

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-155772  
(P2004-155772A)

(43) 公開日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO7D 291/04	CO7D 291/04	4CO63
AO1N 43/828	CO7D 417/12	4HO11
AO1N 43/836	AO1N 43/82 1O2	
CO7D 417/12	AO1N 43/82 1O4	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2003-350444 (P2003-350444)	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成15年10月9日 (2003.10.9)	(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆
(31) 優先権主張番号	特願2002-302699 (P2002-302699)	(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
(32) 優先日	平成14年10月17日 (2002.10.17)	(74) 代理人	100119471 弁理士 榎本 雅之
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	荒木 知洋 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	森下 大司 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

最終頁に続く

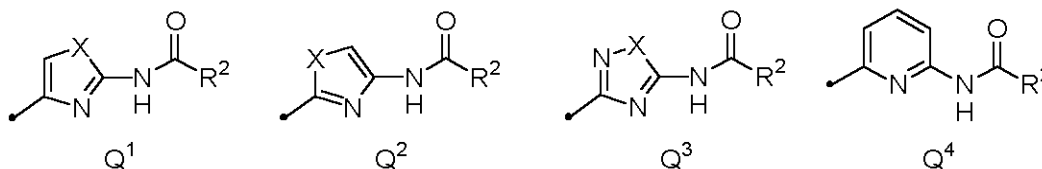
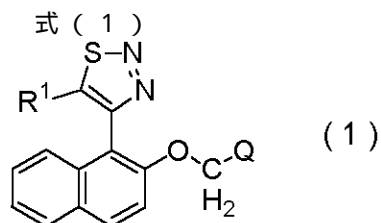
(54) 【発明の名称】 ナフタレン化合物とその植物病害防除用途

(57) 【要約】

【課題】

植物病害に対して優れた効力を有する化合物を提供すること

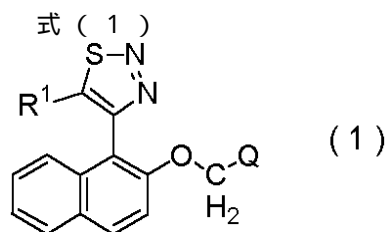
【解決手段】



〔式中、R<sup>1</sup> はC1 - C3アルキル基を表し、Qは以下のQ1 ~ Q4で示されるいずれか

## 【特許請求の範囲】

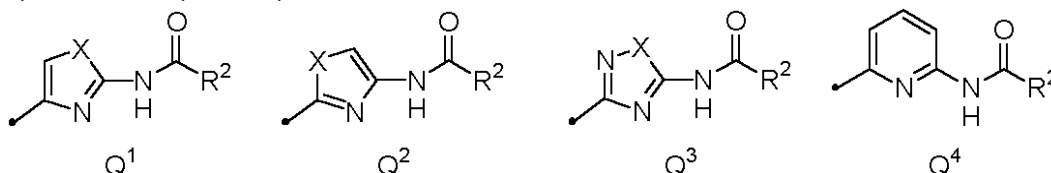
## 【請求項 1】



〔式中、

R<sup>1</sup> は C 1 - C 3 アルキル基を表し、

Q は以下の Q 1 ~ Q 4 で示されるいずれかの基



を表し、

R<sup>2</sup> は水素原子、C 1 - C 6 アルキル基、C 1 - C 6 ハロアルキル基、C 2 - C 6 アルケニル基、C 2 - C 6 ハロアルケニル基、C 2 - C 6 アルキニル基、C 2 - C 6 ハロアルキニル基、C 1 - C 6 アルコキシ基、C 1 - C 6 ハロアルコキシ基、C 3 - C 6 アルケニルオキシ基、C 3 - C 6 ハロアルケニルオキシ基、C 3 - C 6 アルキニルオキシ基、C 3 - C 6 ハロアルキニルオキシ基、C 1 - C 3 アルキル基が 1 位に置換していてもよい C 3 - C 6 シクロアルキル基、C 3 - C 6 シクロアルコキシ基、ジ (C 1 - C 3 アルキル) アミノ基又はフェニル基 (該フェニル基はハロゲン原子、C 1 - C 3 アルキル基、C 1 - C 3 ハロアルキル基、C 1 - C 3 アルコキシ基、C 1 - C 3 ハロアルコキシ基、C 1 - C 3 アルキルチオ基、C 1 - C 3 ハロアルキルチオ基、シアノ基又はニトロ基で置換されていてもよい) を表し、

X は各々が酸素原子又は硫黄原子を表す。]

で示されるナフタレン化合物。

## 【請求項 2】

R<sup>1</sup> がメチル基である請求項 1 記載のナフタレン化合物。

## 【請求項 3】

X が硫黄原子である請求項 1 又は 2 記載のナフタレン化合物。

## 【請求項 4】

Q が Q 1 である請求項 1 ~ 3 いずれか一項記載のナフタレン化合物。

## 【請求項 5】

R<sup>2</sup> が C 1 - C 6 アルキル基、C 1 - C 6 ハロアルキル基、C 1 - C 6 アルコキシ基、C 2 - C 6 ハロアルコキシ基、C 1 - C 3 アルキル基が 1 位に置換していてもよい C 3 - C 6 シクロアルキル基、C 3 - C 6 シクロアルコキシ基またはジ (C 1 - C 3 アルキル) アミノ基である請求項 1 ~ 4 いずれか一項記載のナフタレン化合物。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 いずれか一項記載のナフタレン化合物を有効成分として含有することを特徴とする植物病害防除剤。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 いずれか一項記載のナフタレン化合物の有効量を植物又は植物を栽培する土壤に処理することを特徴とする植物病害の防除方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

10

20

30

40

50

本発明はナフタレン化合物とその植物病害防除用途に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、植物病害を防除するための薬剤の開発が広く進められ、多数の植物病害防除剤が実用に供されている。

【0003】

【特許文献1】国際公開第99/18102号パンフレット。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

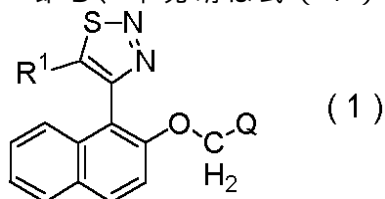
【0004】

本発明者等は、優れた植物病害防除効力を有する化合物を見出すべく鋭意検討した結果、下記式(1)で示されるナフタレン化合物が優れた植物病害防除効力を有することを見出し、本発明を完成した。

【課題を解決するための手段】

【0005】

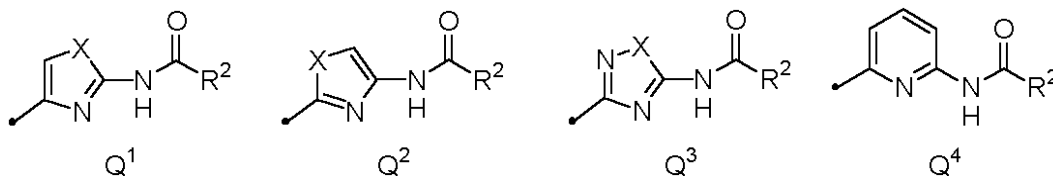
即ち、本発明は式(1)



〔式中、

R<sup>1</sup> はC 1 - C 3アルキル基を表し、

Qは以下のQ 1 ~ Q 4で示されるいずれかの基



を表し、

R<sup>2</sup> は水素原子、C 1 - C 6アルキル基、C 1 - C 6ハロアルキル基、C 2 - C 6アルケニル基、C 2 - C 6ハロアルケニル基、C 2 - C 6アルキニル基、C 2 - C 6ハロアルキニル基、C 1 - C 6アルコキシ基、C 1 - C 6ハロアルコキシ基、C 3 - C 6アルケニルオキシ基、C 3 - C 6ハロアルケニルオキシ基、C 3 - C 6アルキニルオキシ基、C 3 - C 6ハロアルキニルオキシ基、C 1 - C 3アルキル基が1位に置換していてもよいC 3 - C 6シクロアルキル基、C 3 - C 6シクロアルコキシ基、ジ(C 1 - C 3アルキル)アミノ基又はフェニル基(該フェニル基はハロゲン原子、C 1 - C 3アルキル基、C 1 - C 3ハロアルキル基、C 1 - C 3アルコキシ基、C 1 - C 3ハロアルコキシ基、C 1 - C 3アルキルチオ基、C 1 - C 3ハロアルキルチオ基、シアノ基又はニトロ基で置換されていてもよい)を表し、

Xは各々が酸素原子又は硫黄原子を表す。]

で示されるナフタレン化合物(以下、本発明化合物と記す。)、本発明化合物を有効成分として含有することを特徴とする植物病害防除剤及び本発明化合物の有効量を植物又は植物を栽培する土壤に処理することを特徴とする植物病害の防除方法を提供する。

【発明の効果】

【0006】

本発明化合物は優れた植物病害防除効力を有することから、植物病害防除剤の有効成分として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

10

20

30

40

50

## 【0007】

本発明においてR<sup>1</sup>で示されるC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基及びプロピル基が挙げられる。

R<sup>2</sup>で示されるC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基としては、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基及びヘキシル基があげられ、

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>ハロアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロジフルオロメチル基、クロロフルオロメチル基、プロモジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ジクロロプロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2-フルオロエチル基及び6, 6, 6-トリフルオロヘキシル基があげられ、

10

C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>アルケニル基としては、例えばビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基及び5-ヘキセニル基があげられ、

C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>ハロアルケニル基としては、例えば1-クロロビニル基、2-クロロビニル基、2, 2-ジクロロビニル基、2, 2-ジフルオロビニル基、1, 2-ジクロロビニル基、3, 3-ジクロロ-2-プロペニル基、3, 3-ジクロロ-2-プロペニル基及び3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基等があげられ、

20

C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>アルキニル基としては、例えばエチニル基、3-ブチニル基、3-ヘキシニル基及び5-ヘキシニル基があげられ、

C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>ハロアルキニル基としては、例えば2-クロロエチニル基、3-クロロ-2-プロピニル基、3-プロモ-2-プロピニル基及び6-クロロ-5-ヘキシニル基があげられ、

## 【0008】

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基及びヘキシルオキシ基等があげられ、

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>ハロアルコキシ基としては、例えば2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、3, 3, 3-トリフルオロプロピルオキシ基、5-クロロペンチルオキシ基、4-フルオロイソペンチルオキシ基及び2, 2-ジクロロヘキシルオキシ基があげられ、

30

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>アルケニルオキシ基としては、例えば2-プロペニルオキシ基、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、2-ブテニルオキシ基、3-ブテニルオキシ基、3-メチル-2-ブテニルオキシ基、2-ヘキセニルオキシ基及び5-ヘキセニルオキシ基があげられ、

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>ハロアルケニルオキシ基としては、例えば3, 3-ジクロロ-2-プロペニルオキシ基、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニルオキシ基、3, 3-ジプロモ-2-プロペニルオキシ基、2, 3-ジクロロプロペニルオキシ基、6-フルオロ-2-ヘキセニルオキシ基及び2, 2-ジクロロ-5-ヘキセニルオキシ基があげられ、

40

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>アルキニルオキシ基としては、例えば2-プロピニルオキシ基、1-メチル-2-プロピニルオキシ基、2-ブチニルオキシ基、3-ブチニルオキシ基、2-ヘキシニルオキシ基及び5-ヘキシニルオキシ基があげられ、

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>ハロアルキニルオキシ基としては、例えば3-クロロ-2-プロピニルオキシ基、3-プロモ-2-プロピニルオキシ基、3-ヨード-2-プロピニルオキシ基及び6-クロロ-5-ヘキシニルオキシ基があげられ、

(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル基が1位に置換されていてもよい)C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>シクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-プロピルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基及び1-プロピル

50

シクロヘキシル基があげられ、

C 3 - C 6 シクロアルコキシ基としては、例えばシクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペンチルオキシ基及びシクロヘキシルオキシ基があげられ、

ジ(C 1 - C 3 アルキル)アミノ基としては、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基及びジプロピルアミノ基があげられ、

【0009】

(ハロゲン原子、C 1 - C 3 アルキル基、C 1 - C 3 ハロアルキル基、C 1 - C 3 アルコキシ基、C 1 - C 3 ハロアルコキシ基、C 1 - C 3 アルキルチオ基、C 1 - C 3 ハロアルキルチオ基、シアノ基又はニトロ基で置換されていてもよい)フェニル基としては、例えばフェニル基、2 - フルオロフェニル基、3 - フルオロフェニル基、4 - フルオロフェニル基、2 - クロロフェニル基、3 - クロロフェニル基、4 - クロロフェニル基、2, 3 - ジフルオロフェニル基、2, 4 - ジフルオロフェニル基、2, 5 - ジフルオロフェニル基、2, 6 - ジフルオロフェニル基、3, 4 - ジフルオロフェニル基、3, 5 - ジフルオロフェニル基、2, 3 - ジクロロフェニル基、2, 4 - ジクロロフェニル基、2, 5 - ジクロロフェニル基、2, 6 - ジクロロフェニル基、3, 4 - ジクロロフェニル基、2, 4, 6 - トリフルオロフェニル基、2, 4, 6 - トリクロロフェニル基、2 - メチルフェニル基、3 - メチルフェニル基、4 - メチルフェニル基、2, 3 - ジメチルフェニル基、2, 4 - ジメチルフェニル基、2, 5 - ジメチルフェニル基、2, 6 - ジメチルフェニル基、3, 5 - ジメチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、2 - トリフルオロメチルフェニル基、3 - トリフルオロメチルフェニル基、4 - トリフルオロメチルフェニル基、2 - メトキシフェニル基、3 - メトキシフェニル基、4 - メトキシフェニル基、2 - トリフルオロメトキシフェニル基、3 - トリフルオロメトキシフェニル基、4 - トリフルオロメトキシフェニル基、2 - メチルチオフェニル基、3 - メチルチオフェニル基、4 - メチルチオフェニル基、2 - シアノフェニル基、3 - シアノフェニル基、4 - シアノフェニル基、2 - ニトロフェニル基、3 - ニトロフェニル基及び4 - ニトロフェニル基が挙げられる。

10

20

【0010】

本発明化合物の態様としては、例えば以下のナフタレン化合物が挙げられる。

式(1)において、R<sup>1</sup>がメチル基であるナフタレン化合物；

式(1)において、R<sup>2</sup>がC 1 - C 6 アルキル基であるナフタレン化合物；

式(1)において、R<sup>2</sup>が(C 1 - C 3 アルキル基が1位に置換していてもよい)C 3 - C 6 シクロアルキル基であるナフタレン化合物；

式(1)において、R<sup>2</sup>がC 1 - C 6 アルコキシ基であるナフタレン化合物；

式(1)において、R<sup>2</sup>が(ハロゲン原子、C 1 - C 3 アルキル基、C 1 - C 3 ハロアルキル基、C 1 - C 3 アルコキシ基、C 1 - C 3 ハロアルコキシ基、C 1 - C 3 アルキルチオ基、C 1 - C 3 ハロアルキルチオ基、シアノ基又はニトロ基で置換されていてもよい)フェニル基であるナフタレン化合物；

