トリアジン系化合物、ヒドラゾン系化合物；

また、その他の化合物として、フロニカミド、ブプロフェジン、ヘキシチアゾクス、アミトラズ、クロルジメホルム、シラフルオフェン、トリアザメイト、ピメトロジン、ピリミジフェン、クロルフェナピル、インドキサカルブ、アセキノシル、エトキサゾール、シロマジン、1,3-ジクロロプロペン、ジアフェンチウロン、ベンクロチアズ、フルフェンリム、ピリダリル、スピロジクロフェン、ビフェナゼート、スピロメシフェン、スピロテトラマト、プロパルギット、クロフェンテジン、フルアクリピリム、フルベンジアミド、シフルメトフェン、シエノピラフェン、NNI-0101、フェナザキン、メタフルミゾン、アミドフルメット、GL900167、DCIP、フェニソブロモレート、ベンゾメート、メタアルデヒド、クロラントラニリプロール、スピネトラム、ピリフルキナゾンのような化合物；

アバメクチン、エマメクチンベンゾエート、ミルベメクチン、スピノサッド、イベルメクチン、レピメクチンのような抗生物質或いはその半合成物質；

アザディラクチン、ロテノンのような天然物；

更に、B T 剤、昆虫病原ウイルス剤、昆虫病原糸状菌剤、線虫病原糸状菌剤などのような微生物農薬。

[0082] 〈植物生長調節剤〉

アブシジン酸、インドール酪酸、ウニコナゾール、エチクロゼート、エテホン、クロキシホナック、クロルメコート、クロレラ抽出液、過酸化カルシウム、シアナミド、ジクロロプロップ、ジベレリン、ダミノジッド、デシルアルコール、トリネキサパックエチル、メピコートクロリド、パクロブトラゾール、パラフィン、ワックス、ピペロニルブトキシド、ピラフルフェンエチル、フルルプリミドール、プロヒドロジャスモン、プロヘキサジオンカルシウム塩、ベンジルアミノプリン、ペンディメタリン、ホルクロルフェニュー

ロン、マレイン酸ヒドラジドカリウム、1-ナフチルアセトアミド、4-CPA、MCPB、コリン、硫酸オキシキノリン、エチクロゼート、ブトルアリン、1-メチルシクロプロペン、アビグリシン塩酸塩。

実施例

[0083] 次に、実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定して解釈されるものでない。

[0084] 実施例 1 (Z)-N-((E)-3-(phenylthiomethylene)dihydrothiophen-2(3H)-ylidene)aniline および 1-phenyl-3-(1-(phenylthio)ethylidene)pyrrolidine-2-thione の製造

〈工程 1〉

(E)-4-hydroxy-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)butanamide の合成

アニリン (0.49 g) の塩化メチレン (10 ml) 溶液中に、室温下、塩化ジエチルアルミニウム (1 mol/l ヘキサン溶液) 5.2 ml を加えた。

15 分間攪拌した後、非特許文献 J. Med. Chem. 1981, 24, pp468. に記載の方法に従って合成した (E)-3-(phenylthiomethylene)dihydrofuran-2(3H)-one (0.9 g) の塩化メチレン (5 ml) 溶液を滴下した。室温で 2 時間攪拌し、次いで 10% 塩酸を加えた。酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、次いで減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的化合物 1.27 g を得た。

得られた化合物の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ ppm: 2.76 (t, 2H), 3.96 (t, 2H), 7.07 (t, 1H), 7.25–7.55 (m, 10H), 9.00 (br s, 1H)

[0085] 〈工程 2〉

(E)-4-(tert-butyl dimethylsilyloxy)-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)butanamide の合成

(E)-4-hydroxy-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)butanamide (1.20 g)、イミダゾール (0.63 g) の塩化メチレン (6 ml) 溶液に、室温下、塩化 t-ブチルジメチルシラン (0.79 g) の塩化メチレン (2 ml) 溶液を滴下した。室温で2時間攪拌したのち、水を加え酢酸エチルで抽出した。有機層を水で3回洗浄し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、次いで減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的化合物 1.63 g を得た。

得られた化合物の¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm: 0.10 (s, 6H), 0.91 (s, 9H), 2.79 (t, 5.4 Hz, 2H), 4.99 (t, 5.4 Hz, 2H), 7.08 (t, 7.4 Hz, 1H), 7.26-7.39 (m, 5H), 7.46 (d, 7.4 Hz, 2H), 7.56 (d, 8.3 Hz, 2H), 7.68 (s, 1H), 8.89 (br s, 1H)

[0086] 〈工程3〉

(E)-4-(tert-butyl-diphenylsilyloxy)-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)butanethioamideの合成

(E)-4-(tert-butyl-dimethylsilyloxy)-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)butanamide (1.63 g) のテトラヒドロフラン (20 ml) 溶液に、Lawesson試薬 (1.11 g) を加え終夜で加熱還流した。室温まで空冷し、飽和重曹水を加えて分液した。水層は酢酸エチルで抽出し、有機層を混合して無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、次いで減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.91 g を得た。

得られた化合物の¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm: 0.11 (s, 3H), 0.29 (s, 3H), 0.88 (s, 9H), 2.88 (t, 5.4 Hz, 2H), 4.04 (t, 5.4 Hz, 2H), 7.25-7.50 (m, 8H), 7.65 (d, 7.7 Hz, 2H), 8.00 (s, 1H),

10.63 (b r s, 1H)

[0087] 〈工程4〉

(E)-4-hydroxy-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)butanethioamideの合成

(E)-4-(tert-butyldiphenylsilyloxy)-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)butanethioamide (0.4 g) のテトラヒドロフラン (5 ml) 溶液にテトラ-n-ブチルアンモニウムフロリド (1 mol / l テトラヒドロフラン溶液) 1 ml を加えた。室温で30分間攪拌した後、飽和塩化アンモニウムを加えた。酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、次いで減圧濃縮した。(E)-4-hydroxy-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)butanethioamideの粗製物が得られた。この粗製物は特に精製することなく次の反応に供した。

[0088] 〈工程5〉

(Z)-N-((E)-3-(phenylthiomethylene)dihydrothiophen-2(3H)-ylidene)anilineの合成

(E)-4-hydroxy-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)butanethioamide (0.4 g) とトリエチルアミン (0.11 g) の塩化メチレン (10 ml) 懸濁液に、塩化メタンスルホニル (0.13 g) を加えた。室温で2時間攪拌した後、水を加え、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、次いで減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、(Z)-N-((E)-3-(phenylthiomethylene)dihydrothiophen-2(3H)-ylidene)anilineを0.05 g、1-phenyl-3-(1-(phenylthio)ethylidene)pyrrolidine-2-thioneを0.05 g得た。

得られた化合物の¹H-NMRもしくは物性値を以下に示す。

(Z)-N-((E)-3-(phenylthiomethylene)dihydrothiophen-2(3H)-ylidene)aniline :

¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm: 2.99 (dt, 2.0 Hz, 6.8 Hz, 2H), 3.21 (t, 6.8 Hz, 2H), 7.0 (d, 2H), 7.1 (t, 1H), 7.25-7.4 (m, 5H), 7.48-

7. 5 5 (m, 3 H)

1-phenyl-3-(1-(phenylthio)ethylidene)pyrrolidine-2-thione :

m. p. (融点) 110 – 112 °C

[0089] 実施例 2

(Z)-N-((E)-3-(phenylthiomethylene)tetrahydro-2H-thiopyran-2-ylidene)anilineの製造

〈工程 1〉

(E)-(2-oxo-2H-pyran-3(4H, 5H, 6H)-ylidene)methyl methanesulfonateの合成

バレロラクトン (2 g) のテトラヒドロフラン (20 ml) 溶液を 0 °C に冷却し、NaH (60%) 0.96 g を加えた。5 分間攪拌した後、ギ酸エチル (1.63 g)、エタノール (0.2 ml) を加え、1 時間 0 °C で攪拌し、次いで室温に昇温した。一晩攪拌した後、減圧濃縮した。残渣にテトラヒドロフランを加えて懸濁させ、0 °C に冷却した。塩化メタンスルホン 2.52 g を加え、30 分間 0 °C で攪拌し、次いで室温に昇温して、さらに 4 時間攪拌した。飽和重曹水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、次いで減圧濃縮した。

(E)-(2-oxo-2H-pyran-3(4H, 5H, 6H)-ylidene)methyl methanesulfonateの粗製物が得られた。この粗製物は特に精製することなく次の反応に供した。

[0090] 〈工程 2〉

(E)-3-(phenylthiomethylene)tetrahydro-2H-pyran-2-oneの合成

ベンゼンチオール (2.31 g) の N, N-ジメチルホルムアミド (20 ml) 溶液を 0 °C に冷却し、NaH (60%) 0.96 g を加えた。20 分間攪拌後、上述の粗製物の N, N-ジメチルホルムアミド (10 ml) 溶液を加えた。30 分間攪拌した後、室温に昇温し、一晩攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で 3 回洗浄し、ついで飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、次いで減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製

し、E体を2.87 g、Z体を0.33 g得た。

得られた化合物の物性値および¹H-NMRを以下に示す。

E体: $n_D^{22.9}$ 1.5864;

¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm: 2.02 (m, 2H), 2.55 (dt, 2H), 4.36 (t, 2H), 7.35–7.49 (m, 5H), 7.99 (t, 1H) Z体: m. p. (融点) 141–142°C; ¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.95 (m, 2H), 2.65 (dt, 2H), 4.37 (t, 2H), 7.12 (t, 1H), 7.35–7.52 (m, 5H)

[0091] 〈工程3〉

(E)-5-hydroxy-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)pentanamideの合成

アニリン (0.6 g) の塩化メチレン (10 ml) 溶液中に、室温下、塩化ジエチルアルミニウム (6.4 ml : 1 mol/l) ヘキサン溶液) を加えた。15分間攪拌した後、(E)-3-(phenylthiomethylene)tetrahydro-2H-pyran-2-one (1.28 g) の塩化メチレン溶液を滴下した。室温で2時間攪拌した後、10%塩酸を加え、室温で30分間攪拌した。酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、次いで減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的化合物 1.64 g を得た。

得られた化合物の¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.93 (m, 2H), 2.70 (t, 2H), 3.76 (t, 2H), 6.97–7.60 (m, 11H), 8.40 (brs, 1H)

[0092] 〈工程4〉

(E)-5-(tert-butyl-diphenylsilyloxy)-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)pentanamideの合成

(E)-5-hydroxy-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)pentanamide (1.6

4 g)、イミダゾール (0.82 g) の塩化メチレン (10 ml) 溶液に、室温下、塩化 *t*-ブチルジフェニルシラン (1.87 g) を滴下した。室温で2時間攪拌した後、水を加え酢酸エチルで抽出した。有機層を水で3回洗浄し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、次いで減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的化合物 2.81 g を得た。

得られた化合物の¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.09 (s, 9H), 1.84 (m, 2H), 2.70 (t, 2H), 3.81 (t, 2H), 7.10–7.73 (m, 21H)

[0093] 〈工程5〉

(E)-5-(tert-butyldiphenylsilyloxy)-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)pentanethioamideの合成

(E)-5-(tert-butyldiphenylsilyloxy)-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)pentanamide (2.81 g) のテトラヒドロフラン溶液に、Lawesson試薬を加え終夜加熱還流した。室温まで空冷し、飽和重曹水を加えて分液した。水層は酢酸エチルで抽出し、有機層を混合し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、次いで減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 (2.17 g) を得た。

得られた化合物の¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.02 (s, 9H), 1.86 (m, 2H), 2.89 (t, 2H), 3.82 (t, 2H), 7.20–7.74 (m, 21H), 9.05 (br s, 1H)

[0094] 〈工程6〉

(E)-5-hydroxy-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)pentanethioamideの合成

(E)-5-(tert-butyldiphenylsilyloxy)-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)pentanethioamide (2.17 g) のテトラヒドロフラン (20 ml) 溶液にテトラ *n*-ブチルアンモニウムフロリド (4 ml : 1 mol / l) テトラヒド

ロフラン溶液)を加えた。室温で30分間攪拌した後、飽和塩化アンモニウムを加えた。酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、次いで減圧濃縮した。(E)-5-hydroxy-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)pentanethioamideの粗製物が得られた。この粗製物は特に精製することなく次の反応に供した。