30

【0011】

式(1)において、QがQ<sup>1</sup>であり、Xが硫黄原子であるナフタレン化合物；

式(1)において、QがQ<sup>2</sup>であり、Xが硫黄原子であるナフタレン化合物；

式(1)において、QがQ<sup>3</sup>であり、Xが硫黄原子であるナフタレン化合物；

40

【0012】

式(1)において、QがQ<sup>1</sup>であるナフタレン化合物；

式(1)において、QがQ<sup>2</sup>であるナフタレン化合物；

式(1)において、QがQ<sup>3</sup>であるナフタレン化合物；

式(1)において、QがQ<sup>4</sup>であるナフタレン化合物；

【0013】

式(1)において、R<sup>1</sup>がメチル基であり、QがQ<sup>1</sup>であるナフタレン化合物；

式(1)において、R<sup>1</sup>がメチル基であり、QがQ<sup>2</sup>であるナフタレン化合物；

式(1)において、R<sup>1</sup>がメチル基であり、QがQ<sup>3</sup>であるナフタレン化合物；

50

式(1)において、 $R^1$ がメチル基であり、 $Q$ が $Q^4$ であるナフタレン化合物；

【0014】

式(1)において、 $Q$ が $Q^1$ であり、 $R^2$ がC1-C6アルキル基、C1-C6はロアルキル基、C1-C6アルコキシ基又はC1-C6ハロアルコキシ基であり、 $X$ が硫黄原子であるナフタレン化合物；

式(1)において、 $Q$ が $Q^1$ であり、 $R^2$ が(C1-C3アルキル基が1位に置換していてもよい)C3-C6シクロアルキル基であり、 $X$ が硫黄原子であるナフタレン化合物；

式(1)において、 $Q$ が $Q^1$ であり、 $R^2$ がC3-C6シクロアルキル基であり、 $X$ が硫黄原子であるナフタレン化合物；

【0015】

式(1)において、 $Q$ が $Q^2$ であり、 $R^2$ がC1-C6アルキル基、C1-C6はロアルキル基、C1-C6アルコキシ基又はC1-C6ハロアルコキシ基であり、 $X$ が硫黄原子であるナフタレン化合物；

式(1)において、 $Q$ が $Q^3$ であり、 $R^2$ がC1-C6アルキル基、C1-C6はロアルキル基、C1-C6アルコキシ基又はC1-C6ハロアルコキシ基であり、 $X$ が硫黄原子であるナフタレン化合物；

式(1)において、 $Q$ が $Q^4$ であり、 $R^2$ がC1-C6アルキル基、C1-C6はロアルキル基、C1-C6アルコキシ基又はC1-C6ハロアルコキシ基であるナフタレン化合物；

【0016】

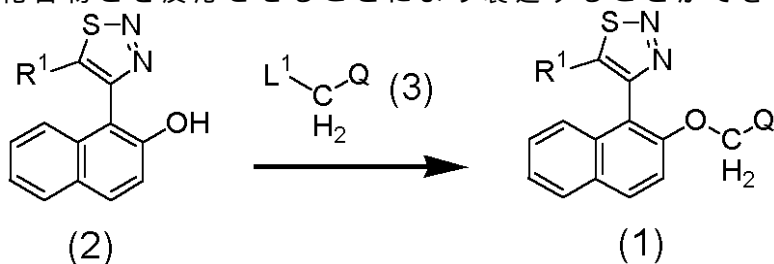
本発明化合物の製造方法について説明する。

本発明化合物は例えば下記の(製造法1)～(製造法3)に記載の方法により製造することができる。

【0017】

(製造法1)

式(1)で示される本発明化合物は、式(2)で示される化合物と式(3)で示される化合物とを反応させることにより製造することができる。



〔式中、 $L^1$ は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、 $Q$ 及び $R^1$ は前記と同じ意味を表す。〕

該反応は通常塩基の存在下、通常溶媒の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えば1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類及びこれらの混合物があげられる。

反応に用いられる塩基としては、例えば水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物及び炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩があげられる。

反応に用いられる試剤の量は、式(2)で示される化合物1モルに対して、式(3)で示される化合物が通常1～2モルの割合、塩基が通常1～10モルの割合である。

該反応の反応温度は通常0～50の範囲であり、反応時間は通常1～100時間の範囲である。

反応終了後は、例えば反応混合物を有機溶媒抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作に付すことにより、式(1)で示される化合物を単離することができる。

10

20

30

40

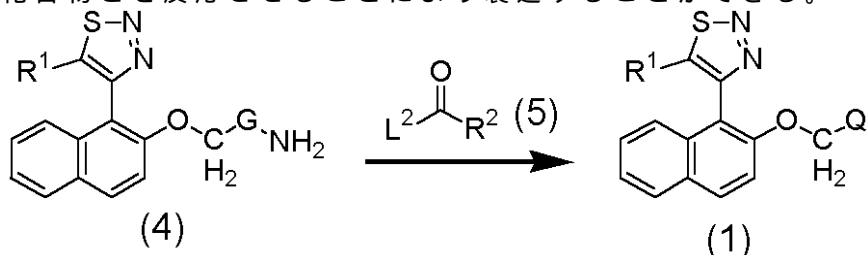
50

単離した式(1)で示される本発明化合物は、クロマトグラフィー等によりさらに精製することもできる。

【0018】

(製造法2)

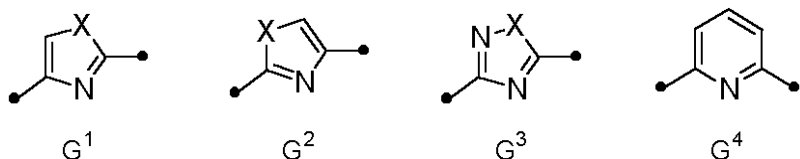
式(1)で示される本発明化合物は、式(4)で示される化合物と式(5)で示される化合物とを反応させることにより製造することができる。



10

[式中、 $L^2$ は塩素原子、臭素原子、ピラゾール-1-イル基またはイミダゾール-1-イル基を表し、

Gは下記  $G^1 \sim G^4$



20

のいずれかの基を表し、

Q、 $R^1$ 、 $R^2$  及び X は前記と同じ意味を表す。]

該反応は通常塩基の存在下、通常溶媒の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えば 1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類及びこれらの混合物があげられる。

反応に用いられる塩基としては、 $L^2$ が塩素原子または臭素原子である場合には、トリエチルアミン等の第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物があげられ、 $L^2$ がピラゾール-1-イル基またはイミダゾール-1-イル基である場合には、カリウム tert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシドがあげられる。

30

反応に用いられる試剤の量は、式(4)で示される化合物 1 モルに対して、式(5)で示される化合物が通常 1 ~ 2 モルの割合、塩基が通常 1 ~ 10 モルの割合である。

該反応の反応温度は通常 0 ~ 50 の範囲であり、反応時間は通常瞬時 ~ 10 時間の範囲である。

反応終了後は、例えば反応混合物を有機溶媒抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作に付すことにより、式(1)で示される化合物を単離することができる。

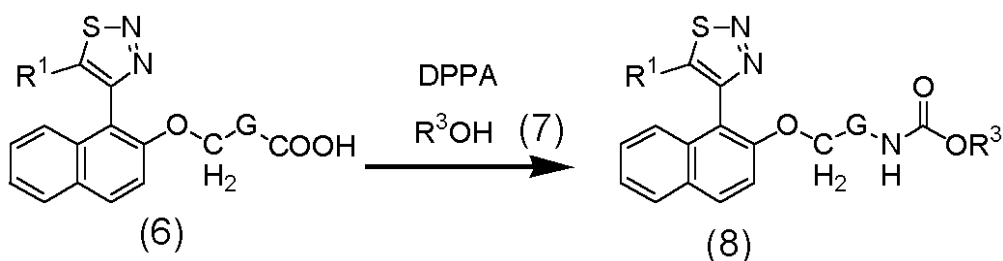
40

単離した式(1)で示される本発明化合物は、クロマトグラフィー等によりさらに精製することもできる。

【0019】

(製造例3)

式(8)で示される本発明化合物は、式(6)で示される化合物を、式(7)で示される化合物及びジフェニルホスホリルアジドの存在下で反応させることにより製造することができる。



〔式中、DPPAはジフェニルホスホリルアジドを表し、R<sup>3</sup>はC1 - C6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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基及びヘキシル基）、C2 - C6ハロアルキル基、（例えば2,2,2-トリフルオロエチル基、5-クロロペンチル基、4-フルオロイソペンチル基及び2,2-ジクロロヘキシル基）、C3 - C6アルケニル基（例えば2-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-ヘキセニル基及び5-ヘキセニル基）、C3 - C6ハロアルケニル基（例えば3,3-ジクロロ-2-プロペニル基、3,3-ジブromo-2-プロペニル基、2,3-ジクロロプロペニル基、6-フルオロ-2-ヘキセニル基及び2,2-ジクロロ-5-ヘキセニル基）、C3 - C6アルキニル基（例えば2-プロピニル基、1-メチル-2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、2-ヘキシニル基及び5-ヘキシニル基）、C2 - C6ハロアルキニル基（例えば2-クロロエチニル基及び6-クロロ-5-ヘキシニル基）またはC3 - C6シクロアルキル基（例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基）を表し、G及びR<sup>1</sup>は前記と同じ意味を表す。〕

該反応は通常塩基の存在下、溶媒の存在下または非存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えば1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類及びこれらの混合物があげられる。

反応に用いられる塩基としては、例えばトリエチルアミン等の第3級アミン類またはピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物があげられる。

反応に用いられる試剤の量は、式(6)で示される化合物1モルに対して、ジフェニルホスホリルアジドが通常1~3モルの割合、式(7)で示される化合物が通常1~100モルの割合、塩基が通常1~3モルの割合である。

該反応の反応温度は通常50~150の範囲であり、反応時間は通常1~100時間の範囲である。

反応終了後は、例えば反応混合物を濃縮し、得られた残渣を酢酸エチル等の有機溶媒で希釈し、弱酸性水（例えばクエン酸水溶液）等で洗浄し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作に付すことにより、式(8)で示される本発明化合物を単離することができる。

単離した式(8)で示される本発明化合物は、クロマトグラフィー等によりさらに精製することもできる。

#### 【0020】

次に本発明化合物の製造中間体化合物の製造法について説明する。

#### 【0021】

本発明化合物の製造中間体化合物である式(2)で示される化合物は、例えば下記の（中間体製造法1）記載の方法に従って製造することができる。

#### 【0022】

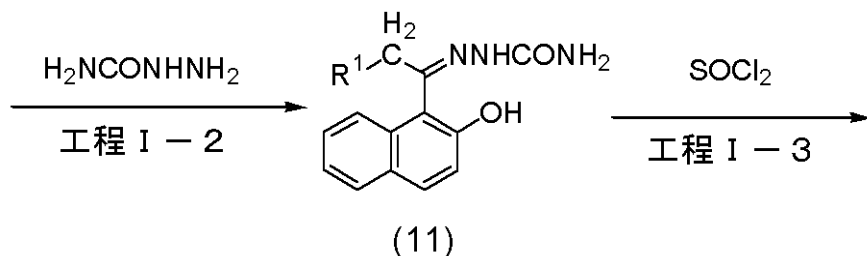
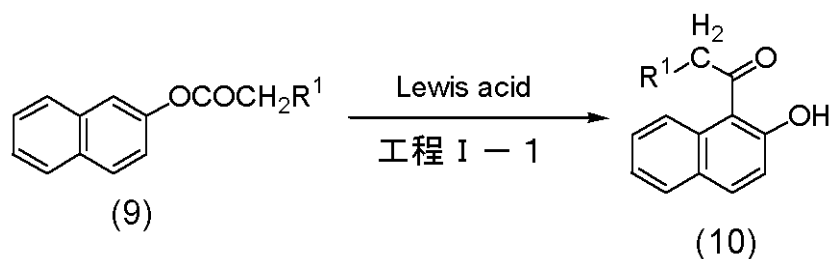
（中間体製造法1）

10

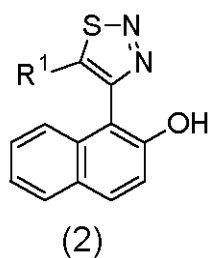
20

30

40



10



20

〔式中、R<sup>1</sup> は前記と同じ意味を表す。〕

【0023】

(工程 I - 1)

式(10)で示される化合物は、式(9)で示される化合物とルイス酸とを混合して反応させることにより製造することができる。

該反応は、通常溶媒中で行われる。

30

反応に用いられる溶媒としては、例えばクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素類、ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類及びそれらの混合物が挙げられる。

該反応にはニトロベンゼンを添加することができる。添加するニトロベンゼンの量は、式(9)で示される化合物1モルに対して0.01~20モルの割合である。

反応に用いられるルイス酸としては、例えば塩化アルミニウム及び臭化アルミニウムが挙げられる。

反応に用いられるルイス酸の量は、式(9)で示される化合物1モルに対して、通常1~5モルの割合である。

該反応の反応温度は通常50~200の範囲であり、反応時間は通常0.5~24時間の範囲である。

40

反応終了後は、例えば反応混合物を氷水に加え、濾過して得られる濾液を有機溶媒抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(10)で示される化合物を単離することができる。

単離した式(10)で示される化合物はクロマトグラフィー等によりさらに精製することもできる。

【0024】

(工程 I - 2)

式(11)で示される化合物は式(10)で示される化合物とセミカルバジドの塩とを反応させることにより製造することができる。

50

該反応は溶媒の存在下又は非存在下、通常塩基の存在下で行われる。

反応に用いられるセミカルバジドの塩としては例えばセミカルバジド塩酸塩が挙げられる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-プロパノール等のアルコール類、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、水及びこれらの混合物があげられる。

該反応に用いられる塩基としては、例えば酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデック-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン等の第3級アミン及びピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物があげられる。 10

反応に用いられる試剤の量は、式(10)で示される化合物1モルに対してセミカルバジドの塩が通常1~5モルの割合、塩基が通常1~10モルの割合である。

反応時間は通常0.5~24時間の範囲であり、反応温度は通常0~100の範囲である。

反応終了後は、例えば反応混合物を濃縮して得られる残渣を水洗し、さらに必要に応じて有機溶媒で洗浄することにより式(11)で示される化合物を単離することができる。 20

【0025】

(工程I-3)

式(2)で示される化合物は式(11)で示される化合物と塩化チオニルとを反応させることにより製造することができる。

該反応は溶媒の存在下又は非存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類及びこれらの混合物があげられる。

反応に用いられる塩化チオニルの量は、式(11)で示される化合物1モルに対して通常1~10モルの割合である。

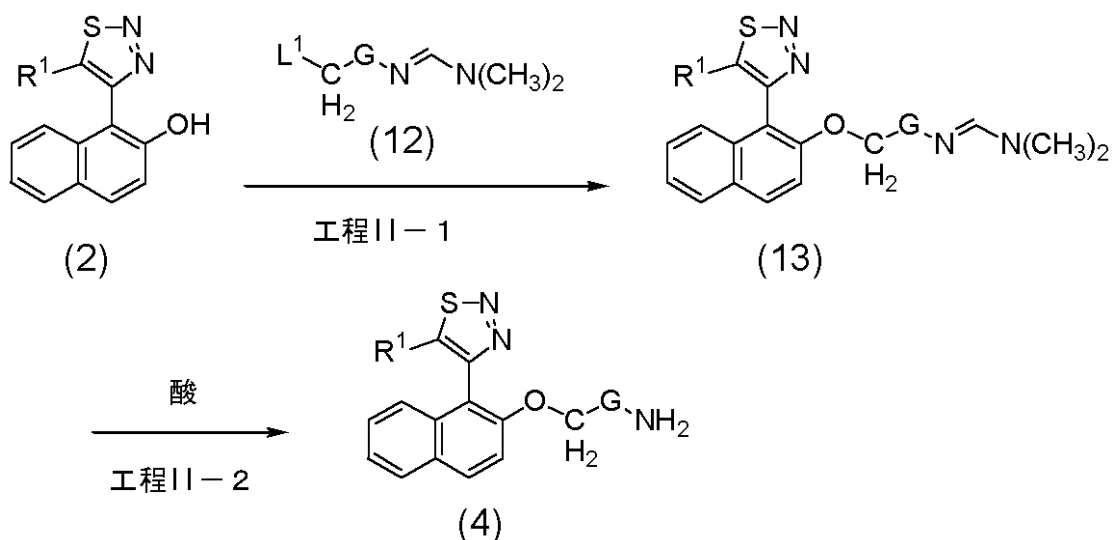
反応時間は通常0.5~24時間の範囲であり、反応温度は通常70~150の範囲 30