[0095] 〈工程7〉

(Z)-N-((E)-3-(phenylthiomethylene)tetrahydro-2H-thiopyran-2-ylidene)anilineの合成

(E)-5-hydroxy-N-phenyl-2-(phenylthiomethylene)pentanethioamide (0.4 g), トリエチルアミン (0.46 g)、ヨウ化ナトリウム (0.69 g) の塩化メチレン (20 ml) に塩化メタンスルホニル (0.48 g) を加えた。室温で3時間攪拌した後、水を加え、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、次いで減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物を0.23 g 得た。

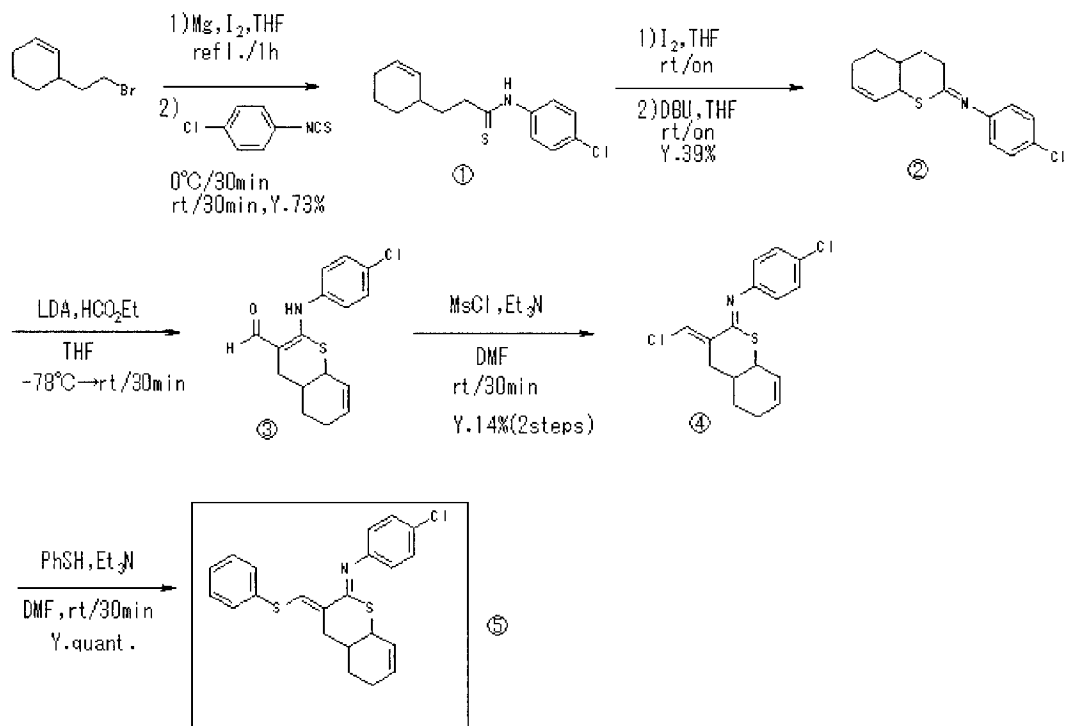
得られた化合物の物性値および¹H-NMRを以下に示す。

m. p. (融点) 79-81°C;

¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm: 2.15 (m, 2H), 2.68 (dt, 2.0 Hz, 6.8 Hz, 2H), 2.92 (t, 6.8 Hz, 2H), 6.8-7.6 (m, 11H)

[0096] 実施例3 (4-クロロフェニル)-[3-[1-フェニルスルファニル-(E)-メチリデン]-3,4,4a,5,6,8a-ヘキサヒドロチオクロメン-(2Z)-イリデン]-アミンの製造

[化11]



<工程 1> N-(4-クロロフェニル)-3-(2-シクロヘキセン-1-イル)チオプロピオンアミドの合成

脱水テトラヒドロフラン(脱水THF)溶液(25ml)にマグネシウム(0.39g)と触媒量のヨウ素を加え、還流下、3-(2-ブロモエチル)シクロヘキセン(3.0g)のテトラヒドロフラン(THF)溶液(25ml)を滴下した。さらに還流下で1時間攪拌した後、室温まで冷却することにより、2-(2-シクロヘキセン-1-イル)エチルマグネシウムブロミドのTHF溶液を得た。

p-クロロフェニルイソチオシアネート(1.8g)の脱水THF(25ml)溶液に0°Cで上記の2-(2-シクロヘキセン-1-イル)エチルマグネシウムブロミドのTHF溶液を滴下した。0°Cで30分攪拌した後、室温に昇温し、さらに30分攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過後、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物2.2gを得た。

得られた化合物の¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm :

1. 29 (m, 1H), 1. 51-2. 05 (m, 7H), 2. 21 (m, 1H), 2. 85 (t, 2H), 5. 59 (d, 1H), 5. 73 (m, 1H), 7. 37 (d, 2H), 7. 62 (d, 2H), 8. 59 (brs, 1H)

<工程2> (4-クロロフェニル) - (3, 4, 4a, 5, 6, 8a-ヘキサヒドロチオクロメン-2-イリデン) - アミンの合成

N-(4-クロロフェニル)-3-(2-シクロヘキセン-1-イル)チオプロピオンアミド(2. 2g)のTHF(40ml)溶液中に、0℃でヨウ素(2. 4g)のTHF(10ml)溶液を滴下した。室温に昇温し、終夜で攪拌した。0℃に冷却し、1, 4ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンダー7-エン(DBU)(4. 1g)のTHF(5ml)溶液を滴下した。室温に昇温し、終夜で攪拌した後、水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過後、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物0. 84gを得た。

得られた化合物の¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm :

1. 48 (m, 1H), 1. 65 (m, 2H), 2. 10 (m, 2H), 2. 25 (m, 2H), 2. 74 (m, 2H), 3. 99 (brs, 1H), 5. 57 (m, 1H), 5. 90 (m, 1H), 6. 81 (d, 2H), 7. 28 (d, 2H)

<工程3> {3-[1-クロロ-(E)-メチリデン]-3, 4, 4a, 5, 6, 8a-ヘキサヒドロチオクロメン-(2Z)-イリデン} - (4-クロロフェニル) - アミンの合成

(4-クロロフェニル) - (3, 4, 4a, 5, 6, 8a-ヘキサヒドロチオクロメン-2-イリデン) - アミン(0. 84g)の脱水THF(20ml)溶液に、窒素雰囲気下、-78℃でリチウムジイソプロピルアミド(1. 5mol/L, THF/シクロヘキサン溶液)3. 0mlを滴下した。-78

℃で30分攪拌した後、ギ酸エチル(0.34 g)のTHF(2 ml)溶液を滴下した。室温に昇温し、さらに1時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過後、減圧濃縮し、2-(4-クロロフェニルアミノ)-4a, 5, 6, 8a-テトラヒドロ-4H-チオクロメン-3-カルバルデヒドの粗製物を得た。

この粗製物のジメチルホルムアミド(DMF)溶液(10 ml)に、0℃でトリエチルアミン(0.46 g)、塩化メタンスルホン(0.52 g)を加えた。室温に昇温し、さらに1時間攪拌した後、水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過後、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物0.14 gを得た。

<工程4> (4-クロロフェニル)-{3-[1-フェニルスルファニルー(E)-メチリデン]}-3, 4, 4a, 5, 6, 8a-ヘキサヒドロ-チオクロメン-(2Z)-イリデン}-アミンの合成

チオフェノール(47 mg)のDMF(2 ml)溶液に、0℃でトリエチルアミン(65 mg)と{3-[1-クロロ-(E)-メチリデン]}-3, 4, 4a, 5, 6, 8a-ヘキサヒドロ-チオクロメン-(2Z)-イリデン}- (4-クロロフェニル)-アミンのDMF(1 ml)溶液を加えた。室温に昇温し、さらに30分攪拌した後、水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過後、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物0.17 gを得た。

得られた化合物¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR(CDCI₃) δ ppm:

1.75-1.80(m, 2H), 2.14-2.17(m, 2H), 2.29(q, 1H), 2.26-2.33(m, 1H), 3.25(q, 1H), 3.87(b r s, 1H), 5.56-5.61(m, 1H), 5.89-5.92(m,

1 H), 6. 8 4 (d, 2 H), 7. 2 5 – 7. 3 9 (m, 6 H), 7. 4 9 (d, 2 H)

[0097] 上記実施例を含め、上記実施例と同様にして製造される本発明化合物を以下の表に示す。物性において、*v i s*は粘稠なオイルであることを示し、*a m o r*はアモルファスであることを示す。また、*n D 2 2. 9 – 1. 6 0 3 7*とは、22. 9℃における屈折率が1. 6 0 3 7であることを示す。*m. p.*は融点を示す。式 (I) で表される化合物は表 1 – 1 ~ 表 1 – 3 に、式 (II) で表される化合物は表 2 – 1 ~ 表 2 – 3 に、式 (III) で表される化合物は表 3 – 1 ~ 3 – 4 に、式 (IV) で表される化合物は表 4 – 1 ~ 4 – 4 にそれぞれ示した。

また表中の略号は次の意味である。

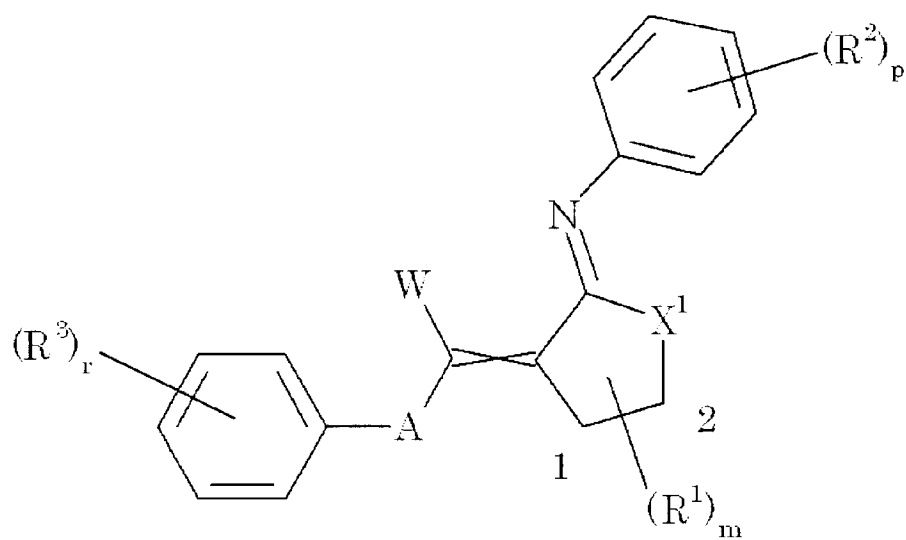
Me : メチル基、iPr : イソプロピル基、Ph : フェニル基、Py-2-yl : ピリジン-2-イル基、cHex : シクロヘキシル基、Bn : ベンジル基。

表中、(R¹) *m*、(R²) *p*、(R³) *r*をそれぞれ「—」で表すとき、R¹ ~ R³が置換していないこと、すなわち*m*、*p*および*r*が0であることを表す。

なお、表 1 – 1 ~ 表 4 – 4 は、製造された本発明化合物の一部を示したに過ぎない。本明細書において具体的に示しきれなかった他の化合物、すなわち本発明の趣旨と範囲を逸脱しない種々の基に置換されたものが上記方法等によって製造でき且つ使用できることは本明細書の記載によって当業者において容易に理解できることである。

[0098]

[化12]



式 (1)

[0099]

[表1]