である。  
反応終了後は、反応混合物を有機溶媒抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(2)で示される化合物を単離することができる。単離した式(2)で示される化合物はクロマトグラフィー等によりさらに精製することもできる。

【0026】

本発明化合物の製造中間体化合物である式(4)で示される化合物は、例えば下記の(中間体製造法2)記載の方法に従って製造することができる。

(中間体製造法2)



10

〔式中、G、L<sup>1</sup>及びR<sup>1</sup>は前記と同じ意味を表す。〕

(工程II-1)

式(13)で示される化合物は、式(2)で示される化合物と式(12)で示される化合物とを、前記(製造法1)に記載の方法に準じて反応させることにより製造することが出来る。

【0027】

20

(工程II-2)

式(4)で示される化合物は、式(13)で示される化合物を酸の存在下で反応させることにより製造することができる。

該反応は通常溶媒の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、水及びこれらの混合物があげられる。

反応に用いられる酸としては、例えば塩酸、硫酸及び硝酸等のプロトン酸があげられる

30

。反応に用いられる酸の量は、式(13)で示される化合物1モルに対して、通常2~10モルの割合である。

該反応の反応温度は通常0~100の範囲であり、反応時間は通常1~30時間の範囲である。

反応終了後は、例えば反応混合物に水酸化ナトリウム等の塩基を加え、アルカリ性にした後、有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理を行うことにより、式(4)で示される化合物を単離することができる。単離した式(4)で示される化合物はクロマトグラフィー等によりさらに精製することもできる。

【0028】

40

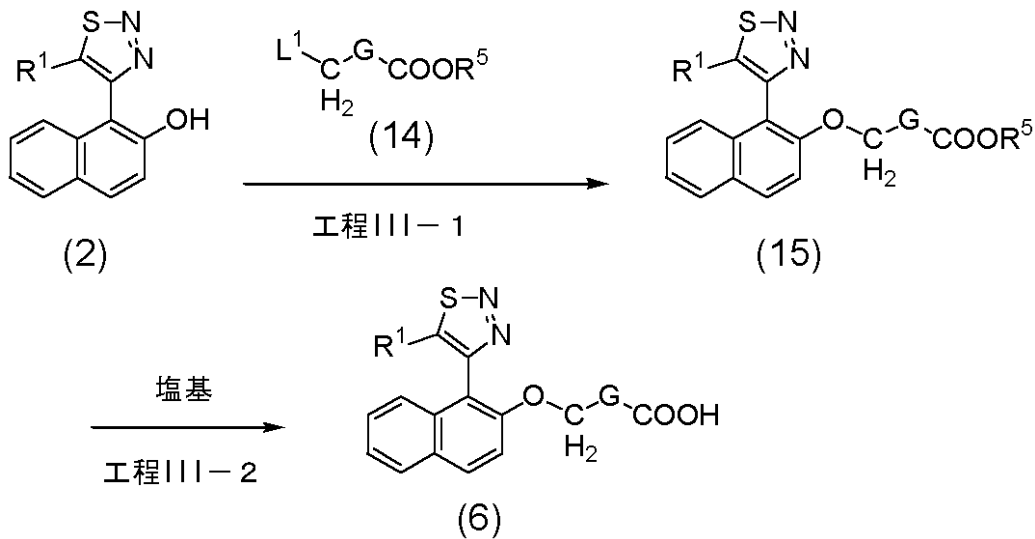
式(3)で示される化合物は、例えばJ. Heterocycl. Chem., 38, 173(2001)、J. Org. Chem., 28, 1816(1963)または特開昭62-103092に記載された方法に従って製造することが出来る。

【0029】

本発明化合物の中間体化合物である式(6)で示される化合物は、例えば下記(中間体製造法3)に従って製造することができる。

【0030】

(中間体製造法3)



10

〔式中、R<sup>5</sup>はC1-C6アルキル基（例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ヘキシル基等）を表し、G、L<sup>1</sup>及びR<sup>1</sup>は前記と同じ意味を表す。〕

【0031】

（工程III-1）

式(15)で示される化合物は、式(2)で示される化合物と式(14)で示される化合物とを、前記（製造法1）に記載の方法に従って反応させることにより製造することができる。

20

式(14)で示される化合物は、例えばOrganic Process Research & Development, 5, 37 (2001) に記載の方法準じて製造することができる。

【0032】

（工程III-2）

式(6)で示される化合物は、式(15)で示される化合物を塩基の存在下で水と反応させることにより製造することができる。

該反応は通常水の存在下、溶媒の存在下又は非存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類及びこれらの混合物があげられる。

30

反応に用いられる塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩及び炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩があげられる。

反応に用いられる塩基の量は、式(15)で示される化合物1モルに対して通常1~10モルの割合である。

40

該反応の反応温度は通常0~100の範囲であり、反応時間は通常10分間~10時間の範囲である。

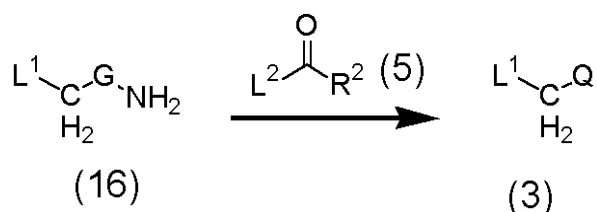
反応終了後は、例えば反応混合物に塩酸等の酸を加えて酸性にして、有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理を行うことにより、式(6)で示される化合物を単離することができる。

【0033】

（中間体製造法4）

式(3)で示される化合物はまた、式(4)で示される化合物の代わりに式(16)で示される化合物を用いて、前記（製造例2）に記載された方法に従って製造することもできる。

50



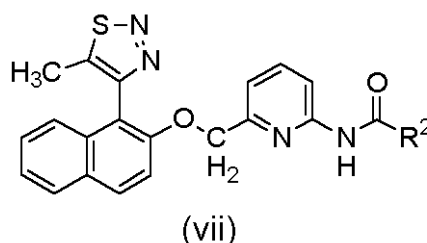
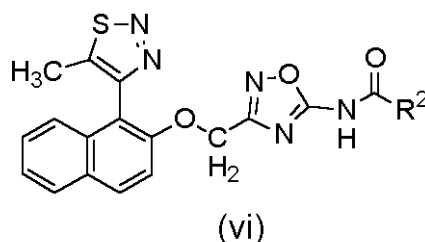
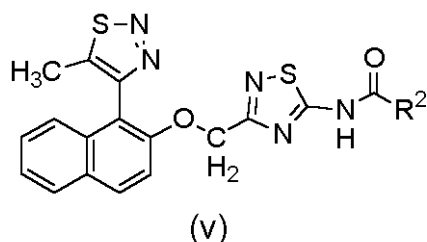
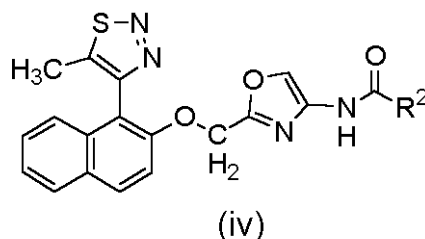
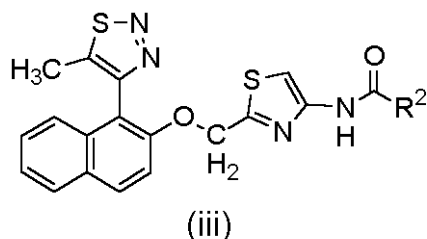
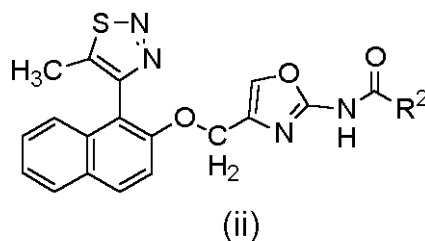
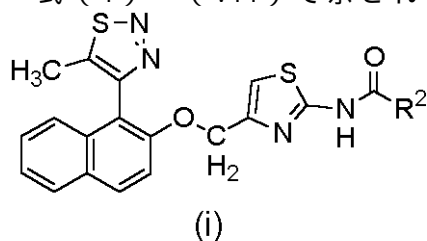
〔式中、 $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$ 、 $\text{G}$ 、 $\text{Q}$ 及び $\text{R}^2$ は前記と同じ意味を表す。〕

【0034】

本発明化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

【0035】

式(i)~(vii)で示される化合物；



なお、式(i)~(vii)において、 $\text{R}^2$ は以下のいずれかの基を表す。

水素原子、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロジフルオロメチル基、クロロフルオロメチル基、プロモジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ジクロロプロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、1,1-ジフルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、6,6,6-トリフルオロヘキシル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニ

10

20

30

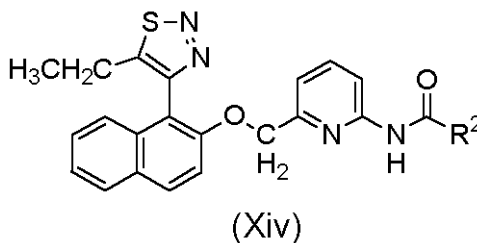
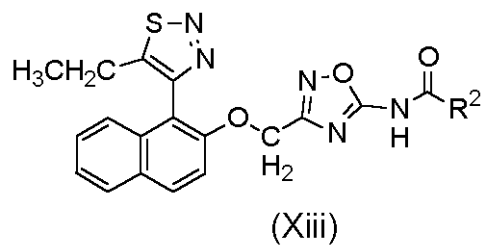
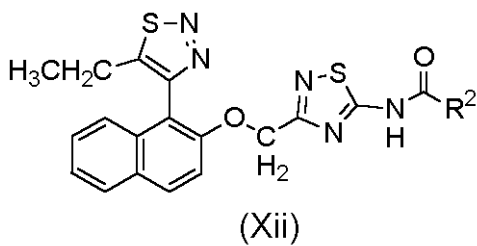
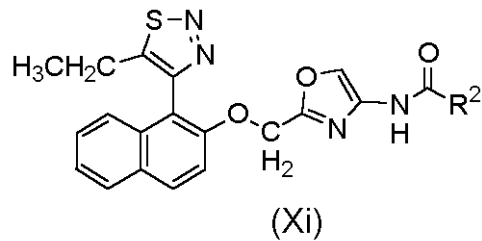
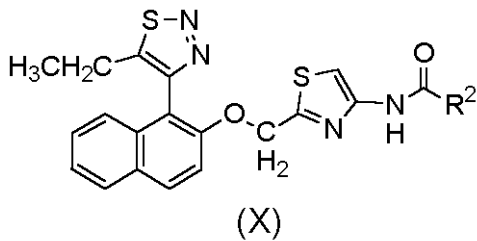
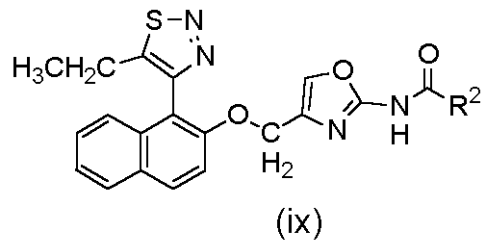
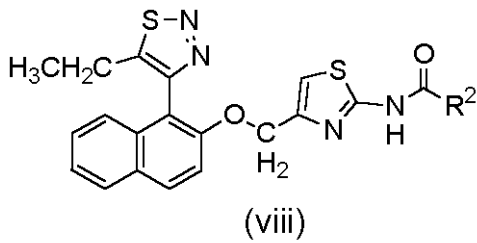
40

50

ル基、1 - ヘキセニル基、2 - ヘキセニル基、5 - ヘキセニル基、1 - クロロビニル基、2 - クロロビニル基、2, 2 - ジクロロビニル基、2, 2 - ジフルオロビニル基、1, 2 - ジクロロビニル基、3, 3 - ジクロロ - 2 - プロペニル基、3, 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、エチニル基、3 - ブチニル基、3 - ヘキシニル基、5 - ヘキシニル基、2 - クロロエチニル基、3 - クロロ - 2 - プロピニル基、3 - プロモ - 2 - プロピニル基、6 - クロロ - 5 - ヘキシニル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec - ブトキシ基、tert - ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、2, 2, 2 - トリフルオロエトキシ基、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルオキシ基、5 - クロロペンチルオキシ基、4 - フルオロイソペンチルオキシ基、2, 2 - ジクロロヘキシルオキシ基、2 - プロペニルオキシ基、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、2 - ブテニルオキシ基、3 - ブテニルオキシ基、3 - メチル - 2 - ブテニルオキシ基、2 - ヘキセニルオキシ基、5 - ヘキセニルオキシ基、3, 3 - ジクロロ - 2 - プロペニルオキシ基、3, 3 - ジフルオロ - 2 - プロペニルオキシ基、3, 3 - ジプロモ - 2 - プロペニルオキシ基、2, 3 - ジクロロプロペニルオキシ基、6 - フルオロ - 2 - ヘキセニルオキシ基、2, 2 - ジクロロ - 5 - ヘキセニルオキシ基、2 - プロピニルオキシ基、1 - メチル - 2 - プロピニルオキシ基、2 - ブチニルオキシ基、3 - ブチニルオキシ基、2 - ヘキシニルオキシ基、5 - ヘキシニルオキシ基、3 - クロロ - 2 - プロピニルオキシ基、3 - プロモ - 2 - プロピニルオキシ基、3 - ヨード - 2 - プロピニルオキシ基、6 - クロロ - 5 - ヘキシニルオキシ基、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、1 - メチルシクロペンチル基、1 - エチルシクロペンチル基、1 - プロピルシクロペンチル基、1 - メチルシクロヘキシル基、1 - エチルシクロヘキシル基、1 - プロピルシクロヘキシル基、シクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、フェニル基、2 - フルオロフェニル基、3 - フルオロフェニル基、4 - フルオロフェニル基、2 - クロロフェニル基、3 - クロロフェニル基、4 - クロロフェニル基、2, 3 - ジフルオロフェニル基、2, 4 - ジフルオロフェニル基、2, 5 - ジフルオロフェニル基、2, 6 - ジフルオロフェニル基、3, 4 - ジフルオロフェニル基、3, 5 - ジフルオロフェニル基、2, 3 - ジクロロフェニル基、2, 4 - ジクロロフェニル基、2, 5 - ジクロロフェニル基、2, 6 - ジクロロフェニル基、3, 4 - ジクロロフェニル基、2, 4, 6 - トリフルオロフェニル基、2, 4, 6 - トリクロロフェニル基、2 - メチルフェニル基、3 - メチルフェニル基、4 - メチルフェニル基、2, 3 - ジメチルフェニル基、2, 4 - ジメチルフェニル基、2, 5 - ジメチルフェニル基、2, 6 - ジメチルフェニル基、3, 5 - ジメチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、2 - トリフルオロメチルフェニル基、3 - トリフルオロメチルフェニル基、4 - トリフルオロメチルフェニル基、2 - メトキシフェニル基、3 - メトキシフェニル基、4 - メトキシフェニル基、2 - トリフルオロメトキシフェニル基、3 - トリフルオロメトキシフェニル基、4 - トリフルオロメトキシフェニル基、2 - メチルチオフェニル基、3 - メチルチオフェニル基、4 - メチルチオフェニル基、2 - シアノフェニル基、3 - シアノフェニル基、4 - シアノフェニル基、2 - ニトロフェニル基、3 - ニトロフェニル基及び4 - ニトロフェニル基。