表1-1

化合物	(R ¹) _m	(R ²) _p	(R ³) _r	X ¹	W	A	E/Z	物性
1a-1	-	-	-	S	H	S	E体	Viscous oil
1a-2	-	2-Me	-	S	H	S	E体	Viscous oil
1a-3	-	3-Me	-	S	H	S	E体	Viscous oil
1a-4	-	4-Me	-	S	H	S	E体	Viscous oil
1a-5	-	4-iPr	-	S	H	S	E体	Viscous oil
1a-6	-	4-OH	-	S	H	S	E体	
1a-7	-	4-OMe	-	S	H	S	E体	
1a-8	-	4-NH ₂	-	S	H	S	E体	
1a-9	-	4-NMe ₂	-	S	H	S	E体	
1a-10	-	4-F	-	S	H	S	E体	
1a-11	-	4-Cl	-	S	H	S	E体	
1a-12	-	2,6-Cl ₂	-	S	H	S	E体	
1a-13	-	4-CF ₃	-	S	H	S	E体	
1a-14	-	4-CN	-	S	H	S	E体	
1a-15	-	4-NO ₂	-	S	H	S	E体	
1a-16	-	4-Ph	-	S	H	S	E体	
1a-17	-	4-(Py-2-yl)	-	S	H	S	E体	
1a-18	-	4-CO ₂ Me	-	S	H	S	E体	
1a-19	-	4-SO ₂ Me	-	S	H	S	E体	
1a-20	-	-	4-Me	S	H	S	E体	
1a-21	-	-	4-OMe	S	H	S	E体	
1a-22	-	-	4-F	S	H	S	E体	
1a-23	-	-	4-Cl	S	H	S	E体	
1a-24	-	-	2,6-Cl ₂	S	H	S	E体	
1a-25	1-Me	-	-	S	H	S	E体	
1a-26	2-Me	-	-	S	H	S	E体	
1a-27	2-Me ₂	-	-	S	H	S	E体	
1a-28	1-F	-	-	S	H	S	E体	
1a-29	2-F	-	-	S	H	S	E体	
1a-30	1,1,2,2-F ₄	-	-	S	H	S	E体	
1a-31	-	4-Me	4-Me	S	H	S	E体	Viscous oil
1a-32	-	4-Me	4-F	S	H	S	E体	Viscous oil
1a-33	2-Me	4-Me	-	S	H	S	E体	Viscous oil
1a-34	-	-	-	O	H	S	E体	Viscous oil
1a-35	-	4-Me	-	O	H	S	E体	nD ₂₂ . 8-1. 6532
1a-36	-	4-OMe	-	O	H	S	E体	
1a-37	-	4-Cl	-	O	H	S	E体	
1a-38	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	S	E体	
1a-39	-	-	4-Me	O	H	S	E体	
1a-40	-	-	4-OMe	O	H	S	E体	

[0100] [表2]

表1-2

化合物	(R ¹) _m	(R ²) _n	(R ³) _r	X ⁻	W	A	E/Z	物性
1a-41	-	-	4-Cl	O	H	S	E体	
1a-42	-	-	2,6-Cl ₂	O	H	S	E体	
1a-43	-	-	-	S	H	O	E体	
1a-44	-	4-Me	-	S	H	O	E体	
1a-45	-	4-OMe	-	S	H	O	E体	
1a-46	-	4-Cl	-	S	H	O	E体	
1a-47	-	2,6-Cl ₂	-	S	H	O	E体	
1a-48	-	-	4-Me	S	H	O	E体	
1a-49	-	-	4-OMe	S	H	O	E体	
1a-50	-	-	4-Cl	S	H	O	E体	
1a-51	-	-	2,6-Cl ₂	S	H	O	E体	
1a-52	-	-	-	O	H	O	E体	
1a-53	-	4-Me	-	O	H	O	E体	
1a-54	-	4-OMe	-	O	H	O	E体	
1a-55	-	4-Cl	-	O	H	O	E体	
1a-56	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	O	E体	
1a-57	-	-	4-Me	O	H	O	E体	
1a-58	-	-	4-OMe	O	H	O	E体	
1a-59	-	-	4-Cl	O	H	O	E体	
1a-60	-	-	2,6-Cl ₂	O	H	O	E体	
1a-61	-	-	-	O	H	SO ₂	E体	
1a-62	-	4-Me	-	O	H	SO ₂	E体	
1a-63	-	4-OMe	-	O	H	SO ₂	E体	
1a-64	-	4-Cl	-	O	H	SO ₂	E体	
1a-65	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	SO ₂	E体	
1a-66	-	-	4-Me	O	H	SO ₂	E体	
1a-67	-	-	4-OMe	O	H	SO ₂	E体	
1a-68	-	-	4-Cl	O	H	SO ₂	E体	
1a-69	-	-	2,6-Cl ₂	O	H	SO ₂	E体	
1a-70	-	-	-	S	Me	S	E体	
1a-71	-	4-Me	-	S	Me	S	E体	m. p. 77-79
1a-72	-	4-OMe	-	S	Me	S	E体	
1a-73	-	4-Cl	-	S	Me	S	E体	
1a-74	-	2,6-Cl ₂	-	S	Me	S	E体	
1a-75	-	-	-	S	CF ₃	S	E体	
1a-76	-	4-Me	-	S	CF ₃	S	E体	
1a-77	-	4-OMe	-	S	CF ₃	S	E体	
1a-78	-	4-Cl	-	S	CF ₃	S	E体	
1a-79	-	2,6-Cl ₂	-	S	CF ₃	S	E体	

[0101] [表3]

表 1 - 2								
化合物	(R ¹) _m	(R ²) _p	(R ³) _r	X ¹	W	A	E/Z	物性
1a-80	2-Me	4-Me	—	0	H	S	E	nD22. 7-1. 6312
1a-81	1-Me	4-Me	—	S	H	S	E	
1a-82	—	4-Me	3-F	S	H	S	E	nD23. 1-1. 6601
1a-83	—	4-Me	—	0	Me	S	E	nD22. 5-1. 6482
1a-84	2-(CH ₂) ₂ CH ₃	4-Me	—	0	H	S	E	nD22. 5-1. 6298
1a-85	2-Ph	4-Me	—	0	H	S	E	nD21. 9-1. 6583
1a-86	2, 2-Me ₂	4-Me	—	0	H	S	E	m. p. 102-103

[0102]

[表4]

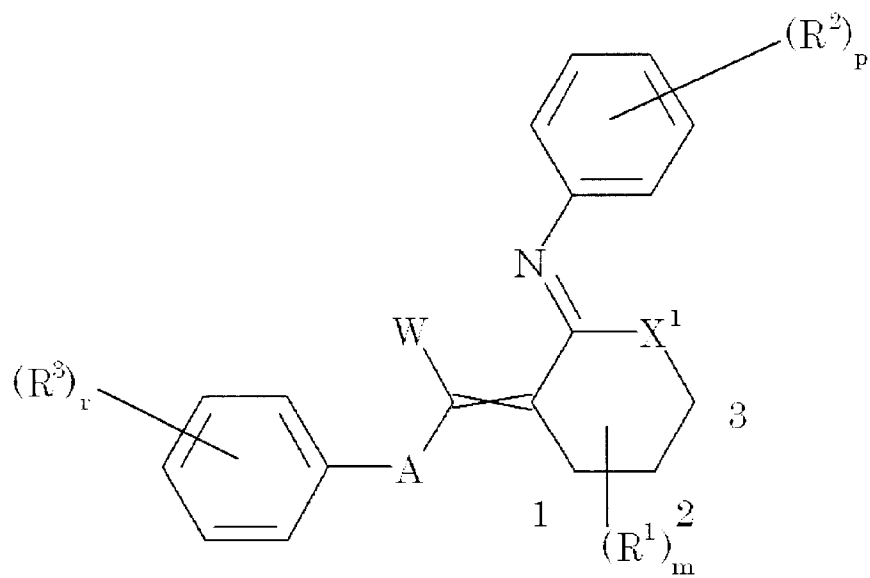
表1-3

化合物	(R ¹) _m	(R ²) _D	(R ³) _r	X ¹	W	A	E/Z	物性
1b-1	-	-	-	S	H	S	Z体	
1b-2	-	4-Me	-	S	H	S	Z体	
1b-3	-	4-OMe	-	S	H	S	Z体	
1b-4	-	4-F	-	S	H	S	Z体	
1b-5	-	4-Cl	-	S	H	S	Z体	
1b-6	-	2,6-Cl ₂	-	S	H	S	Z体	
1b-7	-	-	4-Me	S	H	S	Z体	
1b-8	-	-	4-OMe	S	H	S	Z体	
1b-9	-	-	4-F	S	H	S	Z体	
1b-10	-	-	4-Cl	S	H	S	Z体	
1b-11	-	-	2,6-Cl ₂	S	H	S	Z体	
1b-12	1-Me	-	-	S	H	S	Z体	
1b-13	2-Me	-	-	S	H	S	Z体	
1b-14	1-F	-	-	S	H	S	Z体	
1b-15	2-F	-	-	S	H	S	Z体	
1b-16	-	-	-	O	H	S	Z体	
1b-17	-	4-Me	-	O	H	S	Z体	
1b-18	-	4-OMe	-	O	H	S	Z体	
1b-19	-	4-Cl	-	O	H	S	Z体	
1b-20	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	S	Z体	
1b-21	-	-	-	S	H	O	Z体	
1b-22	-	4-Me	-	S	H	O	Z体	
1b-23	-	4-OMe	-	S	H	O	Z体	
1b-24	-	4-Cl	-	S	H	O	Z体	
1b-25	-	2,6-Cl ₂	-	S	H	O	Z体	
1b-26	-	-	-	O	H	S	Z体	
1b-27	-	4-Me	-	O	H	S	Z体	
1b-28	-	4-OMe	-	O	H	S	Z体	
1b-29	-	4-Cl	-	O	H	S	Z体	
1b-30	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	S	Z体	
1b-31	-	-	-	O	H	O	Z体	
1b-32	-	4-Me	-	O	H	O	Z体	
1b-33	-	4-OMe	-	O	H	O	Z体	
1b-34	-	4-Cl	-	O	H	O	Z体	
1b-35	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	O	Z体	

[表5]

表 1 - 3								
化合物	(R ¹) _m	(R ²) _p	(R ³) _r	X ¹	W	A	E/Z	物性
1b-36	—	4-Me	—	S	Me	S	Z	m. p. 115-117

[0104] [化13]



式 (II)

[0105]

[表6]

表2-1

化合物	(R ¹) _m	(R ²) _p	(R ³) _r	X ¹	W	A	E/Z	物性
2a-1	-	-	-	S	H	S	E体	m.p. 79-81°C
2a-2	-	2-Me	-	S	H	S	E体	
2a-3	-	3-Me	-	S	H	S	E体	
2a-4	-	4-Me	-	S	H	S	E体	m.p. 80-82°C
2a-5	-	4-iPr	-	S	H	S	E体	
2a-6	-	4-OH	-	S	H	S	E体	
2a-7	-	4-OMe	-	S	H	S	E体	m.p. 95-97°C
2a-8	-	4-NH ₂	-	S	H	S	E体	
2a-9	-	4-NMe ₂	-	S	H	S	E体	
2a-10	-	4-F	-	S	H	S	E体	
2a-11	-	4-Cl	-	S	H	S	E体	
2a-12	-	2,6-Cl ₂	-	S	H	S	E体	
2a-13	-	4-CF ₃	-	S	H	S	E体	
2a-14	-	4-CN	-	S	H	S	E体	
2a-15	-	4-NO ₂	-	S	H	S	E体	
2a-16	-	4-Ph	-	S	H	S	E体	
2a-17	-	4-(Py-2-yl)	-	S	H	S	E体	
2a-18	-	4-CO ₂ Me	-	S	H	S	E体	
2a-19	-	4-SO ₂ Me	-	S	H	S	E体	
2a-20	-	-	4-Me	S	H	S	E体	
2a-21	-	-	4-OMe	S	H	S	E体	
2a-22	-	-	4-F	S	H	S	E体	
2a-23	-	-	4-Cl	S	H	S	E体	
2a-24	-	-	2,6-Cl ₂	S	H	S	E体	
2a-25	1-Me	-	-	S	H	S	E体	
2a-26	2-Me	-	-	S	H	S	E体	
2a-27	3-Me	-	-	S	H	S	E体	
2a-28	1-F	-	-	S	H	S	E体	
2a-29	2-F	-	-	S	H	S	E体	
2a-30	3-F	-	-	S	H	S	E体	
2a-31	1,1,2,2,3,3-F ₆	-	-	S	H	S	E体	
2a-32	-	-	-	O	H	S	E体	Viscous oil
2a-33	-	4-Me	-	O	H	S	E体	
2a-34	-	4-OMe	-	O	H	S	E体	Viscous oil
2a-35	-	4-Cl	-	O	H	S	E体	
2a-36	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	S	E体	
2a-37	-	-	4-Me	O	H	S	E体	
2a-38	-	-	4-OMe	O	H	S	E体	
2a-39	-	-	4-Cl	O	H	S	E体	
2a-40	-	-	2,6-Cl ₂	O	H	S	E体	

[0106] [表7]

表2-2

化合物	(R ¹) _m	(R ²) _p	(R ³) _r	X ¹	W	A	E/Z	物性
2a-41	-	-	-	S	H	O	E体	
2a-42	-	4-Me	-	S	H	O	E体	
2a-43	-	4-OMe	-	S	H	O	E体	
2a-44	-	4-Cl	-	S	H	O	E体	
2a-45	-	2,6-Cl ₂	-	S	H	O	E体	
2a-46	-	-	4-Me	S	H	O	E体	
2a-47	-	-	4-OMe	S	H	O	E体	
2a-48	-	-	4-Cl	S	H	O	E体	
2a-49	-	-	2,6-Cl ₂	S	H	O	E体	
2a-50	-	-	-	O	H	O	E体	
2a-51	-	4-Me	-	O	H	O	E体	
2a-52	-	4-OMe	-	O	H	O	E体	
2a-53	-	4-Cl	-	O	H	O	E体	
2a-54	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	O	E体	
2a-55	-	-	4-Me	O	H	O	E体	
2a-56	-	-	4-OMe	O	H	O	E体	
2a-57	-	-	4-Cl	O	H	O	E体	
2a-58	-	-	2,6-Cl ₂	O	H	O	E体	
2a-59	-	-	-	O	H	SO ₂	E体	
2a-60	-	4-Me	-	O	H	SO ₂	E体	
2a-61	-	4-OMe	-	O	H	SO ₂	E体	
2a-62	-	4-Cl	-	O	H	SO ₂	E体	
2a-63	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	SO ₂	E体	
2a-64	-	-	4-Me	O	H	SO ₂	E体	
2a-65	-	-	4-OMe	O	H	SO ₂	E体	
2a-66	-	-	4-Cl	O	H	SO ₂	E体	
2a-67	-	-	2,6-Cl ₂	O	H	SO ₂	E体	
2a-68	-	-	-	S	Me	S	E体	
2a-69	-	4-Me	-	S	Me	S	E体	
2a-70	-	4-OMe	-	S	Me	S	E体	
2a-71	-	4-Cl	-	S	Me	S	E体	
2a-72	-	2,6-Cl ₂	-	S	Me	S	E体	
2a-73	-	-	-	S	CF ₃	S	E体	
2a-74	-	4-Me	-	S	CF ₃	S	E体	
2a-75	-	4-OMe	-	S	CF ₃	S	E体	
2a-76	-	4-Cl	-	S	CF ₃	S	E体	
2a-77	-	2,6-Cl ₂	-	S	CF ₃	S	E体	

[0107]

[表8]

表 2 - 2								
化合物	(R ¹) _m	(R ²) _p	(R ³) _r	X ¹	W	A	E/Z	物性
2a-78	—	4-Me	4-F	S	H	S	E	Viscous oil
2a-79	—	4-Cl	—	O	H	S	E	nD22.8-1.6417
2a-80	—	4-Cl	—	S	H	S	E	Amorphous
2a-81	—	4-Me	—	O	H	S	E	nD22.6-1.6532
2a-82	—	3, 4-Me ₂	—	O	H	S	E	nD22.7-1.6428
2a-83	3-Me	4-Me	—	O	H	S	E	nD21.8-1.6278
2a-84	3-(CH ₂) ₂ CH ₃	4-Me	—	O	H	S	E	nD22.0-1.6291
2a-85	3, 3-Me ₂	4-Me	—	O	H	S	E	m. p. 88-89°C
2a-86	3-Ph	4-Me	—	O	H	S	E	m. p. 100-102
2a-87	3-Ph	4-Me	—	S	H	S	E	m. p. 126-128°C
2a-88	3-Me	4-Me	—	S	H	S	E	
2a-89	3-iPr	4-Me	—	S	H	S	E	
2a-90	3, 3-Me ₂	4-Me	—	S	H	S	E	
2a-91	2, 2-Me ₂	4-Me	—	S	H	S	E	

[0108]

[表9]

表2-3

化合物	(R ¹) _m	(R ²) _o	(R ³) _r	X ¹	W	A	E/Z	物性
2b-1	-	-	-	S	H	S	Z体	
2b-2	-	4-Me	-	S	H	S	Z体	
2b-3	-	4-OMe	-	S	H	S	Z体	
2b-4	-	4-Cl	-	S	H	S	Z体	
2b-5	-	2,6-Cl ₂	-	S	H	S	Z体	
2b-6	-	-	4-Me	S	H	S	Z体	
2b-7	-	-	4-OMe	S	H	S	Z体	
2b-8	-	-	4-Cl	S	H	S	Z体	
2b-9	-	-	2,6-Cl ₂	S	H	S	Z体	
2b-10	1-Me	-	-	S	H	S	Z体	
2b-11	2-Me	-	-	S	H	S	Z体	
2b-12	3-Me	-	-	S	H	S	Z体	
2b-13	1-F	-	-	S	H	S	Z体	
2b-14	2-F	-	-	S	H	S	Z体	
2b-15	3-F	-	-	S	H	S	Z体	
2b-16	-	-	-	O	H	S	Z体	
2b-17	-	4-Me	-	O	H	S	Z体	
2b-18	-	4-OMe	-	O	H	S	Z体	
2b-19	-	4-Cl	-	O	H	S	Z体	
2b-20	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	S	Z体	
2b-21	-	-	-	S	H	O	Z体	
2b-22	-	4-Me	-	S	H	O	Z体	
2b-23	-	4-OMe	-	S	H	O	Z体	
2b-24	-	4-Cl	-	S	H	O	Z体	
2b-25	-	2,6-Cl ₂	-	S	H	O	Z体	
2b-26	-	-	-	O	H	S	Z体	
2b-27	-	4-Me	-	O	H	S	Z体	
2b-28	-	4-OMe	-	O	H	S	Z体	
2b-29	-	4-Cl	-	O	H	S	Z体	
2b-30	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	S	Z体	
2b-31	-	-	-	O	H	O	Z体	
2b-32	-	4-Me	-	O	H	O	Z体	
2b-33	-	4-OMe	-	O	H	O	Z体	
2b-34	-	4-Cl	-	O	H	O	Z体	
2b-35	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	O	Z体	

[0109] [表10]

表 2-3								
化合物	(R ¹) _m	(R ²) _p	(R ³) _r	X ¹	W	A	E/Z	物性
2b-36	-	4-Me	4-F	S	H	S	Z	Viscous oil

[表11]

表3-1

化合物	(R ¹) _m	(R ²) _p	(R ³) _r	Y ¹	W	A	n	E/Z	物性
3a-1	-	-	-	S	H	S	1	E体	m.p. 110-112°C
3a-2	-	2-Me	-	S	H	S	1	E体	Viscous oil
3a-3	-	3-Me	-	S	H	S	1	E体	
3a-4	-	4-Me	-	S	H	S	1	E体	
3a-5	-	4-iPr	-	S	H	S	1	E体	m.p. 98-100°C
3a-6	-	4-OH	-	S	H	S	1	E体	
3a-7	-	4-OMe	-	S	H	S	1	E体	
3a-8	-	4-NH ₂	-	S	H	S	1	E体	
3a-9	-	4-NMe ₂	-	S	H	S	1	E体	
3a-10	-	4-F	-	S	H	S	2	E体	
3a-11	-	4-Cl	-	S	H	S	1	E体	
3a-12	-	2,6-Cl ₂	-	S	H	S	1	E体	
3a-13	-	4-CF ₃	-	S	H	S	1	E体	
3a-14	-	4-CN	-	S	H	S	1	E体	
3a-15	-	4-NO ₂	-	S	H	S	1	E体	
3a-16	-	4-Ph	-	S	H	S	1	E体	
3a-17	-	4-(Py-2-yl)	-	S	H	S	1	E体	
3a-18	-	4-CO ₂ Me	-	S	H	S	1	E体	
3a-19	-	4-SO ₂ Me	-	S	H	S	1	E体	
3a-20	-	-	4-Me	S	H	S	1	E体	
3a-21	-	-	4-OMe	S	H	S	1	E体	
3a-22	-	-	4-F	S	H	S	2	E体	
3a-23	-	-	4-Cl	S	H	S	1	E体	
3a-24	-	-	2,6-Cl ₂	S	H	S	1	E体	
3a-25	-	4-Me	4-Me	S	H	S	1	E体	m.p. 117-118°C
3a-26	-	4-Me	4-F	S	H	S	1	E体	m.p. 124-125°C
3a-27	2-Me	4-Me	-	S	H	S	1	E体	
3a-28	2-Me ₂	4-Me	-	S	H	S	1	E体	
3a-29	1,1,2,2-F ₄	4-Me	-	S	H	S	1	E体	
3a-30	-	-	-	O	H	S	1	E体	m.p. 115-116°C
3a-31	-	4-Me	-	O	H	S	1	E体	m.p. 118-119°C
3a-32	-	4-OMe	-	O	H	S	1	E体	
3a-33	-	4-Cl	-	O	H	S	1	E体	
3a-34	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	S	1	E体	
3a-35	-	-	4-Me	O	H	S	1	E体	
3a-36	-	-	4-OMe	O	H	S	1	E体	
3a-37	-	-	4-Cl	O	H	S	1	E体	
3a-38	-	-	2,6-Cl ₂	O	H	S	1	E体	
3a-39	-	-	-	O	H	S	1	E体	
3a-40	-	4-Me	-	O	H	S	1	E体	

[0112] [表12]

表 3-2

化合物	(R ¹) _m	(R ²) _p	(R ³) _r	Y ¹	W	A	n	E/Z	物性
3a-41	-	4-OMe	-	O	H	S	1	E体	
3a-42	-	4-Cl	-	O	H	S	1	E体	
3a-43	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	S	1	E体	
3a-44	-	-	4-Me	O	H	S	1	E体	
3a-45	-	-	4-OMe	O	H	S	1	E体	
3a-46	-	-	4-Cl	O	H	S	1	E体	
3a-47	-	-	2,6-Cl ₂	O	H	S	1	E体	
3a-48	-	-	-	S	Me	S	1	E体	
3a-49	-	4-Me	-	S	Me	S	1	E体	
3a-50	-	4-OMe	-	S	Me	S	1	E体	
3a-51	-	4-Cl	-	S	Me	S	1	E体	
3a-52	-	2,6-Cl ₂	-	S	Me	S	1	E体	
3a-53	-	-	-	S	CF ₃	S	1	E体	
3a-54	-	4-Me	-	S	CF ₃	S	1	E体	
3a-55	-	4-OMe	-	S	CF ₃	S	1	E体	
3a-56	-	4-Cl	-	S	CF ₃	S	1	E体	
3a-57	-	2,6-Cl ₂	-	S	CF ₃	S	1	E体	

[0113] [表13]

表 3-2

化合物	(R ¹) _m	(R ²) _p	(R ³) _r	Y ¹	W	A	n	E/Z	物性
3a-58	—	4-Me	2-F	S	H	S	1	E	m. p. 112-113
3a-59	—	4-Me	3-F	S	H	S	1	E	m. p. 94-95
3a-60	—	4-Me	—	O	Me	S	1	E	m. p. 132-133

[0114]

[表14]

表3-2

化合物	$(R^1)_m$	$(R^2)_o$	$(R^3)_r$	Y^1	W	A	n	E/Z	物性
3b-1	-	-	-	S	H	S	1	Z体	
3b-2	-	4-Me	-	S	H	S	1	Z体	
3b-3	-	4-OMe	-	S	H	S	1	Z体	
3b-4	-	4-Cl	-	S	H	S	1	Z体	
3b-5	-	2,6-Cl ₂	-	S	H	S	1	Z体	
3b-6	-	-	4-Me	S	H	S	1	Z体	
3b-7	-	-	4-OMe	S	H	S	1	Z体	
3b-8	-	-	4-Cl	S	H	S	1	Z体	
3b-9	-	-	2,6-Cl ₂	S	H	S	1	Z体	
3b-10	-	-	-	O	H	S	1	Z体	
3b-11	-	4-Me	-	O	H	S	1	Z体	
3b-12	-	4-OMe	-	O	H	S	1	Z体	
3b-13	-	4-Cl	-	O	H	S	1	Z体	
3b-14	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	S	1	Z体	

[0115] [表15]