## 【0036】

式(viii) ~ (Xiv)で示される化合物；



なお、式 (viii) ~ (Xiv) において、 $R^2$  は以下のいずれかの基を表す。

水素原子、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロジフルオロメチル基、クロロフルオロメチル基、プロモジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ジクロロプロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、6, 6, 6-トリフルオロヘキシル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-クロロビニル基、2-クロロビニル基、2, 2-ジクロロビニル基、2, 2-ジフルオロビニル基、1, 2-ジクロロビニル基、3, 3-ジクロロ-2-プロペニル基、3, 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、エチニル基、3-ブチニル基、3-ヘキシニル基、5-ヘキシニル基、2-クロロエチニル基、3-クロロ-2-プロピニル基、3-プロモ-2-プロピニル基、6-クロロ-5-ヘキシニル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、3, 3, 3-トリフルオロプロピルオキシ基、5-クロロペンチルオキシ基、4-フルオロイソペンチルオキシ基、2, 2-ジクロロヘキシルオキシ基、2-プロペニルオキシ基、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、2-ブテニルオキシ基、3-ブテニルオキシ

10

20

30

40

50

基、3 - メチル - 2 - ブテニルオキシ基、2 - ヘキセニルオキシ基、5 - ヘキセニルオキシ基、3, 3 - ジクロロ - 2 - プロベニルオキシ基、3, 3 - ジフルオロ - 2 - プロベニルオキシ基、3, 3 - ジブromo - 2 - プロベニルオキシ基、2, 3 - ジクロロプロベニルオキシ基、6 - フルオロ - 2 - ヘキセニルオキシ基、2, 2 - ジクロロ - 5 - ヘキセニルオキシ基、2 - プロピニルオキシ基、1 - メチル - 2 - プロピニルオキシ基、2 - ブチニルオキシ基、3 - ブチニルオキシ基、2 - ヘキシニルオキシ基、5 - ヘキシニルオキシ基、3 - クロロ - 2 - プロピニルオキシ基、3 - ブromo - 2 - プロピニルオキシ基、3 - ヨード - 2 - プロピニルオキシ基、6 - クロロ - 5 - ヘキシニルオキシ基、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、1 - メチルシクロペンチル基、1 - エチルシクロペンチル基、1 - プロピルシクロペンチル基、1 - メチルシクロヘキシル基、1 - エチルシクロヘキシル基、1 - プロピルシクロヘキシル基、シクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、フェニル基、2 - フルオロフェニル基、3 - フルオロフェニル基、4 - フルオロフェニル基、2 - クロロフェニル基、3 - クロロフェニル基、4 - クロロフェニル基、2, 3 - ジフルオロフェニル基、2, 4 - ジフルオロフェニル基、2, 5 - ジフルオロフェニル基、2, 6 - ジフルオロフェニル基、3, 4 - ジフルオロフェニル基、3, 5 - ジフルオロフェニル基、2, 3 - ジクロロフェニル基、2, 4 - ジクロロフェニル基、2, 5 - ジクロロフェニル基、2, 6 - ジクロロフェニル基、3, 4 - ジクロロフェニル基、2, 4, 6 - トリフルオロフェニル基、2, 4, 6 - トリクロロフェニル基、2 - メチルフェニル基、3 - メチルフェニル基、4 - メチルフェニル基、2, 3 - ジメチルフェニル基、2, 4 - ジメチルフェニル基、2, 5 - ジメチルフェニル基、2, 6 - ジメチルフェニル基、3, 5 - ジメチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、2 - トリフルオロメチルフェニル基、3 - トリフルオロメチルフェニル基、4 - トリフルオロメチルフェニル基、2 - メトキシフェニル基、3 - メトキシフェニル基、4 - メトキシフェニル基、2 - トリフルオロメトキシフェニル基、3 - トリフルオロメトキシフェニル基、4 - トリフルオロメトキシフェニル基、2 - メチルチオフェニル基、3 - メチルチオフェニル基、4 - メチルチオフェニル基、2 - シアノフェニル基、3 - シアノフェニル基、4 - シアノフェニル基、2 - ニトロフェニル基、3 - ニトロフェニル基及び4 - ニトロフェニル基。

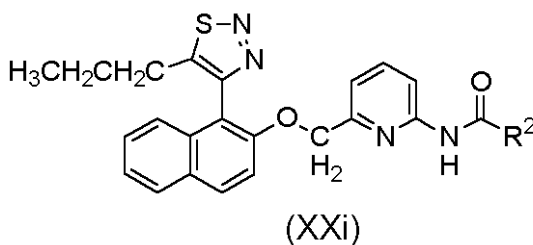
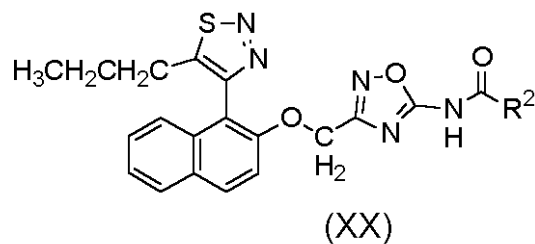
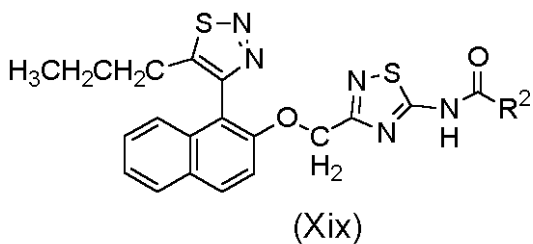
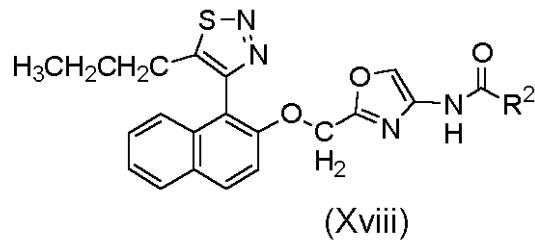
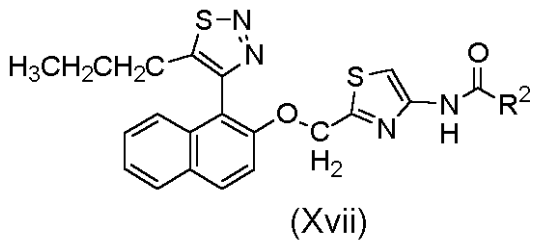
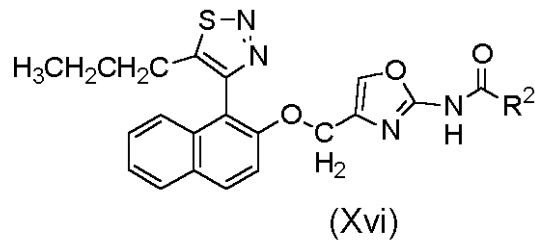
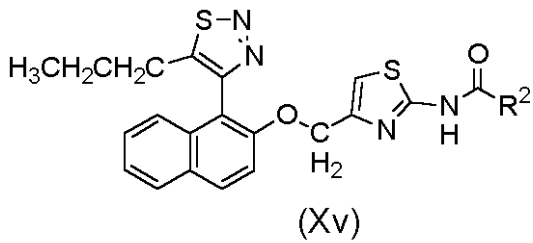
10

20

30

【0037】

式 (Xv) ~ (XXi) で示される化合物；



なお、式 (Xv) ~ (XXi) において、 $R^2$  は以下のいずれかの基を表す。

水素原子、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロジフルオロメチル基、クロロフルオロメチル基、プロモジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ジクロロプロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、6, 6, 6-トリフルオロヘキシル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-クロロビニル基、2-クロロビニル基、2, 2-ジクロロビニル基、2, 2-ジフルオロビニル基、1, 2-ジクロロビニル基、3, 3-ジクロロ-2-プロペニル基、3, 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、エチニル基、3-ブチニル基、3-ヘキシニル基、5-ヘキシニル基、2-クロロエチニル基、3-クロロ-2-プロピニル基、3-プロモ-2-プロピニル基、6-クロロ-5-ヘキシニル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、3, 3, 3-トリフルオロプロピルオキシ基、5-クロロペンチルオキシ基、4-フルオロイソペンチルオキシ基、2, 2-ジクロロヘキシルオキシ基、2-プロペニルオキシ基、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、2-ブテニルオキシ基、3-ブテニルオキシ

10

20

30

40

50

基、3 - メチル - 2 - ブテニルオキシ基、2 - ヘキセニルオキシ基、5 - ヘキセニルオキシ基、3, 3 - ジクロロ - 2 - プロベニルオキシ基、3, 3 - ジフルオロ - 2 - プロベニルオキシ基、3, 3 - ジブromo - 2 - プロベニルオキシ基、2, 3 - ジクロロプロベニルオキシ基、6 - フルオロ - 2 - ヘキセニルオキシ基、2, 2 - ジクロロ - 5 - ヘキセニルオキシ基、2 - プロピニルオキシ基、1 - メチル - 2 - プロピニルオキシ基、2 - ブチニルオキシ基、3 - ブチニルオキシ基、2 - ヘキシニルオキシ基、5 - ヘキシニルオキシ基、3 - クロロ - 2 - プロピニルオキシ基、3 - ブromo - 2 - プロピニルオキシ基、3 - ヨード - 2 - プロピニルオキシ基、6 - クロロ - 5 - ヘキシニルオキシ基、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、1 - メチルシクロペンチル基、1 - エチルシクロペンチル基、1 - プロピルシクロペンチル基、1 - メチルシクロヘキシル基、1 - エチルシクロヘキシル基、1 - プロピルシクロヘキシル基、シクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、フェニル基、2 - フルオロフェニル基、3 - フルオロフェニル基、4 - フルオロフェニル基、2 - クロロフェニル基、3 - クロロフェニル基、4 - クロロフェニル基、2, 3 - ジフルオロフェニル基、2, 4 - ジフルオロフェニル基、2, 5 - ジフルオロフェニル基、2, 6 - ジフルオロフェニル基、3, 4 - ジフルオロフェニル基、3, 5 - ジフルオロフェニル基、2, 3 - ジクロロフェニル基、2, 4 - ジクロロフェニル基、2, 5 - ジクロロフェニル基、2, 6 - ジクロロフェニル基、3, 4 - ジクロロフェニル基、2, 4, 6 - トリフルオロフェニル基、2, 4, 6 - トリクロロフェニル基、2 - メチルフェニル基、3 - メチルフェニル基、4 - メチルフェニル基、2, 3 - ジメチルフェニル基、2, 4 - ジメチルフェニル基、2, 5 - ジメチルフェニル基、2, 6 - ジメチルフェニル基、3, 5 - ジメチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、2 - トリフルオロメチルフェニル基、3 - トリフルオロメチルフェニル基、4 - トリフルオロメチルフェニル基、2 - メトキシフェニル基、3 - メトキシフェニル基、4 - メトキシフェニル基、2 - トリフルオロメトキシフェニル基、3 - トリフルオロメトキシフェニル基、4 - トリフルオロメトキシフェニル基、2 - メチルチオフェニル基、3 - メチルチオフェニル基、4 - メチルチオフェニル基、2 - シアノフェニル基、3 - シアノフェニル基、4 - シアノフェニル基、2 - ニトロフェニル基、3 - ニトロフェニル基及び4 - ニトロフェニル基。

10

20

30

40

50

【0038】

本発明化合物が防除効力を有する植物病害としては、例えば藻菌類による病害があげられ、具体的には例えば次の病害が挙げられる。

蔬菜類、ダイコンのべと病 (*Peronospora brassicae*)、ホウレンソウのべと病 (*Peronospora spinaciae*)、タバコのべと病 (*Peronospora tabacina*)、ウリ類のべと病 (*Pseudoperonospora cubensis*)、ブドウのべと病 (*Plasmopara viticola*)、リンゴ、イチゴ、ヤクヨウニンジンの疫病 (*Phytophthora cactorum*)、トマト、キュウリの灰色疫病 (*Phytophthora capsici*)、パイナップルの疫病 (*Phytophthora cinnamomi*)、ジャガイモ、トマトの疫病 (*Phytophthora infestans*)、タバコ、ソラマメ、ネギの疫病 (*Phytophthora nicotianae* var. *nicotianae*)、ホウレンソウの立枯病 (*Pythium* sp.)、キュウリ苗立枯病 (*Pythium aphanidermatum*)、コムギ褐色雪腐病 (*Pythium* sp.)、タバコ苗立枯病 (*Pythium debaryanum*)、ダイズの *Pythium* rot (*Pythium aphanidermatum*, *P. debaryanum*, *P. irregulare*, *P. myriotylum*, *P. ultimum*)。

【0039】

本発明の植物病害防除剤は本発明化合物そのものであってもよいが、通常は本発明化合物と固体担体、液体担体、界面活性剤その他の製剤用補助剤とを混合し、乳剤、水和剤、顆粒水和剤、フロアブル剤、粉剤、粒剤等に製剤化されている。これらの製剤は本発明化合物を通常0.1~90重量%含有する。

【0040】

製剤化の際に用いられる固体担体としては、例えば、カオリンクレー、アッタパルジャイトクレー、ベントナイト、モンモリロナイト、酸性白土、パイロフィライト、タルク、

珪藻土、方解石等の鉱物、トウモロコシ穂軸粉、クルミ殻粉等の天然有機物、尿素等の合成有機物、炭酸カルシウム、硫酸アンモニウム等の塩類、合成含水酸化珪素等の合成無機物等からなる微粉末あるいは粒状物等が挙げられ、液体担体としては、例えば、キシレン、アルキルベンゼン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、2-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、セロソルブ等のアルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、ダイズ油、綿実油等の植物油、石油系脂肪族炭化水素類、エステル類、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル及び水が挙げられる。

**【0041】**

界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルリン酸エステル塩、リグニンスルホン酸塩、ナフタレンスルホネートホルムアルデヒド重縮合物等の陰イオン界面活性剤及びポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルポリオキシプロピレンブロックコポリマ-、ソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤が挙げられる。

10

**【0042】**

その他の製剤用補助剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、アラビアガム、アルギン酸およびその塩、CMC(カルボキシメチルセルロース)、ゼンサンガム等の多糖類、アルミニウムマグネシウムシリケート、アルミナゾル等の無機物、PAP(酸性リン酸イソプロピル)、BHT等が挙げられる。

**【0043】**

本発明の植物病害防除剤は、例えば、植物体に処理することにより当該植物を植物病害から保護するために用いられ、また、植物を栽培する土壤に処理することにより当該土壤に生育する植物を植物病害から保護するために用いられる。