表3-2

化合物	$(R^1)_m$	$(R^2)_o$	$(R^3)_r$	Y^1	W	A	n	E/Z	物性
3c-1	-	-	-	S	H	S	2	E体	m.p. 106-107°C
3c-2	-	2-Me	-	S	H	S	2	E体	
3c-3	-	3-Me	-	S	H	S	2	E体	
3c-4	-	4-Me	-	S	H	S	2	E体	
3c-5	-	4-iPr	-	S	H	S	2	E体	
3c-6	-	4-OH	-	S	H	S	2	E体	
3c-7	-	4-OMe	-	S	H	S	2	E体	
3c-8	-	4-NH ₂	-	S	H	S	2	E体	
3c-9	-	4-NMe ₂	-	S	H	S	2	E体	
3c-10	-	4-F	-	S	H	S	3	E体	

[0116]

[表16]

表3-3

化合物	$(R^1)_m$	$(R^2)_p$	$(R^3)_r$	Y^1	W	A	n	E/Z	物性
3c-11	-	4-Cl	-	S	H	S	2	E体	m. p. 144-145
3c-12	-	2,6-Cl ₂	-	S	H	S	2	E体	
3c-13	-	4-CF ₃	-	S	H	S	2	E体	
3c-14	-	4-CN	-	S	H	S	2	E体	
3c-15	-	4-NO ₂	-	S	H	S	2	E体	
3c-16	-	4-Ph	-	S	H	S	2	E体	
3c-17	-	4-(Py-2-ly)	-	S	H	S	2	E体	
3c-18	-	4-CO ₂ Me	-	S	H	S	2	E体	
3c-19	-	4-SO ₂ Me	-	S	H	S	2	E体	
3c-20	-	-	4-Me	S	H	S	2	E体	
3c-21	-	-	4-OMe	S	H	S	2	E体	
3c-22	-	-	4-F	S	H	S	3	E体	
3c-23	-	-	4-Cl	S	H	S	2	E体	
3c-24	-	-	2,6-Cl ₂	S	H	S	2	E体	
3c-25	3-Me	4-Me	-	S	H	S	2	E体	
3c-26	3-Me ₂	4-Me	-	S	H	S	2	E体	
3c-27	1,1,2,2,3,3-F ₆	4-Me	-	S	H	S	2	E体	
3c-28	-	-	-	O	H	S	2	E体	m.p. 95-96°C
3c-29	-	4-Me	-	O	H	S	2	E体	
3c-30	-	4-OMe	-	O	H	S	2	E体	
3c-31	-	4-Cl	-	O	H	S	2	E体	
3c-32	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	S	2	E体	
3c-33	-	-	4-Me	O	H	S	2	E体	
3c-34	-	-	4-OMe	O	H	S	2	E体	
3c-35	-	-	4-Cl	O	H	S	2	E体	
3c-36	-	-	2,6-Cl ₂	O	H	S	2	E体	
3c-37	-	-	-	O	H	S	2	E体	
3c-38	-	4-Me	-	O	H	S	2	E体	m. p. 101-102°C
3c-39	-	4-OMe	-	O	H	S	2	E体	m. p. 111-112°C
3c-40	-	4-Cl	-	O	H	S	2	E体	
3c-41	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	S	2	E体	
3c-42	-	-	4-Me	O	H	S	2	E体	
3c-43	-	-	4-OMe	O	H	S	2	E体	
3c-44	-	-	4-Cl	O	H	S	2	E体	
3c-45	-	-	2,6-Cl ₂	O	H	S	2	E体	
3c-46	-	-	-	S	Me	S	2	E体	
3c-47	-	4-Me	-	S	Me	S	2	E体	
3c-48	-	4-OMe	-	S	Me	S	2	E体	
3c-49	-	4-Cl	-	S	Me	S	2	E体	
3c-50	-	2,6-Cl ₂	-	S	Me	S	2	E体	

[0117] [表17]

表 3-4

化合物	$(R^1)_m$	$(R^2)_p$	$(R^3)_r$	Y^1	W	A	n	E/Z	物性
3c-51	-	-	-	S	CF ₃	S	2	E体	
3c-52	-	4-Me	-	S	CF ₃	S	2	E体	
3c-53	-	4-OMe	-	S	CF ₃	S	2	E体	
3c-54	-	4-Cl	-	S	CF ₃	S	2	E体	
3c-55	-	2,6-Cl ₂	-	S	CF ₃	S	2	E体	

[0118] [表18]

表 3-4

化合物	$(R^1)_m$	$(R^2)_p$	$(R^3)_r$	Y^1	W	A	n	E/Z	物性
3c-56	-	3,4-Me ₂	-	S	H	S	2	E	m. p. 137-139
3c-57	3,3-Me ₂	4-Me	-	O	H	S	2	E	m. p. 78-80
3c-58	2-Ph	4-Me	-	O	H	S	2	E	Viscous oil

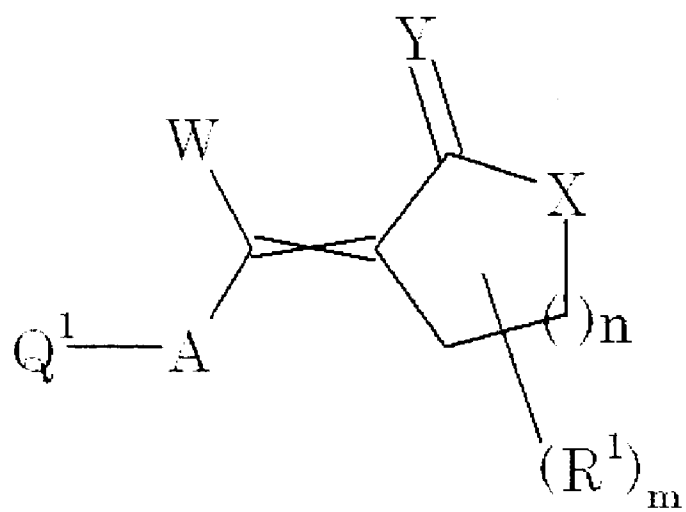
[0119] [表19]

表 3-4

化合物	$(R^1)_m$	$(R^2)_p$	$(R^3)_r$	Y^1	W	A	n	E/Z	物性
3d-1	-	-	-	S	H	S	2	Z体	
3d-2	-	4-Me	-	S	H	S	2	Z体	
3d-3	-	4-OMe	-	S	H	S	2	Z体	
3d-4	-	4-Cl	-	S	H	S	2	Z体	
3d-5	-	2,6-Cl ₂	-	S	H	S	2	Z体	
3d-6	-	-	4-Me	S	H	S	2	Z体	
3d-7	-	-	4-OMe	S	H	S	2	Z体	
3d-8	-	-	4-Cl	S	H	S	2	Z体	
3d-9	-	-	2,6-Cl ₂	S	H	S	2	Z体	
3d-10	-	-	-	O	H	S	2	Z体	
3d-11	-	4-Me	-	O	H	S	2	Z体	
3d-12	-	4-OMe	-	O	H	S	2	Z体	
3d-13	-	4-Cl	-	O	H	S	2	Z体	
3d-14	-	2,6-Cl ₂	-	O	H	S	2	Z体	

[0120]

[化15]



式 (IV)

[0121]

[表20]

表 4-1

化合物	(R ¹) _m	Q ¹	X	Y	W	A	n	E/Z	物性
4a-1	-	Ph	S	N-CH=CH ₂	H	S	1	E体	
4a-2	-	Ph	S	N-CH=CHPh	H	S	1	E体	
4a-3	-	Ph	S	N-C≡CMe	H	S	1	E体	
4a-4	-	Ph	S	N-cHex	H	S	1	E体	
4a-5	-	Ph	S	N-Bn	H	S	1	E体	
4a-6	-	Ph	S	N-NHPh	H	S	1	E体	
4a-7	-	Ph	S	N-OPh	H	S	1	E体	
4a-8	-	Ph	S	N-(Py-2-yl)	H	S	1	E体	
4a-9	-	Ph	O	N-CH=CH ₂	H	S	1	E体	
4a-10	-	Ph	O	N-CH=CHPh	H	S	1	E体	
4a-11	-	Ph	O	N-C≡CMe	H	S	1	E体	
4a-12	-	Ph	O	N-cHex	H	S	1	E体	
4a-13	-	Ph	O	N-Bn	H	S	1	E体	
4a-14	-	Ph	O	N-NHPh	H	S	1	E体	
4a-15	-	Ph	O	N-OPh	H	S	1	E体	
4a-16	-	Ph	O	N-(Py-2-yl)	H	S	1	E体	
4a-20	-	Ph	N-cHex	S	H	S	1	E体	
4a-21	-	Ph	N-Bn	S	H	S	1	E体	
4a-24	-	Ph	N-(Py-2-yl)	S	H	S	1	E体	
4a-28	-	Ph	N-cHex	O	H	S	1	E体	
4a-29	-	Ph	N-Bn	O	H	S	1	E体	
4a-32	-	Ph	N-(Py-2-yl)	O	H	S	1	E体	m. p. 98-100
4a-33	-	CH=CH ₂	S	N-Ph	H	S	1	E体	
4a-34	-	CH=CHPh	S	N-Ph	H	S	1	E体	
4a-35	-	C≡CMe	S	N-Ph	H	S	1	E体	
4a-36	-	cHex	S	N-Ph	H	S	1	E体	
4a-37	-	Bn	S	N-Ph	H	S	1	E体	
4a-38	-	Py-2-yl	S	N-Ph	H	S	1	E体	
4a-39	-	CH=CH ₂	O	N-Ph	H	S	1	E体	
4a-40	-	CH=CHPh	O	N-Ph	H	S	1	E体	
4a-41	-	C≡CMe	O	N-Ph	H	S	1	E体	
4a-42	-	cHex	O	N-Ph	H	S	1	E体	
4a-43	-	Bn	O	N-Ph	H	S	1	E体	
4a-44	-	Py-2-yl	O	N-Ph	H	S	1	E体	

[0122] [表21]

表 4-1

化合物	(R ¹) _m	Q ¹	X	Y	W	A	n	E/Z	物性
4a-45	-	Pyrimidine-2-yl	O	N-Ph-4-Me	H	S	1	E	m. p. 156-157
4a-46	-	Py-2-yl	O	N-Ph-4-Me	H	S	1	E	m. p. 122-123
4a-47	-	Cyclopentyl	O	N-Ph-4-Me	H	S	1	E	m. p. 63-64
4a-48	-	Bn	S	N-Ph-4-Me	H	S	1	E	Viscous oil

[0123] [表22]

表 4-1

化合物	$\langle R^1 \rangle_m$	Q^1	X	Y	W	A	n	E/Z	物性
4a-49	-	cHex	N-Ph	S	H	S	1	E体	
4a-50	-	Bn	N-Ph	S	H	S	1	E体	
4a-51	-	Py-2-yl	N-Ph	S	H	S	1	E体	
4a-52	-	cHex	N-Ph	O	H	S	1	E体	
4a-53	-	Bn	N-Ph	O	H	S	1	E体	
4a-54	-	Py-2-yl	N-Ph	O	H	S	1	E体	

[0124] [表23]

表 4-1

化合物	$\langle R^1 \rangle_m$	Q^1	X	Y	W	A	n	E/Z	物性
4a-55	-	Cyclopentyl	N-Ph-4-Me	O	H	S	1	E	nD ₂₂ . 4-1.6143
4a-56	-	Py-2-yl	N-Ph-4-Me	O	H	S	1	E	m. p. 114-115

[0125]

[表24]