20

**【0044】**

本発明の植物病害防除剤を植物体に茎葉処理することにより用いる場合又は土壤に処理することにより用いる場合、その処理量は、防除対象植物である作物等の種類、防除対象病害の種類、防除対象病害の発生程度、製剤形態、処理時期、気象条件等によって変化させ得るが、 $10000\text{ m}^2$ あたり本発明化合物として通常 $1\sim 5000\text{ g}$ 、好ましくは $5\sim 1000\text{ g}$ の割合である。

**【0045】**

本発明の植物病害防除剤が乳剤、水和剤、顆粒水和剤、フロアブル剤等に製剤化されている場合は通常該製剤を水で希釈して散布することにより処理する。この場合、本発明化合物の濃度は通常 $0.0001\sim 3$ 重量%、好ましくは $0.0005\sim 1$ 重量%の範囲である。本発明の植物病害防除剤が粉剤、粒剤等に製剤化されている場合は通常希釈することなくそのまま処理する。

30

**【0046】**

また、本発明の植物病害防除剤は種子消毒等の処理方法で用いることもできる。その方法としては、例えば、本発明化合物の濃度が $1\sim 1000\text{ ppm}$ となるように調製した本発明の植物病害防除剤に植物の種子を浸漬する方法、植物の種子に本発明化合物の濃度が $1\sim 1000\text{ ppm}$ の本発明の植物病害防除剤を噴霧もしくは塗沫する方法及び植物の種子に粉剤に製剤化された本発明の植物病害防除剤を粉衣する方法があげられる。

40

**【0047】**

本発明の植物病害防除方法は、通常本発明の植物病害防除剤の有効量を、病害の発生が予測される植物若しくはその植物が生育する土壤に処理する、及び/又は病害の発生が確認された植物若しくはその植物が生育する土壤に処理することにより行われる。

**【0048】**

本発明の植物病害防除剤は通常、農園芸用植物病害防除剤、即ち畑地、水田、果樹園、茶園、牧草地、芝生地等の植物病害を防除するための植物病害防除剤として用いられる。

**【0049】**

本発明の植物病害防除剤は他の植物病害防除剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、除

50

草剤、植物生長調節剤及び/又は肥料と共に用いることもできる。

【0050】

かかる植物病害防除剤の有効成分としては、例えば、クロロタロニル、フルアジナム、ジクロフルアニド、ホセチル-A1、環状イミド誘導体（キャプタン、キャプタホール、フォルペット等）、ジチオカーバメート誘導体（マンネブ、マンコゼブ、チラム、ジラム、ジネブ、プロピネブ等）、無機もしくは有機の銅誘導体（塩基性硫酸銅、塩基性塩化銅、水酸化銅、オキシ銅等）、アシルアラニン誘導体（メタラキシル、フララキシル、オフレース、シプロフラン、ベナラキシル、オキサジキシル等）、ストロビルリン系化合物（クレソキシムメチル、アゾキシストロピン、トリフロキシストロピン、ピコキシストロピン、ピラクロストロピン、ジモキシストロピン等）、アニリノピリミジン誘導体（シプロジニル、ピリメタニル、メパニピリム等）、フェニルピロール誘導体（フェンピクロニル、フルジオキソニル等）、イミド誘導体（プロシミドン、イプロジオン、ピンクロゾリン等）、ベンズイミダゾール誘導体（カルベンダジム、ベノミル、チアベンダゾール、チオファネートメチル等）、アミン誘導体（フェンプロピモルフ、トリデモルフ、フェンプロピジン、スピロキサミン等）、アゾール誘導体（プロピコナゾール、トリアジメノール、プロクロラズ、ペンコナゾール、テブコナゾール、フルシラゾール、ジニコナゾール、プロムコナゾール、エポキシコナゾール、ジフェノコナゾール、シプロコナゾール、メトコナゾール、トリフルミゾール、テトラコナゾール、マイクロブタニル、フェンプロコナゾール、ヘキサコナゾール、フルキンコナゾール、トリティコナゾール、ピテルタノール、イマザリル、フルトリアホール等）、シモキサニル、ジメトモルフ、ファモキサドン、フェナミドン、イプロヴァリカルブ、ベンチアバリカルブ、シアゾファミド、ゾキサミド、エタボキサム、ニコピフェン、フェンヘキサミド、キノキシフェン、ジエトフェンカルブ及びアシベンゾラルSメチルが挙げられる。

10

20

【実施例】

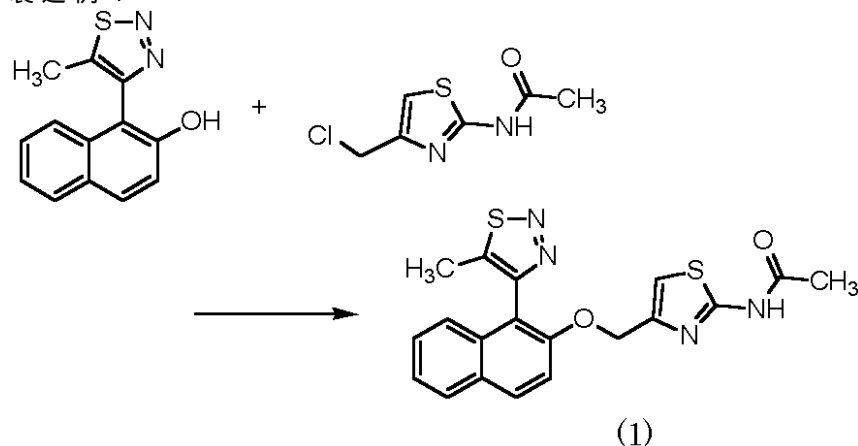
【0051】

以下、本発明を製造例、製剤例及び試験例等によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例に限定されるものではない。

まず、本発明化合物の製造例を示す。

【0052】

製造例1



30

40

N,N-ジメチルホルムアミド4mlに参考製造例1-3で製造された4-(2-ヒドロキシナフタレン-1-イル)-5-メチル-1,2,3-チアジアゾール485mg(2.00mmol)を溶解し、窒素雰囲気下、0℃で水素化ナトリウム(60%油性)80mg(2.0mmol)を加え、30分間攪拌した。ここに参考製造例4で製造された4-クロロメチル-2-アセチルアミノチアジアゾール439mg(2.30mmol)を加え、徐々に室温に戻して一晩攪拌した。その後、反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=2:1)に付し、4-{2-

50

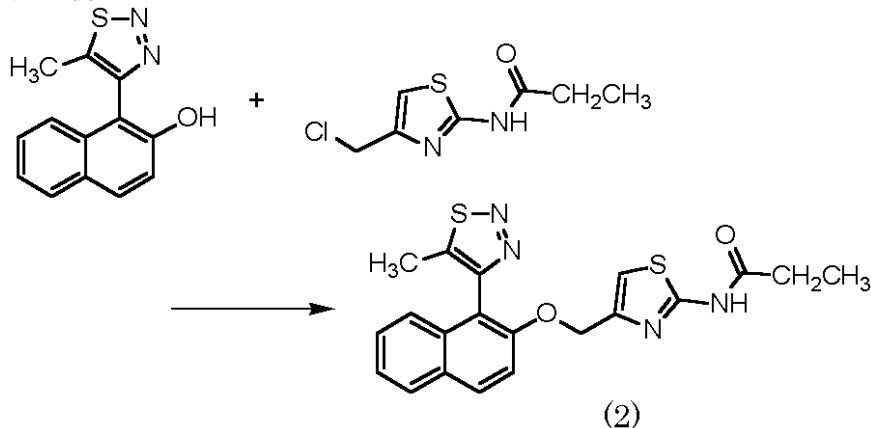
(2 - アセチルアミノチアゾール - 4 - イル)メトキシナフタレン - 1 - イル} - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール (以下、本発明化合物 (1) と記す) を 71 mg 得た。

本発明化合物 (1)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (ppm): 8.84 (1H, br) 7.98 (1H, d) 7.86 (1H, m) 7.42 (1H, d) 7.41 (2H, m) 7.29 (1H, m) 6.62 (1H, s) 5.12 (1H, d) 5.09 (1H, d) 2.41 (3H, s) 2.25 (3H, s)

【0053】

製造例 2



10

20

N, N - ジメチルホルムアミド 4 ml に 4 - (2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル) - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール 485 mg (2.00 mmol) を溶解し、窒素雰囲気下、0 で水素化ナトリウム (60% 油性) 180 mg (4.50 mmol) を加え、30 分間攪拌した。ここに参考製造例 5 で製造された 4 - クロロメチル - 2 - プロピオニルアミノチアゾール 495 mg (2.42 mmol) を加え、徐々に室温に戻して一晩攪拌した。その後、反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 2 : 1) に付し、5 - メチル - 4 - {2 - (2 - プロピオニルアミノチアゾール - 4 - イル)メトキシナフタレン - 1 - イル} - 1, 2, 3 - チアジアゾール (以下、本発明化合物 (2) と記す) を 103 mg 得た。

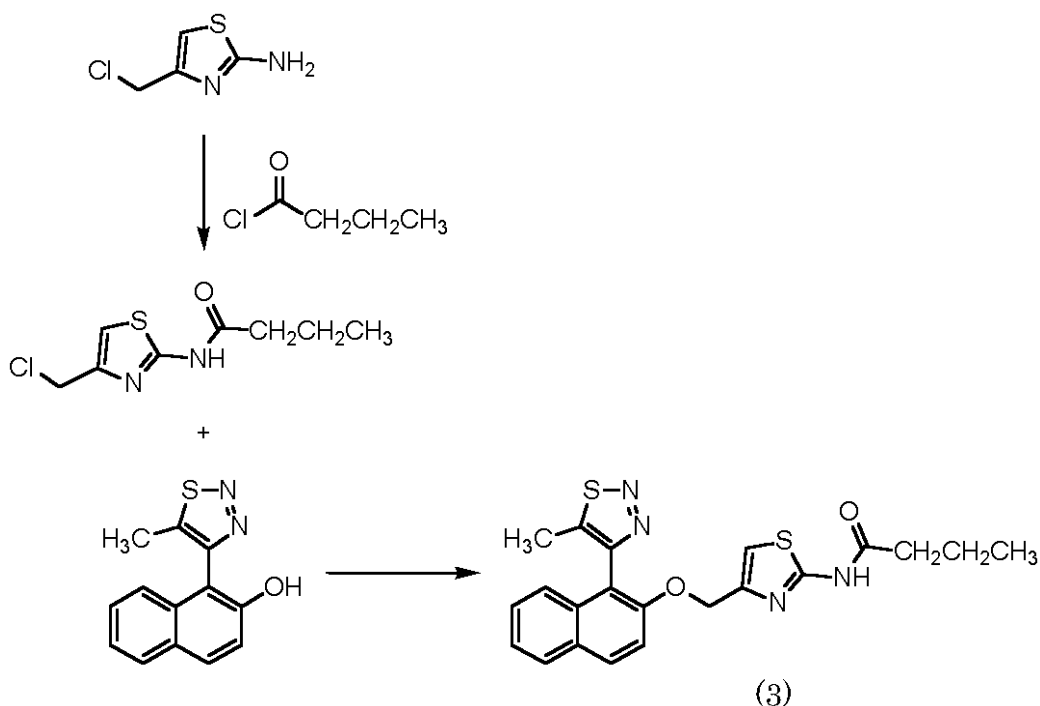
30

本発明化合物 (2)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , TMS) (ppm): 8.81 (1H, br) 7.98 (1H, d) 7.87 (1H, m) 7.43 (1H, d) 7.41 (2H, m) 7.30 (1H, m) 6.62 (1H, s) 5.12 (1H, d) 5.10 (1H, d) 2.49 (2H, q) 2.42 (3H, s) 1.27 (3H, t)

【0054】

製造例 3



2 - アミノ - 4 - クロロメチルチアゾール 1.78 g (12.0 mmol) を酢酸エチル 50 ml に溶解した溶液を 0 に冷却し、トリエチルアミン 2.44 g (24.1 mmol) 及び n - ブチリルクロライド 2.56 g (24.0 mmol) を加え、5 時間撹拌した。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 4 : 1) に付し、4 - クロロメチル - 2 - (n - ブチリルアミノ) チアゾール 246 mg を得た。

20

N, N - ジメチルホルムアミド 5 ml に 4 - (2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル) - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール 243 mg (1.00 mmol) を溶解し、窒素雰囲気下、0 で水素化ナトリウム (60% 油性) 85 mg (2.1 mmol) 及びヨウ化ナトリウム 76 mg (0.5 mmol) を加え、30 分間撹拌した。ここに上記の操作で得た 4 - クロロメチル - 2 - (n - ブチリルアミノ) チアゾール 246 mg (1.12 mmol) を加え、徐々に室温に戻して一晩撹拌した。その後、反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 2 : 1) に付し、4 - {2 - (2 - (n - ブチリルアミノ) チアゾール - 4 - イル) メトキシナフタレン - 1 - イル} - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール (以下、本発明化合物 (3) ) と記す) を 162 mg 得た。

30

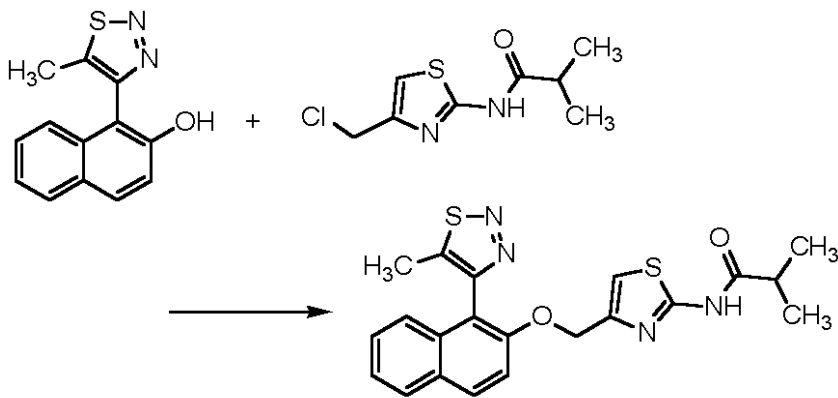
本発明化合物 (3)

<sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) (ppm) : 8.64 (1H, br) 7.98 (1H, d) 7.86 (1H, m) 7.39 - 7.44 (3H, m) 7.30 (1H, m) 6.61 (1H, s) 5.12 (1H, d) 5.09 (1H, d) 2.43 (2H, t) 2.42 (3H, s) 1.77 (2H, m) 1.02 (3H, t)

40

【0055】

製造例 4



(4)