表 4-2

化合物	(R ¹) _m	Q ¹	X	Y	W	A	n	E/Z	物性
4b-1	-	Ph	S	N-CH=CH ₂	H	S	2	E体	
4b-2	-	Ph	S	N-CH=CHPh	H	S	2	E体	
4b-3	-	Ph	S	N-C≡CMe	H	S	2	E体	
4b-4	-	Ph	S	N-cHex	H	S	2	E体	
4b-5	-	Ph	S	N-Bn	H	S	2	E体	
4b-6	-	Ph	S	N-NHPh	H	S	2	E体	
4b-7	-	Ph	S	N-OPh	H	S	2	E体	
4b-8	-	Ph	S	N-(Py-2-yl)	H	S	2	E体	
4b-9	-	Ph	O	N-CH=CH ₂	H	S	2	E体	
4b-10	-	Ph	O	N-CH=CHPh	H	S	2	E体	
4b-11	-	Ph	O	N-C≡CMe	H	S	2	E体	
4b-12	-	Ph	O	N-cHex	H	S	2	E体	
4b-13	-	Ph	O	N-Bn	H	S	2	E体	
4b-14	-	Ph	O	N-NHPh	H	S	2	E体	
4b-15	-	Ph	O	N-OPh	H	S	2	E体	
4b-16	-	Ph	O	N-(Py-2-yl)	H	S	2	E体	
4b-17	-	Ph	N-cHex	S	H	S	2	E体	
4b-18	-	Ph	N-Bn	S	H	S	2	E体	
4b-19	-	Ph	N-(Py-2-yl)	S	H	S	2	E体	
4b-20	-	Ph	N-cHex	O	H	S	2	E体	
4b-21	-	Ph	N-Bn	O	H	S	2	E体	
4b-22	-	Ph	N-(Py-2-yl)	O	H	S	2	E体	
4b-23	-	CH=CH ₂	S	N-Ph	H	S	2	E体	
4b-24	-	CH=CHPh	S	N-Ph	H	S	2	E体	
4b-25	-	C≡CMe	S	N-Ph	H	S	2	E体	
4b-26	-	cHex	S	N-Ph	H	S	2	E体	
4b-27	-	Bn	S	N-Ph	H	S	2	E体	
4b-28	-	Py-2-yl	S	N-Ph	H	S	2	E体	
4b-29	-	CH=CH ₂	O	N-Ph	H	S	2	E体	
4b-30	-	CH=CHPh	O	N-Ph	H	S	2	E体	
4b-31	-	C≡CMe	O	N-Ph	H	S	2	E体	
4b-32	-	cHex	O	N-Ph	H	S	2	E体	
4b-33	-	Bn	O	N-Ph	H	S	2	E体	
4b-34	-	Py-2-yl	O	N-Ph	H	S	2	E体	
4b-35	-	cHex	N-Ph	S	H	S	2	E体	
4b-36	-	Bn	N-Ph	S	H	S	2	E体	
4b-37	-	Py-2-yl	N-Ph	S	H	S	2	E体	
4b-38	-	cHex	N-Ph	O	H	S	2	E体	
4b-39	-	Bn	N-Ph	O	H	S	2	E体	
4b-40	-	Py-2-yl	N-Ph	O	H	S	2	E体	

[表25]

表 4 - 2									
化合物	(R') _m	Q'	X	Y	W	A	n	E/Z	物性
4b-41	-	Ph	N-Me	O	H	S	2	E	nD ₂₂ . 4-1. 6170

[0127]

[表26]

表 4-3

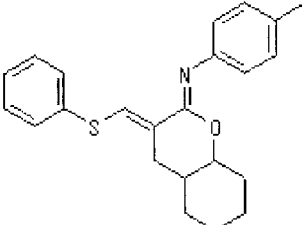
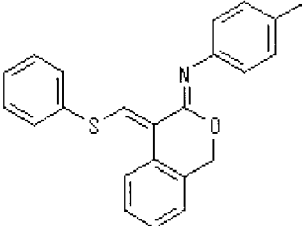
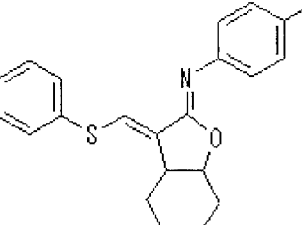
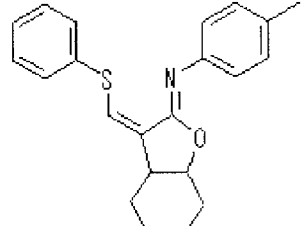
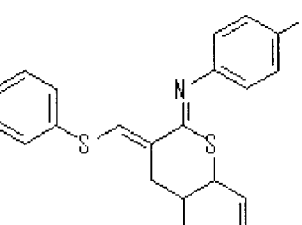
化合物	(R ¹) _m	Q ¹	X	Y	W	A	n	E/Z	物性
4c-1	-	Ph	S	N-CH=CH ₂	H	S	1	Z体	
4c-2	-	Ph	S	N-CH=CHPh	H	S	1	Z体	
4c-3	-	Ph	S	N-C≡CMe	H	S	1	Z体	
4c-4	-	Ph	S	N-cHex	H	S	1	Z体	
4c-5	-	Ph	S	N-Bn	H	S	1	Z体	
4c-6	-	Ph	S	N-NHPh	H	S	1	Z体	
4c-7	-	Ph	S	N-OPh	H	S	1	Z体	
4c-8	-	Ph	S	N-(Py-2-yl)	H	S	1	Z体	
4c-9	-	Ph	O	N-CH=CH ₂	H	S	1	Z体	
4c-10	-	Ph	O	N-CH=CHPh	H	S	1	Z体	
4c-11	-	Ph	O	N-C≡CMe	H	S	1	Z体	
4c-12	-	Ph	O	N-cHex	H	S	1	Z体	
4c-13	-	Ph	O	N-Bn	H	S	1	Z体	
4c-14	-	Ph	O	N-NHPh	H	S	1	Z体	
4c-15	-	Ph	O	N-OPh	H	S	1	Z体	
4c-16	-	Ph	O	N-(Py-2-yl)	H	S	1	Z体	
4c-17	-	Ph	N-cHex	S	H	S	1	Z体	
4c-18	-	Ph	N-Bn	S	H	S	1	Z体	
4c-19	-	Ph	N-(Py-2-yl)	S	H	S	1	Z体	
4c-20	-	Ph	N-cHex	O	H	S	1	Z体	
4c-21	-	Ph	N-Bn	O	H	S	1	Z体	
4c-22	-	Ph	N-(Py-2-yl)	O	H	S	1	Z体	
4c-23	-	CH=CH ₂	S	N-Ph	H	S	1	Z体	
4c-24	-	CH=CHPh	S	N-Ph	H	S	1	Z体	
4c-25	-	C≡CMe	S	N-Ph	H	S	1	Z体	
4c-26	-	cHex	S	N-Ph	H	S	1	Z体	
4c-27	-	Bn	S	N-Ph	H	S	1	Z体	
4c-28	-	Py-2-yl	S	N-Ph	H	S	1	Z体	
4c-29	-	CH=CH ₂	O	N-Ph	H	S	1	Z体	
4c-30	-	CH=CHPh	O	N-Ph	H	S	1	Z体	
4c-31	-	C≡CMe	O	N-Ph	H	S	1	Z体	
4c-32	-	cHex	O	N-Ph	H	S	1	Z体	
4c-33	-	Bn	O	N-Ph	H	S	1	Z体	
4c-34	-	Py-2-yl	O	N-Ph	H	S	1	Z体	
4c-35	-	cHex	N-Ph	S	H	S	1	Z体	
4c-36	-	Bn	N-Ph	S	H	S	1	Z体	
4c-37	-	Py-2-yl	N-Ph	S	H	S	1	Z体	
4c-38	-	cHex	N-Ph	O	H	S	1	Z体	
4c-39	-	Bn	N-Ph	O	H	S	1	Z体	
4c-40	-	Py-2-yl	N-Ph	O	H	S	1	Z体	

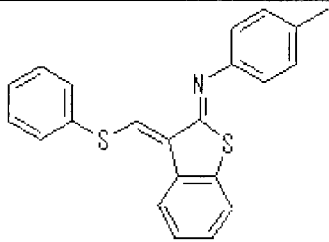
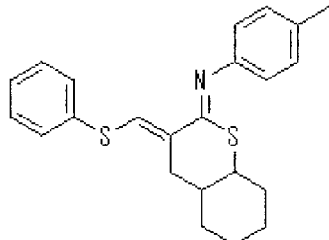
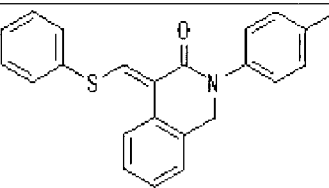
[表27]

表 4-4

化合物	(R ¹) _m	Q ¹	X	Y	W	A	n	E/Z	物性
4d-1	-	Ph	S	N-CH=CH ₂	H	S	2	Z体	
4d-2	-	Ph	S	N-CH=CHPh	H	S	2	Z体	
4d-3	-	Ph	S	N-C≡CMe	H	S	2	Z体	
4d-4	-	Ph	S	N-cHex	H	S	2	Z体	
4d-5	-	Ph	S	N-Bn	H	S	2	Z体	
4d-6	-	Ph	S	N-NHPh	H	S	2	Z体	
4d-7	-	Ph	S	N-OPh	H	S	2	Z体	
4d-8	-	Ph	S	N-(Py-2-yl)	H	S	2	Z体	
4d-9	-	Ph	O	N-CH=CH ₂	H	S	2	Z体	
4d-10	-	Ph	O	N-CH=CHPh	H	S	2	Z体	
4d-11	-	Ph	O	N-C≡CMe	H	S	2	Z体	
4d-12	-	Ph	O	N-cHex	H	S	2	Z体	
4d-13	-	Ph	O	N-Bn	H	S	2	Z体	
4d-14	-	Ph	O	N-NHPh	H	S	2	Z体	
4d-15	-	Ph	O	N-OPh	H	S	2	Z体	
4d-16	-	Ph	O	N-(Py-2-yl)	H	S	2	Z体	
4d-17	-	Ph	N-cHex	S	H	S	2	Z体	
4d-18	-	Ph	N-Bn	S	H	S	2	Z体	
4d-19	-	Ph	N-(Py-2-yl)	S	H	S	2	Z体	
4d-20	-	Ph	N-cHex	O	H	S	2	Z体	
4d-21	-	Ph	N-Bn	O	H	S	2	Z体	
4d-22	-	Ph	N-(Py-2-yl)	O	H	S	2	Z体	
4d-23	-	CH=CH ₂	S	N-Ph	H	S	2	Z体	
4d-24	-	CH=CHPh	S	N-Ph	H	S	2	Z体	
4d-25	-	C≡CMe	S	N-Ph	H	S	2	Z体	
4d-26	-	cHex	S	N-Ph	H	S	2	Z体	
4d-27	-	Bn	S	N-Ph	H	S	2	Z体	
4d-28	-	Py-2-yl	S	N-Ph	H	S	2	Z体	
4d-29	-	CH=CH ₂	O	N-Ph	H	S	2	Z体	
4d-30	-	CH=CHPh	O	N-Ph	H	S	2	Z体	
4d-31	-	C≡CMe	O	N-Ph	H	S	2	Z体	
4d-32	-	cHex	O	N-Ph	H	S	2	Z体	
4d-33	-	Bn	O	N-Ph	H	S	2	Z体	
4d-34	-	Py-2-yl	O	N-Ph	H	S	2	Z体	
4d-35	-	cHex	N-Ph	S	H	S	2	Z体	
4d-36	-	Bn	N-Ph	S	H	S	2	Z体	
4d-37	-	Py-2-yl	N-Ph	S	H	S	2	Z体	
4d-38	-	cHex	N-Ph	O	H	S	2	Z体	
4d-39	-	Bn	N-Ph	O	H	S	2	Z体	
4d-40	-	Py-2-yl	N-Ph	O	H	S	2	Z体	
4e-1	-	Ph	S	N-(4-MePh)	H	S	3	E体	nD22.9-1.6037
4e-2	-	Ph	S	N-(4-MePh)	H	S	3	Z体	
4e-3	-	Ph	N-(4-MePh)	S	H	S	3	E体	
4e-4	-	Ph	N-(4-MePh)	S	H	S	3	Z体	

[0129] [表28]

表 5 - 1		
化合物	構造式	物性
5a-1		Viscous oil
5a-2		m. p. 113-114
5a-3		m. p. 111-112°C
5a-4		Viscous oil
5a-5		Viscous oil

5a-6		Viscous oil
5a-7		
5b-1		m. p. 113-114

[0130] 上記表中に示した製造化合物の一部についての¹H-NMRを以下に示す。

化合物(1a-1): 2.99 (dt, 2.0 Hz, 6.8 Hz, 2H), 3.21 (t, 6.8 Hz, 2H), 7.0 (d, 2H), 7.1 (t, 1H), 7.25-7.4 (m, 5H), 7.48-7.55 (m, 3H)