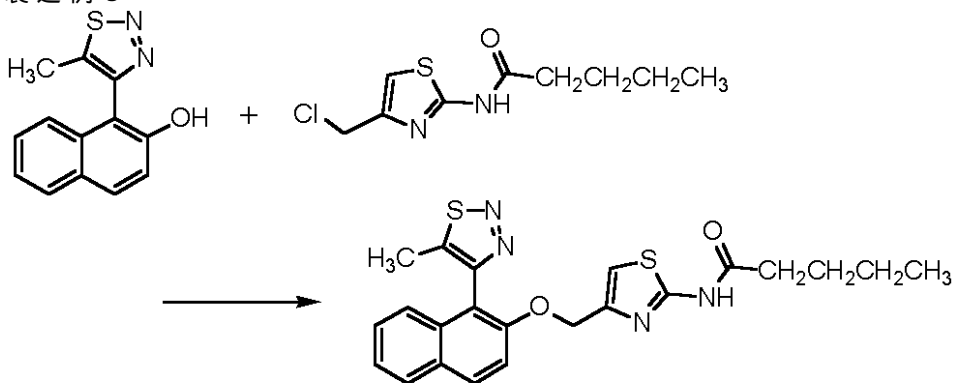
N, N - ジメチルホルムアミド 3 ml に 4 - ( 2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル ) - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール 150 mg ( 0.62 mmol ) を溶解し、窒素雰囲気下、0 で水素化ナトリウム ( 60 % 油性 ) 50 mg ( 1.2 mmol ) を加え、10 分間攪拌した。ここに参考製造例 2 で製造された 2 - イソブチリルアミノ - 4 - クロロメチルチアゾール 135 mg ( 0.62 mmol ) を加え、徐々に室温に戻して一晩攪拌した。その後、反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( ヘキサン : 酢酸エチル = 2 : 1 ) に付し、4 - { 2 - ( 2 - イソブチリルアミノチアゾール - 4 - イル ) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール ( 以下、本発明化合物 ( 4 ) と記す。 ) 96 mg を得た。

本発明化合物 ( 4 )

<sup>1</sup> H - NMR ( CDCl<sub>3</sub>, TMS ) ( ppm ) : 9.07 ( 1H, br ) 7.97 ( 1H, d ) 7.86 ( 1H, m ) 7.37 - 7.48 ( 3H, m ) 7.23 - 7.34 ( 1H, m ) 6.62 ( 1H, s ) 5.11 ( 1H, d ) 5.10 ( 1H, d ) 2.62 ( 1H, m ) 2.41 ( 3H, s ) 1.27 ( 6H, d )

【 0056 】

製造例 5



(5)

N, N - ジメチルホルムアミド 4 ml に 4 - ( 2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル ) - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール 243 mg ( 1.00 mmol ) を溶解し、窒素雰囲気下、0 で水素化ナトリウム ( 60 % 油性 ) 126 mg ( 3.15 mmol ) 及びヨウ化ナトリウム 105 mg ( 0.70 mmol ) を加え、40 分間攪拌した。ここに参考製造例 6 で製造された 4 - クロロメチル - 2 - ( n - バレリルアミノ ) チアゾール 644 mg ( 2.77 mmol ) を加え、徐々に室温に戻して一晩攪拌した。その後、反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( ヘキサン : 酢酸

10

20

30

40

50

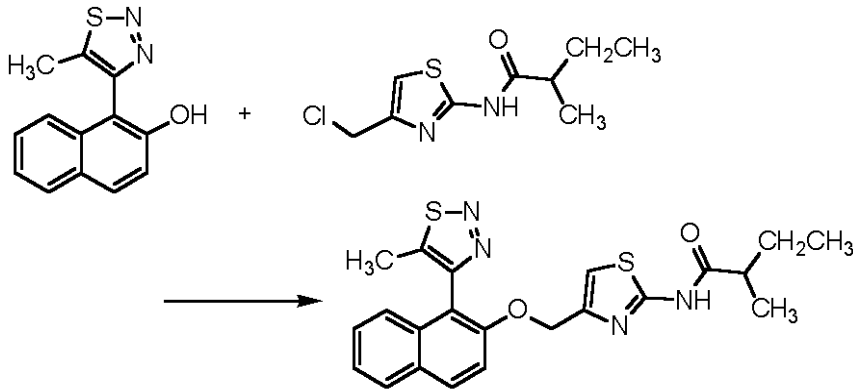
エチル = 2 : 1) に付し、5 - メチル - 4 - { 2 - ( ( 2 - n - バレリルアミノ ) チアゾール - 4 - イル ) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 1, 2, 3 - チアジアゾール ( 以下、本発明化合物 ( 5 ) と記す ) を 2 1 6 m g 得た。

本発明化合物 ( 5 )

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , TMS ) ( ppm ) : 9 . 1 0 ( 1 H, br ) 7 . 9 6 ( 1 H, d ) 7 . 8 5 ( 1 H, m ) 7 . 3 8 - 7 . 4 4 ( 3 H, m ) 7 . 3 0 ( 1 H, m ) 6 . 6 1 ( 1 H, s ) 5 . 1 1 ( 1 H, d ) 5 . 0 8 ( 1 H, d ) 2 . 4 3 ( 2 H, t ) 2 . 4 0 ( 3 H, s ) 1 . 6 9 ( 2 H, m ) 1 . 3 7 ( 2 H, m ) 0 . 9 2 ( 3 H, t )

【 0 0 5 7 】

製造例 6



(6)

N, N - ジメチルホルムアミド 4 m l に 4 - ( 2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル ) - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール 2 4 3 m g ( 1 . 0 0 m m o l ) を溶解し、窒素雰囲気下、0 で水素化ナトリウム ( 6 0 % 油性 ) 8 2 m g ( 2 . 1 m m o l ) 及びヨウ化ナトリウム 1 5 1 m g ( 1 . 0 1 m m o l ) を加え、3 0 分間攪拌した。ここに参考製造例 7 で製造された 4 - クロロメチル - 2 - ( 2 - メチルブチリルアミノ ) チアゾール 4 0 8 m g ( 1 . 7 5 m m o l ) を加え、徐々に室温に戻して 2 日間攪拌した。その後、反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( ヘキサン : 酢酸エチル = 2 : 1 ) に付し、5 - メチル - 4 - [ 2 - { ( 2 - メチルブチリル ) アミノチアゾール - 4 - イル } メトキシナフタレン - 1 - イル ] - 1, 2, 3 - チアジアゾール ( 以下、本発明化合物 ( 6 ) と記す ) を 2 7 7 m g 得た。

本発明化合物 ( 6 )

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , TMS ) ( ppm ) : 8 . 6 8 ( 1 H, br ) 7 . 9 8 ( 1 H, d ) 7 . 8 6 ( 1 H, m ) 7 . 4 1 - 7 . 4 4 ( 3 H, m ) 7 . 3 0 ( 1 H, m ) 6 . 6 2 ( 1 H, s ) 5 . 1 3 ( 1 H, d ) 5 . 1 0 ( 1 H, d ) 2 . 4 2 ( 3 H, s ) 2 . 3 8 ( 1 H, m ) 1 . 7 8 ( 1 H, m ) 1 . 5 6 ( 1 H, m ) 1 . 2 6 ( 3 H, d ) 0 . 9 6 ( 3 H, t )

【 0 0 5 8 】

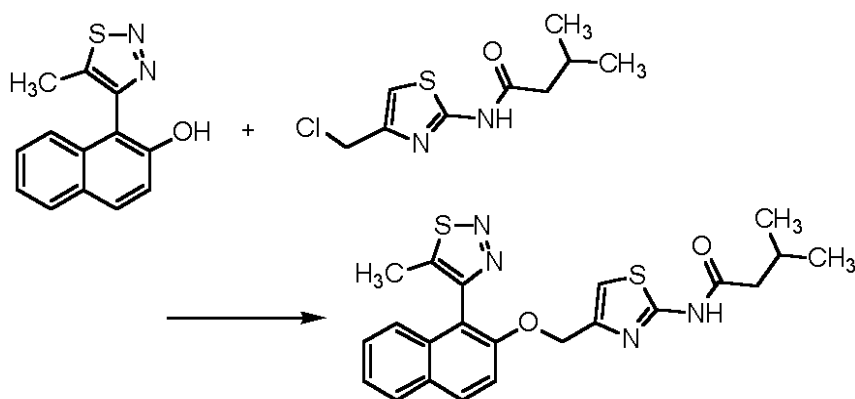
製造例 7

10

20

30

40



(7)

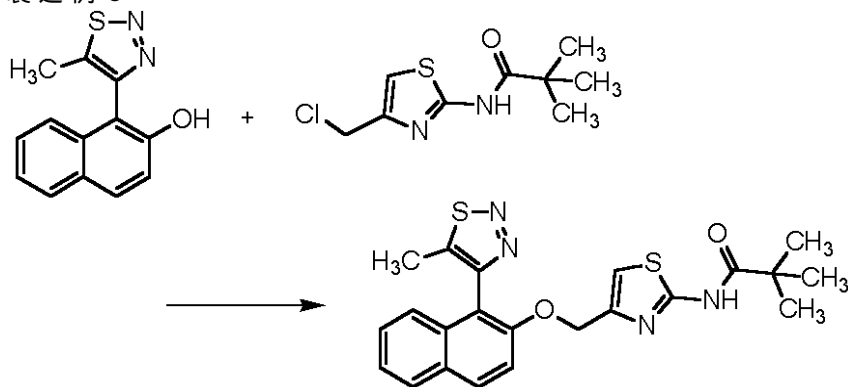
N, N - ジメチルホルムアミド 4 ml に 4 - ( 2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル ) - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール 243 mg ( 1.00 mmol ) を溶解し、窒素雰囲気下、0 で水素化ナトリウム ( 60% 油性 ) 82 mg ( 2.1 mmol ) 及びヨウ化ナトリウム 16 mg ( 0.1 mmol ) を加え、30 分間撹拌した。ここに参考製造例 8 で製造された 4 - クロロメチル - 2 - イソバレリルアミノチアゾール 468 mg ( 2.01 mmol ) を加え、徐々に室温に戻して一晩撹拌した。その後、反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( ヘキサン : 酢酸エチル = 2 : 1 ) に付し、5 - メチル - 4 - { 2 - ( 2 - イソバレリルアミノチアゾール - 4 - イル ) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 1, 2, 3 - チアジアゾール ( 以下、本発明化合物 ( 7 ) と記す ) を 200 mg 得た。

本発明化合物 ( 7 )

<sup>1</sup> H - NMR ( CDCl<sub>3</sub>, TMS ) ( ppm ) : 9.34 ( 1H, br ) 7.96 ( 1H, d ) 7.85 ( 1H, m ) 7.38 - 7.43 ( 3H, m ) 7.29 ( 1H, m ) 6.61 ( 1H, s ) 5.11 ( 1H, d ) 5.08 ( 1H, d ) 2.40 ( 3H, s ) 2.30 ( 2H, d ) 2.19 ( 1H, m ) 0.98 ( 6H, d )

【 0059 】

製造例 8



(8)

N, N - ジメチルホルムアミド 4 ml に 4 - ( 2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル ) - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール 243 mg ( 1.00 mmol ) を溶解し、窒素雰囲気下、0 で炭酸カリウム 243 mg ( 1.76 mmol ) 及びヨウ化カリウム 291 mg ( 1.75 mmol ) を加え、1 時間撹拌した。ここに参考製造例 9 で製造された 4 - クロロメチル - 2 - ( ピバロイルアミノ ) チアゾール 502 mg ( 2.16 mmol ) を加え、徐々に室温に戻して 3 日間撹拌した。その後、反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した

10

20

30

40

50

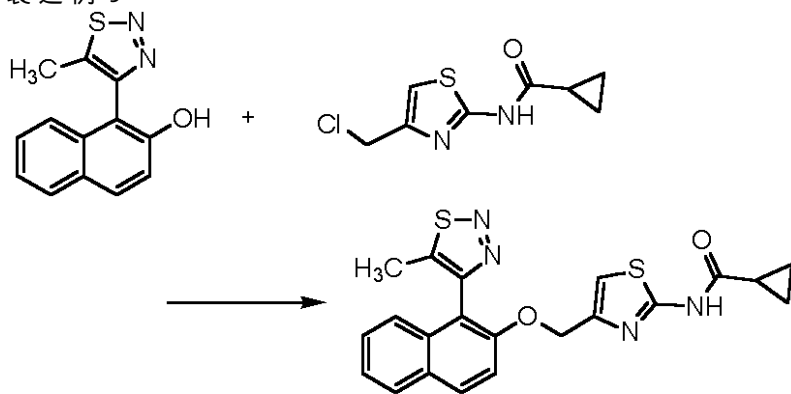
。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル = 1 : 1）に付し、4 - { 2 - ( 2 - ( ピパロイルアミノ ) チアゾール - 4 - イル ) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール（以下、本発明化合物（8）と記す）を 187 mg 得た。

本発明化合物（8）

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, TMS) (ppm): 8.90 (1H, br) 7.97 (1H, d) 7.84 - 7.88 (1H, m) 7.39 - 7.43 (3H, m) 7.30 (1H, d) 6.61 (1H, s) 5.12 (1H, d) 5.09 (1H, d) 2.41 (3H, s) 1.33 (9H, s)

【0060】

製造例 9



(9)

N, N - ジメチルホルムアミド 4 ml に 4 - ( 2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル ) - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール 243 mg ( 1.00 mmol ) を溶解し、窒素雰囲気下、0 で水素化ナトリウム ( 60 % 油性 ) 41 mg ( 1.0 mmol ) を加え、30 分間攪拌した。ここにヨウ化ナトリウム 151 mg ( 1.01 mmol ) 及び参考製造例 10 で製造された 4 - クロロメチル - 2 - ( シクロプロパンカルボニルアミノ ) チアゾール 359 mg ( 1.66 mmol ) を加え、徐々に室温に戻して 7 日間攪拌した。その後、反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル = 2 : 1）に付し、4 - { 2 - ( 2 - シクロプロパンカルボニルアミノ ) チアゾール - 4 - イル } - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール（以下、本発明化合物（9）と記す）を 130 mg 得た。

本発明化合物（9）

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, TMS) (ppm): 10.03 (1H, br) 7.96 (1H, d) 7.86 (1H, m) 7.39 - 7.42 (3H, m) 7.28 (1H, m) 6.61 (1H, s) 5.13 (1H, d) 5.09 (1H, d) 2.39 (3H, s) 1.57 (1H, m) 1.14 (2H, m) 0.91 (2H, m)

【0061】

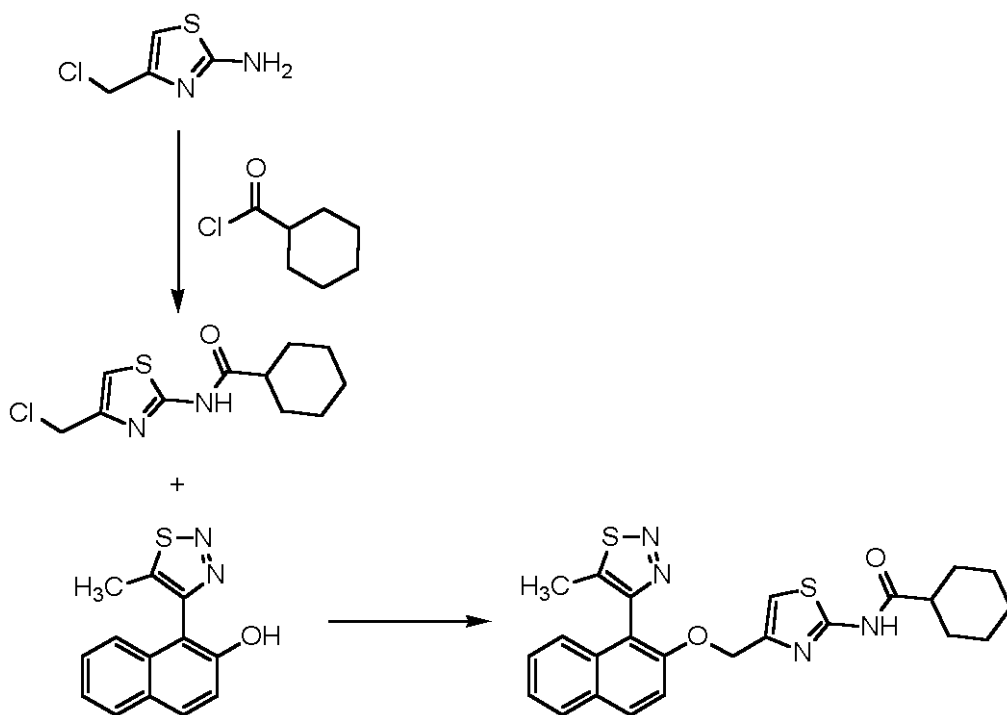
製造例 10

10

20

30

40



10

(10)