化合物(1a-4): 2.33 (s, 3H), 2.99 (dt, 2.0 Hz, 6.8 Hz, 2H), 3.22 (t, 6.8 Hz, 2H), 6.91 (d, 8.3 Hz, 2H), 7.14 (d, 8.6 Hz, 2H), 7.29-7.38 (m, 3H), 7.48-7.54 (m, 3H)

化合物(1a-3): 2.34 (s, 3H), 2.99 (dt, 2.0 Hz, 6.8 Hz, 2H), 3.23 (t, 6.8 Hz, 2H), 6.79-6.82 (m, 3H), 6.92 (d, 1H), 7.20-7.40 (m, 3H), 7.48-7.51 (m, 2H), 7.54 (t, 2.0 Hz, 1H)

化合物(1a-34): 2.89 (dt, 2.9 Hz, 7.4 Hz, 2H), 4.42 (t, 7.4 Hz, 2H), 7.05-7.20 (m,

3 H), 7.25–7.45 (m, 5 H), 7.47–7.60 (m, 3 H)

[0131] 化合物 (2 a-1) : 2.15 (m, 2 H), 2.68 (d t, 2.0 Hz, 6.8 Hz, 2 H), 2.92 (t, 6.8 Hz, 2 H), 6.8–7.6 (m, 11 H)

化合物 (2 a-32) : 1.99 (m, 2 H), 2.59 (d t, 2.4 Hz, 6.8 Hz, 2 H), 4.14 (t, 5.1 Hz, 2 H), 6.99–7.52 (m, 10 H), 7.79 (t, 2.4 Hz, 1 H)

化合物 (2 a-4) : 2.14 (m, 2 H), 2.32 (s, 3 H), 2.69 (d t, 2.0 Hz, 6.8 Hz, 2 H), 2.90 (t, 6.8 Hz, 2 H), 6.7–7.6 (m, 11 H)

化合物 (1 a-5) : 1.24 (d, 6 H), 2.89 (m, 1 H), 2.99 (d t, 2.0 Hz, 6.8 Hz, 2 H), 3.22 (t, 6.8 Hz, 2 H), 6.94 (d, 8.3 Hz, 2 H), 7.1–7.6 (m, 8 H)

化合物 (1 a-33) : 1.44 (d, 8.0 Hz, 3 H), 2.33 (s, 3 H), 2.57 (d d d, 2.3 Hz, 6.8 Hz, 15.8 Hz, 1 H), 3.14 (d d d, 2.1 Hz, 6.8 Hz, 15.8 Hz, 1 H), 3.76 (m, 1 H), 6.89 (d, 8.3 Hz, 2 H), 7.14 (d, 8.9 Hz, 2 H), 7.27–7.55 (m, 6 H)

化合物 (1 a-2) : 2.16 (s, 3 H), 3.02 (d t, 2.0 Hz, 6.5 Hz, 2 H), 3.23 (t, 6.5 Hz, 2 H), 6.83–7.58 (m, 10 H)

[0132] 化合物 (1 a-31) : 2.33 (s, 3 H), 2.35 (s, 3 H), 2.97 (d t, 2.0 Hz, 6.8 Hz, 2 H), 3.21 (t, 6.8 Hz, 2 H), 6.90 (d, 8.0 Hz, 2 H), 7.15 (m, 4 H), 7.38 (d, 8.0 Hz, 2 H), 7.48 (t, 2

. 0 Hz, 1 H)

化合物 (1 a-32) : 2.33 (s, 3H), 2.97 (dt, 2.0 Hz, 6.5 Hz, 2H), 3.22 (t, 6.5 Hz, 2H), 6.89 (d, 6.2 Hz, 2H), 7.02-7.15 (m, 4H), 7.41-7.52 (m, 3H)

化合物 (4 e-1) : 1.96 (m, 4H), 2.32 (s, 3H), 2.62 (m, 2H), 2.85 (m, 2H), 6.76-7.6 (m, 10H)

化合物 (3 a-2) : 2.27 (s, 3H), 3.02 (dt, 2.7 Hz, 7.4 Hz, 2H), 3.99 (t, 7.4 Hz, 3H), 7.16-7.53 (m, 9H), 7.88 (t, 2.7 Hz, 1H)

化合物 (1 a-71) : 2.33 (s, 3H), 2.36 (t, 3H), 3.06-3.24 (m, 4H), 6.85 (d, 2H), 7.15 (d, 2H), 7.3-7.5 (m, 5H)

化合物 (1 a-83) : 2.29 (s, 3H), 2.40 (t, 3H), 3.00 (dt, 2H), 4.31 (t, 2H), 6.99 (d, 2H), 7.09 (d, 8.0 Hz, 2H), 7.3-7.5 (m, 5H)

化合物 (1 a-84) : 0.8-1.8 (m, 7H), 2.31 (s, 3H), 2.6 (m, 1H), 2.98 (m, 1H), 4.55 (m, 1H), 6.7-7.6 (m, 10H)

化合物 (1 a-85) : 2.29 (s, 1H), 2.80 (ddd, 1H), 3.32 (ddd, 1H), 5.57 (t, 1H), 7.07 (d, 2H), 7.17 (d, 2H), 7.2-7.6 (m, 11H)

化合物 (1 a-86) : 1.45 (s, 6H), 2.30 (s, 3H), 2.66 (d, 2H), 7.1 (m, 4H), 7.3-7.4 (m, 3H), 7.45-7.53 (m, 3H)

化合物 (1 b-36) : 1.87 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 3.01 (t, 2H), 3.14 (t, 2H), 6.85 (d, 2

H), 7.00(d, 2H), 7.3-7.6(m, 5H)

化合物(2a-34): 2.01-2.14(m, 2H), 2.64-2.76(m, 2H), 3.79(s, 3H), 4.37-4.53(m, 2H), 6.85(d, 2H), 7.31-7.49(m, 8H) 化合物(2a-78): 2.14(m, 2H), 2.32(s, 3H), 2.66(dt, 2H), 2.89(m, 2H), 6.75(d, 2H), 7.0-7.15(m, 4H), 7.37(t, 1H), 7.48(m, 2H)

化合物(2a-79): 2.01(m, 2H), 2.58(dt, 2H), 4.14(m, 2H), 6.95(d, 2H), 7.2-7.5(m, 5H), 7.51(d, 2H), 7.78(b r s, 1H)

化合物(2a-80): 2.16(m, 2H), 2.68(dt, 2H), 2.92(t, 2H), 6.8(d, 2H), 7.25-7.51(m, 8H)

化合物(2a-82): 1.98(m, 2H), 2.20(s, 6H), 2.58(dt, 2H), 4.14(t, 2H), 6.79(m, 2H), 7.00(d, 2H), 7.3-7.52(m, 5H), 7.73(t, 1H)

化合物(2a-85): 1.33(s, 6H), 1.88(t, 2H), 2.29(s, 3H), 2.58(dt, 2H), 6.9-7.5(m, 9H), 7.79(t, 1H)

化合物(2a-86): 2.0-2.3(m, 2H), 2.27(s, 3H), 2.67(m, 2H), 5.18(dd, 1H), 7.0-7.55(m, 14H), 7.81(b r, 1H)

化合物(2b-36): 2.08(m, 2H), 2.34(s, 3H), 2.66(dt, 2H), 2.94(m, 2H), 6.53(t, 1H), 6.8-7.49(m, 8H)

化合物(3a-60): 2.01(s, 3H), 2.33(s, 3H), 3.20(t, 2H), 3.79(t, 2H), 7.15(d, 2H)

), 7.3-7.5 (m, 7H)

化合物 (3c-56) : 2.14 (m, 2H), 2.27 (s, 6H),
2.67 (dt, 2H), 3.74 (t, 2H), 6.9-7.0 (m,
2H), 7.2-7.5 (m, 6H), 8.53 (t, 1.8Hz)

化合物 (3c-58) : 2.28-2.41 (m, 5H), 2.5-2.
9 (m, 2H), 4.98 (t, 1H), 7.1-7.7 (m, 15H)

化合物 (5a-1) : 1.2-2.1 (m, 9H), 2.29-2.42 (
m, 1H), 2.66 (ddd, 3H), 4.30 (m, 1H), 7.0
4 (m, 5H), 7.25-7.4 (m, 3H), 7.49 (dd, 2H)
, 7.76 (br, 1H)

化合物 (5a-4) : 1.31-1.40 (m, 2H), 1.46-1.5
6 (m, 2H), 1.71-1.82 (m, 4H), 2.32 (s, 3H), 2
.98 (m, 1H), 4.51 (m, 1H), 6.68 (s, 1H), 7.09-
7.54 (m, 9H)

化合物 (5a-5) : 1.75-1.80 (m, 2H), 2.14-2.1
7 (m, 2H), 2.29 (q, 1H), 2.26-2.33 (m, 1H), 3
.25 (q, 1H), 3.87 (brs, 1H), 5.56-5.61 (
m, 1H), 5.89-5.92 (m, 1H), 6.84 (d, 2H), 7.
25-7.39 (m, 6H), 7.49 (d, 2H)

化合物 (5a-6) : 2.35 (s, 3H), 7.13-7.36 (m, 7H
) , 7.40-7.46 (m, 4H), 7.62 (d, 2H), 7.71 (s, 1
H)

[0133] 〈製剤実施例〉

次に、本発明の組成物の実施例を若干示すが、添加物および添加割合は、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。

[0134] 製剤実施例 1 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砕して、有効成分40%の水和剤を得た。

[0135] 製剤実施例2 乳剤

本発明化合物	30部
--------	-----

キシレン	33部
------	-----

ジメチルホルムアミド	30部
------------	-----

ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル	7部
----------------------	----

以上を混合溶解して、有効成分30%の乳剤を得た。

[0136] 製剤実施例3 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砕して、有効成分10%の粉剤を得た。

[0137] 製剤実施例4 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
----------	----

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

[0138] 製剤実施例5 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	8 4. 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し、有効成分10%の懸濁液を得た。

[0139] 以上のようにして得られた本発明の有害生物防除剤の試験例を以下に示す。

試験例 1

アワヨトウに対する効力確認試験 前記の製剤実施例2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。その薬液中にトウモロコシ葉を30秒間浸漬し風乾後、ろ紙を敷いたシャーレに入れ、アワヨトウ2齢幼虫5頭を接種した。ガラス蓋をして、温度25℃、湿度65%の恒温室内に置き、5日後に生死を調べ、殺虫率を求めた。試験は2反復で行った。

化合物1a-1、1a-2、1a-3、1a-4、1a-31、1a-32、1a-33、1a-35、1a-80、1a-82、1a-84、1a-85、1a-86、2a-1、2a-4、2a-7、2a-78、2a-79、2a-80、2a-81、2a-83、2a-84、2a-85、2a-86、2a-87、2b-36、3a-27、3c-58、4a-45、4e-1、5a-1、5a-2、5a-3及び5a-5についてアワヨトウに対する効力確認試験を行ったところ、いずれの化合物も100%の殺虫率を示した。

[0140] 試験例 2

ワタアブラムシに対する効力確認試験

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、前記製剤実施例2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薬液を散布した。温度 25℃、湿度 65% の恒温室内に置き、5 日後に生死を調べ、殺虫率を求めた。

試験は 2 反復で行った。

化合物 1a-2、1a-3、1a-4、1a-31、1a-32、1a-33、1a-80、1a-84、1a-85、1a-86、2a-1、2a-4、2a-7、2a-78、2a-79、2a-80、2a-81、2a-82、2a-84、2b-36、3a-27、4e-1、5a-1 及び 5a-5 についてワタアブラムシに対する効力確認試験を行ったところ、いずれの化合物も 100% の殺虫率を示した。

[0141] 試験例 3

タバココナジラミに対する効力確認試験

前記の製剤実施例 2 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。その薬液をトマト切り取り葉に散布し、風乾後フラスコに脱脂綿を用いて葉表が上方に向くように固定した。この容器内にタバココナジラミ type B 成虫 7 ペアを接種し、温度 25℃、湿度 65% の恒温室内に置き、2 日後に生死を調べ、殺虫率を求めた。試験は 2 反復で行った。化合物 1a-1、1a-2、1a-3、1a-4、1a-5、1a-31、1a-32、1a-33、1a-35、1a-80、1a-82、1a-84、1a-85、1a-86、2a-1、2a-4、2a-7、2a-78、2a-79、2a-80、2a-81、2a-82、2a-83、2a-84、2a-85、2a-86、2a-87、3a-1、3a-27、4e-1、5a-1、5a-3 及び 5a-5 についてタバココナジラミに対する効力確認試験を行ったところ、いずれの化合物も 100% の殺虫率を示した。

試験例 4

ナミハダニに対する効力確認試験

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、前記製剤実施

例2に示された処方に従い得た乳剤を、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、3日後に殺成虫率を調査した。試験は2反復で行った。

化合物2a-78、2a-83、2a-84、2a-85、2a-86及び5a-5についてナミハダニに対する効力確認試験を行ったところ、いずれの化合物も100%の殺虫率を示した。

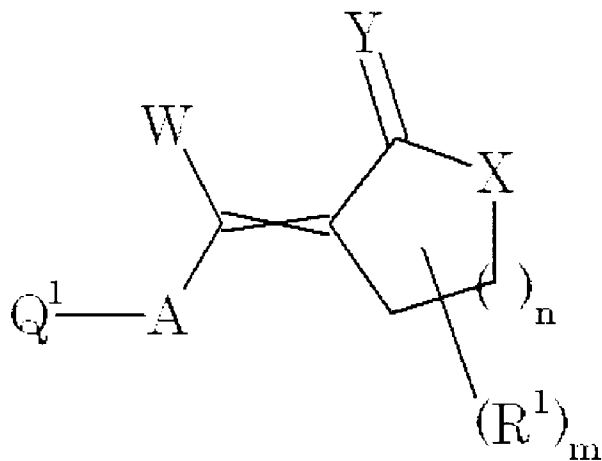
産業上の利用可能性

[0142] 本発明によれば、新規な構造を有する1-ヘテロジエン誘導体およびその塩を提供することができる。そして、該1-ヘテロジエン誘導体もしくはその塩を有効成分とする、優れた生物活性、特に虫・ダニに対する優れた生物活性を有し且つ安全性の高い有害生物防除剤を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1]

式 (1)



式 (1)

[式 (1) 中、 Q^1 は、無置換のもしくは置換基を有する $C_{2\sim6}$ アルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{2\sim6}$ アルキニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{3\sim6}$ シクロアルキル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{4\sim8}$ シクロアルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{6\sim10}$ アリール基、無置換のもしくは置換基を有するベンジル基、または無置換のもしくは置換基を有するヘテロ環基を表す。

Wは、水素原子、または無置換のもしくは置換基を有する $C_{1\sim6}$ アルキル基を表す。

Xは、酸素原子、硫黄原子、または $N-Q^2$ (Q^2 は、無置換のもしくは置換基を有する $C_{2\sim6}$ アルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{2\sim6}$ アルキニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{3\sim6}$ シクロアルキル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{4\sim8}$ シクロアルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{6\sim10}$ アリール基、無置換のもしくは置換基を有するベンジル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{6\sim10}$ アリールオキシ基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{6\sim10}$ アリールアミノ基、または無置換のもしくは置換基を有するヘテロ環基を表す。)を表す。

Yは、酸素原子、硫黄原子、または $N-Q^3$ (Q^3 は、無置換のもしくは置換基を有する C_{2-6} アルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する C_{2-6} アルキニル基、無置換のもしくは置換基を有する C_{3-6} シクロアルキル基、無置換のもしくは置換基を有する C_{4-8} シクロアルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する C_{6-10} アリール基、無置換のもしくは置換基を有するベンジル基、無置換のもしくは置換基を有する C_{6-10} アリールオキシ基、無置換のもしくは置換基を有する C_{6-10} アリールアミノ基、または無置換のもしくは置換基を有するヘテロ環基を表す。)を表す。

(ただし、Xが酸素原子または硫黄原子のいずれかである場合、Yは $N-Q^3$ であり、Xが $N-Q^2$ である場合、Yは酸素原子または硫黄原子のいずれかである。)

Aは、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、またはスルフィニル基を表す。

nは、1～4のいずれかの整数を表す。

R¹は、無置換のもしくは置換基を有する C_{1-6} アルキル基、無置換のもしくは置換基を有する C_{2-6} アルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する C_{2-6} アルキニル基、無置換のもしくは置換基を有する C_{3-6} シクロアルキル基、無置換のもしくは置換基を有する C_{4-8} シクロアルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する C_{6-10} アリール基、無置換のもしくは置換基を有するヘテロ環基、無置換のもしくは置換基を有する C_{1-11} アシル基、無置換のもしくは置換基を有する(1-イミノ) C_{1-6} アルキル基、無置換のもしくは置換基を有する水酸基、無置換のもしくは置換基を有するアミノ基、無置換のもしくは置換基を有するメルカプト基、置換基を有するスルホニル基、置換基を有するスルフィニル基、シリル基、ハロゲノ基、シアノ基、またはニトロ基を表す。

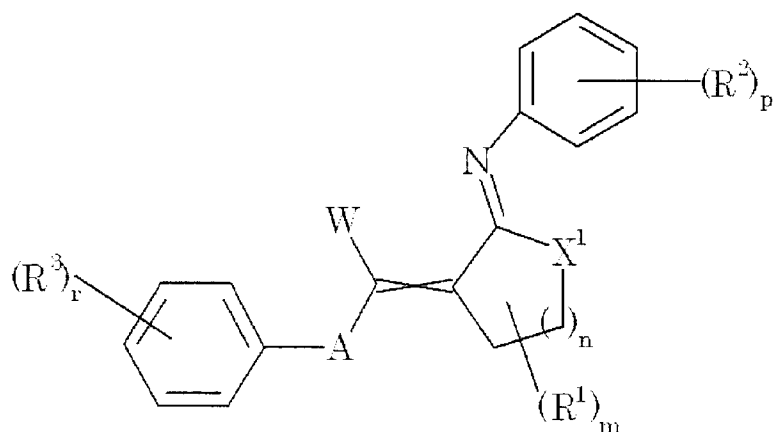
mは、0～10のいずれかの整数を表し、mが2以上ある場合、R

¹は同一であっても異なってもよく、いずれか複数の R¹が一緒になって、無置換のもしくは置換基を有する 3～8 員環を形成してもよい。

式 (1) 中の炭素・炭素二重ステレオ結合によって E 体もしくは Z 体またはそれらの混合物を表す。] で表される 1-ヘテロジェン誘導体、もしくはその塩。

[請求項2]

式 (2)



式 (2)

[式 (2) 中、W、A、R¹、m、および n は、前記と同様の意味を表す。

X¹ は、酸素原子、または硫黄原子を表す。

R² は、無置換のもしくは置換基を有する C_{1~6} アルキル基、無置換のもしくは置換基を有する C_{2~6} アルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する C_{2~6} アルキニル基、無置換のもしくは置換基を有する C_{3~6} シクロアルキル基、無置換のもしくは置換基を有する C_{4~8} シクロアルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する C_{6~10} アリール基、無置換のもしくは置換基を有するヘテロ環基、無置換のもしくは置換基を有する C_{1~11} アシル基、無置換のもしくは置換基を有する (1-イミノ) C_{1~6} アルキル基、無置換のもしくは置換基を有する水酸基、無置換のもしくは置換基を有するアミノ基、無置換のもしくは置換基を有するメルカプト基、置換基を有するスルホニル基、置換基を有するス

ルフィニル基、シリル基、ハロゲノ基、シアノ基、またはニトロ基を表す。

p は、0～5のいずれかの整数を表し、 p が2以上ある場合、 R^2 は同一であっても異なってもよく、いずれか複数の R^2 が一緒になって、無置換のもしくは置換基を有する3～8員環を形成してもよい。

R^3 は、無置換のもしくは置換基を有する $C_{1\sim6}$ アルキル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{2\sim6}$ アルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{2\sim6}$ アルキニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{3\sim6}$ シクロアルキル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{4\sim8}$ シクロアルケニル基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{6\sim10}$ アリール基、無置換のもしくは置換基を有するヘテロ環基、無置換のもしくは置換基を有する $C_{1\sim11}$ アシル基、無置換のもしくは置換基を有する(1-イミノ) $C_{1\sim6}$ アルキル基、無置換のもしくは置換基を有する水酸基、無置換のもしくは置換基を有するアミノ基、無置換のもしくは置換基を有するメルカプト基、置換基を有するスルホニル基、置換基を有するスルフィニル基、シリル基、ハロゲノ基、シアノ基、またはニトロ基を表す。

r は、0～5のいずれかの整数を表し、 r が2以上ある場合、 R^3 は同一であっても異なってもよく、いずれか複数の R^3 が一緒になって、無置換のもしくは置換基を有する3～8員環を形成してもよい。

式(2)中の炭素・炭素二重ステレオ結合によってE体もしくはZ体またはそれらの混合物を表す。] で表される1-ヘテロジエン誘導体、もしくはその塩。

[請求項3] 請求項1または2に記載の1-ヘテロジエン誘導体もしくはその塩を有効成分として含有する有害生物防除剤。

[請求項4] 有害生物が虫またはダニであることを特徴とする請求項3に記載の

有害生物防除剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/006962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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)

C07D207/36, A61K31/341, A61K31/351, A61K31/38, A61K31/381, A61K31/382, A61K31/402, A61K31/451, A61P33/14, C07D211/84, C07D211/86, C07D307/66, C07D309/32, C07D333/36, C07D335/02, C07D337/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	Journal of Organic Chemistry, (1957), 22, p.1554-60, p.1557, right column, Benzoate.A	1
A	JP 2002-509917 A (BASF AG.), 02 April 2002 (02.04.2002), & WO 99/50243 A1 & CA 2325904 A & AU 9937020 A & EP 1066256 A2 & US 6548451 B1	1-4
A	JP 11-500114 A (Bayer AG.), 06 January 1999 (06.01.1999), & GB 2290689 A & WO 96/00382 A1 & AU 9525373 A & EP 720737 A1 & ZA 9504901 A	1-4
A	Journal of Organic Chemistry, (1998), 63(13), p.4256-68, scheme 12-18	1

☐ 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 application or patent 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
02 March, 2010 (02.03.10)

Date of mailing of the international search report
16 March, 2010 (16.03.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/006962

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*C07D207/36(2006.01)i, A61K31/341(2006.01)i, A61K31/351(2006.01)i,
A61K31/38(2006.01)i, A61K31/381(2006.01)i, A61K31/382(2006.01)i,
A61K31/402(2006.01)i, A61K31/451(2006.01)i, A61P33/14(2006.01)i,
C07D211/84(2006.01)i, C07D211/86(2006.01)i, C07D307/66(2006.01)i,
C07D309/32(2006.01)i, C07D333/36(2006.01)i, C07D335/02(2006.01)i,
C07D337/04(2006.01)i*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. 特別ページ参照

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（I P C））

Int.Cl. C07D207/36, A61K31/341, A61K31/351, A61K31/38, A61K31/381, A61K31/382, A61K31/402, A61K31/451, A61P33/14, C07D211/84, C07D211/86, C07D307/66, C07D309/32, C07D333/36, C07D335/02, C07D337/04

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

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 請求項の番号
X	Journal of Organic Chemistry, (1957), 22, p. 1554-60, p. 1557, 右欄, Benzoate. A	1
A	JP 2002-509917 A（ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト） 2002. 04. 02, & WO 99/50243 A1 & CA 2325904 A & AU 9937020 A & EP 1066256 A2 & US 6548451 B1	1-4

☒ 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」国際出願日前の出願または特許であるが、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

0 2 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

富永 保

4 P

9 1 5 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

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 請求項の番号
A	JP 11-500114 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1999. 01. 06, & GB 2290689 A & WO 96/00382 A1 & AU 9525373 A & EP 720737 A1 & ZA 9504901 A	1-4
A	Journal of Organic Chemistry, (1998), 63 (13), p. 4256-68, scheme 12-18	1

発明の属する分野の分類

C07D207/36(2006.01)i, A61K31/341(2006.01)i, A61K31/351(2006.01)i,
A61K31/38(2006.01)i, A61K31/381(2006.01)i, A61K31/382(2006.01)i,
A61K31/402(2006.01)i, A61K31/451(2006.01)i, A61P33/14(2006.01)i,
C07D211/84(2006.01)i, C07D211/86(2006.01)i, C07D307/66(2006.01)i,
C07D309/32(2006.01)i, C07D333/36(2006.01)i, C07D335/02(2006.01)i,
C07D337/04(2006.01)i