20

2 - アミノ - 4 - クロロメチルチアゾール 2.31 g (15.6 mmol) の溶解した tert - ブチルメチルエーテル溶液 60 ml を 0 に冷却し、トリエチルアミン 2.43 g (24.0 mmol) 及びシクロヘキサンカルボニルクロライド 3.52 g (24.0 mmol) を加え、1.5 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 4 : 1) に付し、4 - クロロメチル - 2 - シクロヘキサンカルボニルアミノチアゾール 616 mg を得た。

N, N - ジメチルホルムアミド 5 ml に 4 - (2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル) - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール 364 mg (1.50 mmol) を溶解し、窒素雰囲気下、0 で水素化ナトリウム (60% 油性) 136 mg (3.40 mmol) を加え、40 分間撹拌した。ここに上記の操作で得られた 4 - クロロメチル - 2 - シクロヘキサンカルボニルアミノチアゾール 506 mg (1.96 mmol) を加え、徐々に室温に戻して一晩撹拌した。その後、反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 2 : 1) に付し、4 - {2 - (2 - シクロヘキサンカルボニルアミノチアゾール - 4 - イル) メトキシナフタレン - 1 - イル} - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール (以下、本発明化合物 (10) と記す) を 419 mg 得た。

30

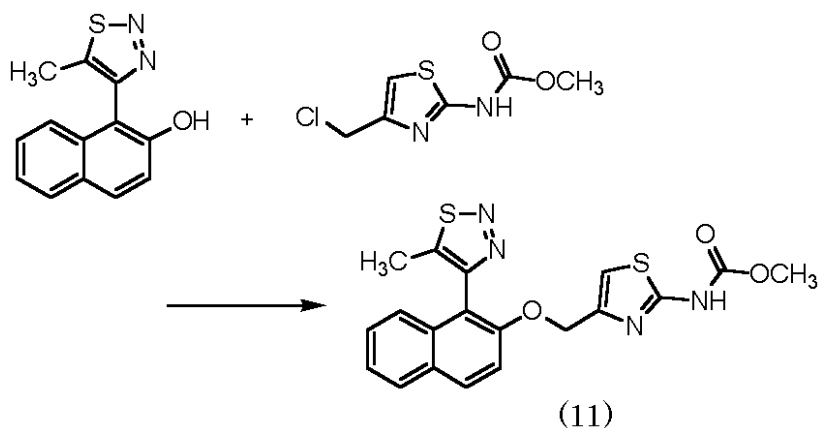
本発明化合物 (10)

40

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (ppm) : 9.17 (1H, br) 7.97 (1H, d) 7.85 (1H, m) 7.42 (1H, d) 7.39 (2H, m) 7.30 (1H, m) 6.61 (1H, s) 5.12 (1H, d) 5.08 (1H, d) 2.40 (3H, s) 2.29 - 2.38 (1H, m) 1.20 - 2.10 (10H, m)

【0062】

製造例 11



10

N, N - ジメチルホルムアミド 4 ml に 4 - { 2 - ( 2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル ) - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール } 243 mg ( 1.00 mmol ) を溶解し、窒素雰囲気下、0 で水素化ナトリウム ( 60 % 油性 ) 81 mg ( 2.0 mmol ) を加え、50 分間攪拌した。ここに参考製造例 11 で製造された 4 - クロロメチル - 2 - ( メトキシカルボニルアミノ ) チアゾール 311 mg ( 1.51 mmol ) を加え、徐々に室温に戻して一晩攪拌した。その後、反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( ヘキサン : 酢酸エチル = 2 : 1 ) に付し、4 - { 2 - ( 2 - メトキシカルボニルアミノチアゾール - 4 - イル ) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル

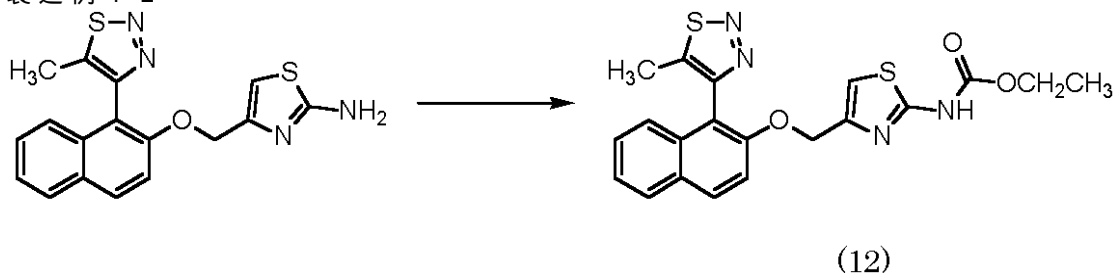
20

本発明化合物 ( 11 )

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , TMS ) ( ppm ) : 10.59 ( 1H, br ) 7.97 ( 1H, d ) 7.85 ( 1H, m ) 7.38 - 7.42 ( 3H, m ) 7.28 ( 1H, m ) 6.60 ( 1H, s ) 5.20 ( 1H, d ) 5.15 ( 1H, d ) 3.81 ( 3H, s ) 2.39 ( 3H, s )

【 0063 】

製造例 12



30

テトラヒドロフラン 4 ml に参考製造例 13 - 2 で製造された 4 - { 2 - ( 2 - アミノチアゾール - 4 - イル ) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール 126 mg ( 0.36 mmol ) を溶解し、窒素雰囲気下、0 でトリエチルアミン 65 mg ( 0.6 mmol ) 及びクロロ炭酸エチル 70 mg ( 0.6 mmol ) を加え、4 時間攪拌した。反応溶液を室温まで昇温した後、反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し、粗 4 - { 2 - ( 2 - エトキシカルボニルアミノチアゾール - 4 - イル ) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール ( 以下、本発明化合物 ( 12 ) と記す ) を 70 mg 得た。

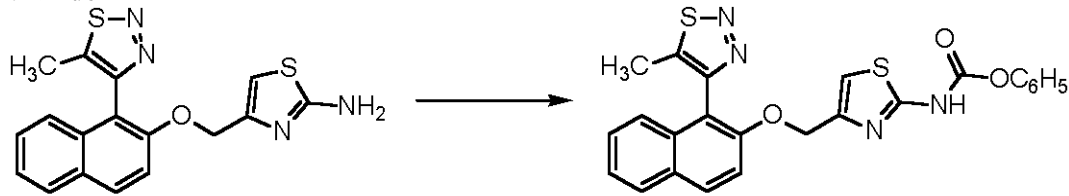
40

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , TMS ) ( ppm ) : 10.09 ( 1H, br ) 7.96 ( 1H, d ) 7.85 ( 1H, m ) 7.35 - 7.42 ( 3H, m ) 7.29 ( 1H, m ) 6.59 ( 1H, s ) 5.20 ( 1H, d ) 5.16 ( 1H, d ) 4.28 ( 2H, q ) 2.39 ( 3H, s ) 1.30 ( 3H, t )

【 0064 】

50

## 製造例 13



(13)

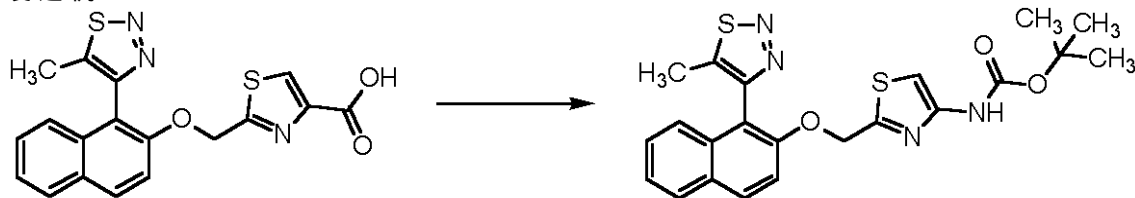
テトラヒドロフラン 8 ml に 4 - { 2 - ( 2 - アミノチアゾール - 4 - イル ) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1 , 2 , 3 - チアジアゾール 254 mg ( 0 . 72 mmol ) を溶解し、窒素雰囲気下、0 でトリエチルアミン 117 mg ( 1 . 15 mmol ) 及びクロロ炭酸フェニル 181 mg ( 1 . 15 mmol ) を加え、3 時間撹拌した。反応溶液を室温まで昇温した後、反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し、粗 5 - メチル - 4 - { 2 - ( 2 - フェノキシカルボニルアミノチアゾール - 4 - イル ) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 1 , 2 , 3 - チアジアゾール ( 以下、本発明化合物 ( 13 ) と記す ) を 75 mg 得た。

本発明化合物 ( 13 )

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  , TMS ) ( ppm ) : 11.76 ( 1H , br ) 7.82 ( 1H , m ) 7.73 ( 1H , d ) 7.36 - 7.42 ( 4H , m ) 7.25 - 7.31 ( 2H , m ) 7.15 - 7.18 ( 2H , m ) 7.10 ( 1H , d ) 6.62 ( 1H , s ) 5.25 ( 1H , d ) 5.21 ( 1H , d ) 2.34 ( 3H , s )

【 0065 】

## 製造例 14



(14)

tert - ブチルアルコール 7 ml に参考製造例 14 - 2 で製造された 4 - { 2 - ( 4 - カルボキシルチアゾール - 2 - イル ) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1 , 2 , 3 - チアジアゾール 384 mg ( 1.00 mmol ) を溶解し、窒素雰囲気下、ジフェニルホスホリルアジド 276 mg ( 1.00 mmol ) 及びトリエチルアミン 102 mg ( 1.01 mmol ) を加え、加熱還流下 12 時間撹拌した。反応混合物を室温まで放冷した後、減圧下で濃縮した。残渣にトルエンを加え、5%クエン酸水溶液、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液および飽和食塩水で順次洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( ヘキサン : 酢酸エチル = 2 : 1 ~ 1 : 1 ) に付し、4 - { 2 - ( 4 - tert - ブトキシカルボニルアミノチアゾール - 2 - イル ) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1 , 2 , 3 - チアジアゾール ( 以下、本発明化合物 ( 14 ) と記す ) を 93 mg 得た。

本発明化合物 ( 14 )

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  , TMS ) ( ppm ) : 8.02 ( 1H , m ) 7.89 ( 1H , m ) 7.37 - 7.46 ( 3H , m ) 7.32 ( 1H , m ) 7.17 ( 1H , m ) 5.36 ( 1H , d ) 5.22 ( 1H , d ) 2.35 ( 3H , s ) 1.52 ( 9H , s )

【 0066 】

## 製造例 15

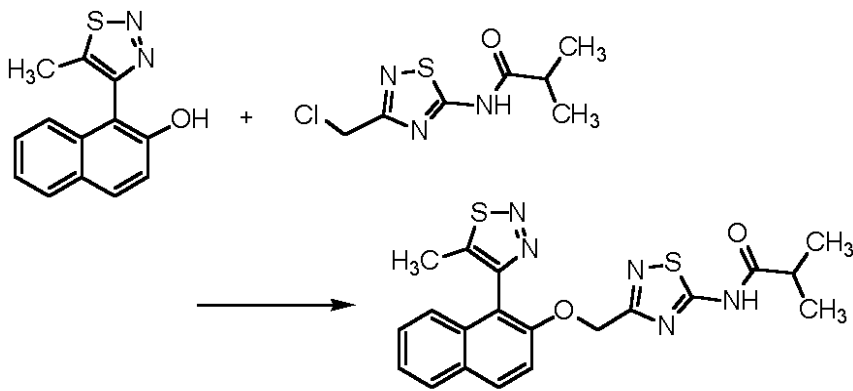
10

20

30

40

50



(15)

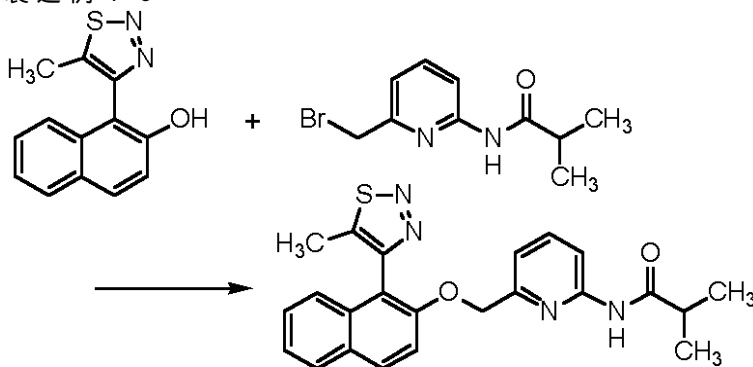
N, N - ジメチルホルムアミド 4 ml に 4 - ( 2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル ) - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール 243 mg ( 1.00 mmol ) を溶解し、窒素雰囲気下、0 で水素化ナトリウム ( 60 % 油性 ) 75 mg ( 1.9 mmol ) 及びヨウ化ナトリウム 76 mg ( 0.5 mmol ) を加え、35 分間撹拌した。ここに参考製造例 12 で製造された 5 - イソブチリルアミノ - 3 - クロロメチル - 1, 2, 4 - チアジアゾール 353 mg ( 1.61 mmol ) を加え、徐々に室温に戻して一晩撹拌した。その後、反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( ヘキサン : 酢酸エチル = 1 : 1 ) に付し、4 - { 2 - ( 5 - イソブチリルアミノ - 1, 2, 4 - チアジアゾール - 3 - イル ) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール ( 以下、本発明化合物 ( 15 ) と記す ) を 110 mg 得た。

本発明化合物 ( 15 )

<sup>1</sup> H - NMR ( CDCl<sub>3</sub>, TMS ) ( ppm ) : 9.61 ( 1H, br ) 7.94 ( 1H, d ) 7.85 ( 1H, m ) 7.43 ( 1H, d ) 7.39 ( 2H, m ) 7.30 ( 1H, m ) 5.21 ( 2H, s ) 2.72 ( 1H, m ) 2.45 ( 3H, s ) 1.28 ( 6H, d )

【 0067 】

製造例 16



(16)

テトラヒドロフラン 3 ml に 4 - ( 2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル ) - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール 131 mg ( 0.54 mmol ) を溶解し、窒素雰囲気下、0 で水素化ナトリウム ( 60 % 油性 ) 22 mg ( 0.6 mmol ) を加え、30 分間撹拌した。ここに参考製造例 15 - 4 で製造された 6 - ブロモメチル - 2 - イソブチリルアミノピリジン 130 mg ( 0.51 mmol ) を加え、室温に戻して 5 日間撹拌した。その後、反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( ヘキサン : 酢酸エチル = 3 : 1 ) に付し、4 - { 2 - ( 2 - イソブチリルアミノピリジン - 6

10

20

30

40

50

-イル)メトキシナフタレン-1-イル}-5-メチル-1,2,3-チアジアゾール(以下、本発明化合物(16)と記す)を135mg得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (ppm): 8.09 (1H, d) 7.97 (1H, d) 7.87 (1H, m) 7.83 (1H, br) 7.61 (1H, t) 7.40 - 7.43 (2H, m) 7.37 (1H, d) 7.30 (1H, m) 6.83 (1H, d) 5.14 (2H, s) 2.56 (1H, m) 2.43 (3H, s) 1.27 (3H, d)

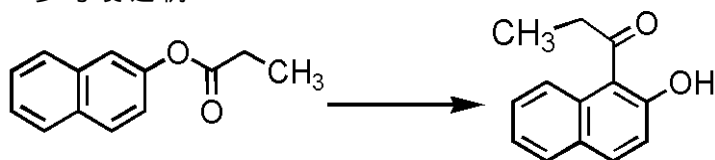
【0068】

次に、本発明化合物の製造中間体の製造について参考製造例を示す。

【0069】

参考製造例1

参考製造例1-1



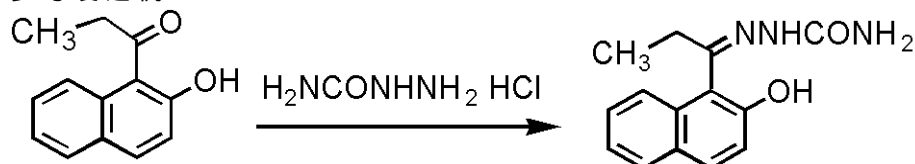
クロロベンゼン170mlにプロピオン酸2-ナフチル20.0g(99.9mmol)を溶解し、ニトロベンゼン2.30g(18.7mmol)を加え、100に加熱し、ここに塩化アルミニウム15.5g(116mmol)を15分かけて加えた。これを加熱還流下2時間撹拌した。その後、反応混合物を室温まで冷却した後、氷水に注ぎ、セライトを通して濾過した。得られた濾液を酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=90:8)に付し、1-プロピオニル-2-ナフトール15.0gを得た。

1-プロピオニル-2-ナフトール

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (ppm): 13.15 (1H, s)、8.06 (1H, d)、7.87 (1H, d)、7.78 (1H, dd)、7.55 (1H, d d d)、7.38 (1H, d d d)、7.14 (1H, d)、3.20 (2H, q)、1.32 (3H, t)

【0070】

参考製造例1-2



エタノール150mlに1-プロピオニル-2-ナフトール30.0g(150mmol)を溶解し、ここにセミカルバジド塩酸塩33.5g(300mmol)及びトリエチルアミン42.0ml(300mmol)を加え、加熱還流下3時間撹拌した。その後、反応混合物を室温まで冷却し、濃縮した。残渣をtert-ブチルメチルエーテル、水で順次洗浄し、減圧乾燥し、1-(2-ヒドロキシナフタレン-1-イル)-1-プロパノンセミカルバゾン32gを得た。

1-(2-ヒドロキシナフタレン-1-イル)-1-プロパノンセミカルバゾン

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (ppm): 10.07, 9.74 (合わせて1H)、7.15 - 7.90 (6H, m)、6.31, 6.11 (合わせて2H)、2.69, 2.55 (合わせて2H)、1.07, 0.82 (合わせて3H)

【0071】

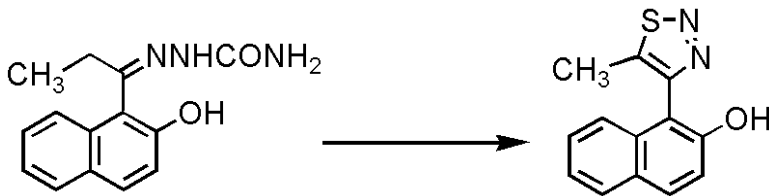
参考製造例1-3

10

20

30

40



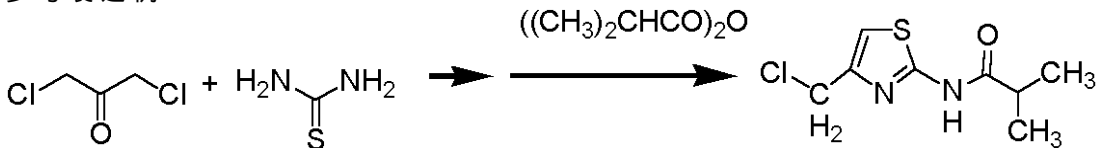
トルエン 300 ml に 1 - ( 2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル ) - 1 - プロパノン  
 セミカルバゾン 27.7 g ( 108 mmol ) を加え、ここに 100 で塩化チオニル 6  
 4.1 g ( 539 mmol ) を 20 分かけて加え、さらに加熱還流下 7 時間攪拌した。そ  
 の後、反応混合物を室温に戻してから濃縮し、残渣にテトラヒドロフランを加え、セライト  
 を通して濾過した。濾液を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー  
 (ヘキサン：酢酸エチル = 4 : 1) に付し、4 - ( 2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イ  
 ル ) - 5 - メチル - 1,2,3 - チアジアゾール 6.07 g を得た。

4 - ( 2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル ) - 5 - メチル - 1,2,3 - チアジアゾ  
 ール

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , TMS ) ( ppm ) : 7.88 ( 1 H, d ) 7.85 ( 1 H, d )  
 7.35 - 7.47 ( 2 H, m ) 7.20 - 7.32 ( 2 H, m ) 6.52 ( 1 H, br ) 2.43 ( 3 H, s )

【 0072 】

参考製造例 2



1,3 - ジクロロアセトン 30.0 g ( 224 mmol ) をアセトン 100 ml に溶解  
 した溶液に、チオ尿素 17.1 g ( 224 mmol ) をアセトン 500 ml に溶解した溶  
 液を 6 時間かけて加え、室温で一晩攪拌した。その後、反応混合物をそのまま濃縮した。  
 残渣に tert - ブチルメチルエーテル 300 ml と炭酸水素ナトリウム水溶液とを加え  
 て分液した。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た後、濾過し  
 た。得られた濾液に無水イソ酪酸 40 ml を加え、加熱還流下 14 時間攪拌した。室温付  
 近まで放冷した反応混合物をそのまま濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフ  
 ィー (ヘキサン：酢酸エチル = 4 : 1) に付し、2 - イソブチリルアミノ - 4 - クロロメ  
 チルチアゾール 30.5 g を得た。

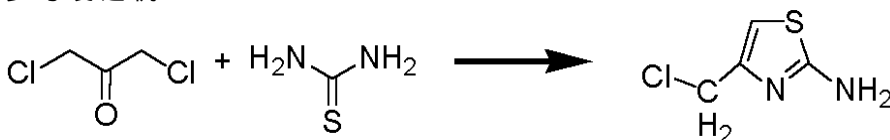
2 - イソブチリルアミノ - 4 - クロロメチルチアゾール

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , TMS ) ( ppm ) : 9.84 ( 1 H, br ) 6.92 ( 1 H, s )  
 4.56 ( 2 H, s ) 2.66 ( 1 H, m ) 1.28 ( 6 H, d ) .

【 0073 】

参考製造例 3

参考製造例 3 - 1



1,3 - ジクロロアセトン 30.0 g ( 224 mmol ) をアセトン 100 ml に溶解  
 した溶液に、チオ尿素 17.1 g ( 224 mmol ) をアセトン 500 ml に溶解した溶  
 液を加え、室温で一晩攪拌した。その後、反応混合物をそのまま濃縮した。残渣に tert  
 - ブチルメチルエーテル 300 ml と炭酸水素ナトリウム水溶液とを加えて分液して、  
 有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した後、濾過した。得られた濾液を  
 濃縮し、2 - アミノ - 4 - クロロメチルチアゾール 2.00 g を得た。

2 - アミノ - 4 - クロロメチルチアゾール

10

20

30

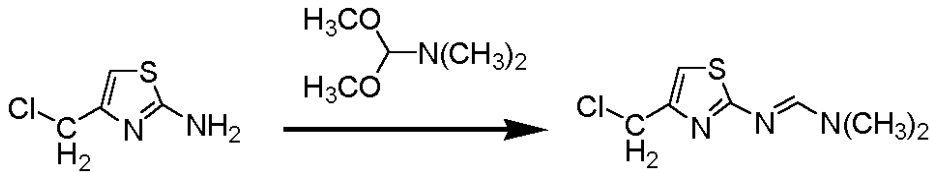
40

50

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (ppm): 6.50 (1H, s) 5.15 (2H, br) 4.45 (2H, s)

【0074】

参考製造例 3 - 2



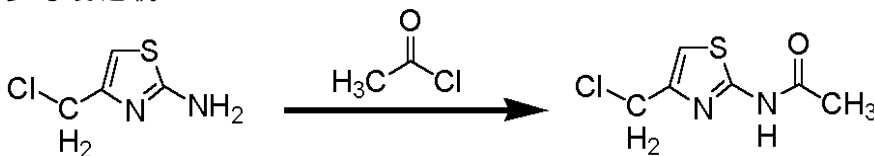
tert-ブチルメチルエーテル 500 ml に 2-アミノ-4-クロロメチルチアゾール 29.0 g (219 mmol) を混合し、この混合液に N,N-ジメチルホルムアミド 30.0 ml (226 mmol) を加え、室温で 2 時間攪拌した。反応混合物を水、飽和食塩水で順次洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル = 1:1) に付し、4-クロロメチル-2-(ジメチルアミノメチレン)アミノチアゾール 12.6 g を得た。

4-クロロメチル-2-(ジメチルアミノメチレン)アミノチアゾール

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (ppm): 8.22 (1H, s) 6.76 (1H, s) 4.54 (2H, s) 3.10 (3H, s) 3.07 (3H, s)

【0075】

参考製造例 4



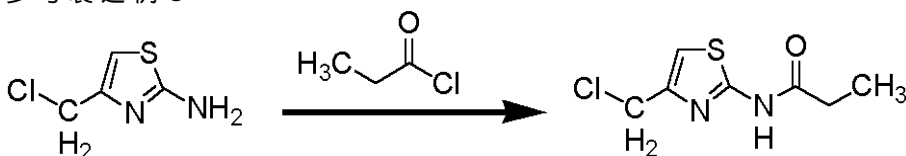
2-アミノ-4-クロロメチルチアゾール 2.32 g (15.6 mmol) をトルエン 60 ml に溶解した溶液を 0 に冷却し、ここにトリエチルアミン 1.70 g (16.8 mmol) 及びアセチルクロライド 1.32 g (16.8 mmol) を加え、0 で 1.5 時間攪拌した。反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。残渣を濾過し、2-アセチルアミノ-4-クロロメチルチアゾール 608 mg を得た。

2-アセチルアミノ-4-クロロメチルチアゾール

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (ppm): 9.00 (1H, br) 6.93 (1H, s) 4.57 (2H, s) 2.26 (3H, s)

【0076】

参考製造例 5



2-アミノ-4-クロロメチルチアゾール 2.32 g (15.6 mmol) を tert-ブチルメチルエーテル 60 ml に溶解した溶液に、室温でトリエチルアミン 3.66 g (36.2 mmol) 及びプロピオニルクロライド 3.33 g (36.0 mmol) を加え、室温で 4 時間攪拌した。反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル = 4:1) に付し、4-クロロメチル-2-プロピオニルアミノチアゾール 608 mg を得た。

4-クロロメチル-2-プロピオニルアミノチアゾール

10

20

30

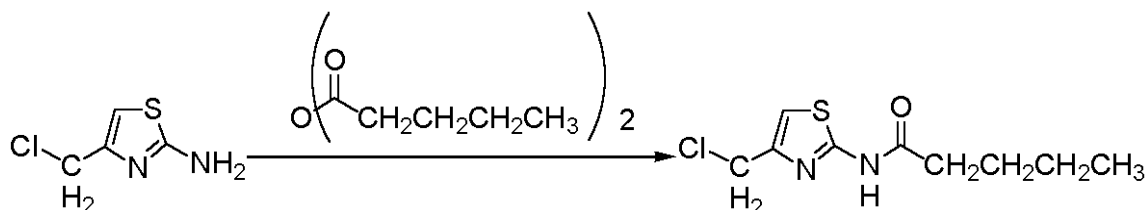
40

50

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (ppm): 8.79 (1H, br) 6.92 (1H, s) 4.57 (2H, s) 2.49 (2H, q) 1.28 (3H, t)

【0077】

参考製造例 6



10

2-アミノ-4-クロロメチルチアゾール 1.43 g (9.60 mmol) をテトラヒドロフラン 40 ml に溶解した溶液に、バレリル酸無水物 3.58 g (19.2 mmol) を加え、加熱還流下 9 時間撹拌した。反応混合物を室温付近まで放冷した後、減圧下で濃縮した。残渣に酢酸エチルを加え、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をヘキサンで洗浄し、4-クロロメチル-2-(n-バレリルアミノ)チアゾール 1.30 g を得た。

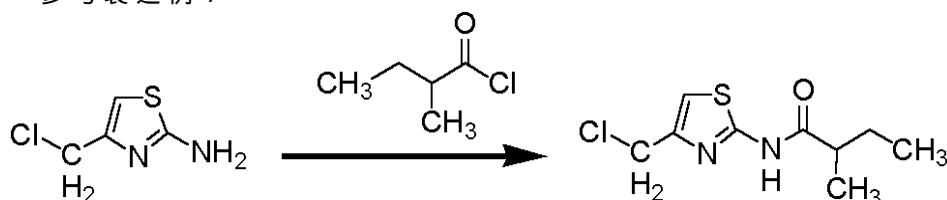
4-クロロメチル-2-(n-バレリルアミノ)チアゾール

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (ppm): 8.86 (1H, br) 6.91 (1H, s) 4.57 (2H, s) 2.45 (2H, t) 1.72 (2H, m) 1.40 (2H, m) 0.95 (3H, t)

20

【0078】

参考製造例 7



2-アミノ-4-クロロメチルチアゾール 1.78 g (12.0 mmol) を酢酸エチル 50 ml に溶解した溶液を 0 に冷却し、トリエチルアミン 3.04 g (30.0 mmol) 及び 2-メチルブチリルクロライド 3.62 g (30.0 mmol) を加え、7.5 時間撹拌した。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 4:1) に付し、4-クロロメチル-2-(2-メチルブチリルアミノ)チアゾール 403 mg を得た。

30

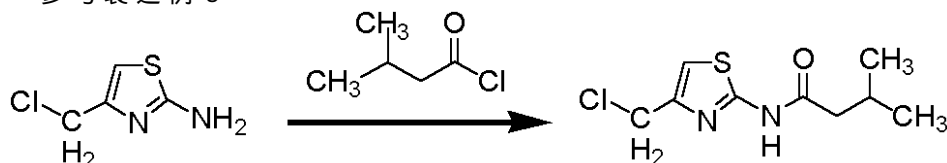
4-クロロメチル-2-(2-メチルブチリルアミノ)チアゾール

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (ppm): 9.38 (1H, br) 6.91 (1H, s) 4.57 (2H, s) 2.42 (1H, m) 1.78 (1H, m) 1.57 (1H, m) 1.26 (3H, d) 0.95 (3H, t)

40

【0079】

参考製造例 8



2-アミノ-4-クロロメチルチアゾール 1.43 g (9.60 mmol) を tert-ブチルメチルエーテル 40 ml に溶解した溶液を 0 に冷却し、トリエチルアミン 972 mg (9.61 mmol) 及びイソバレリルクロライド 1.16 g (9.61 mmol)

50

)を加え、4.5時間撈拌した。反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=4:1)に付し、4-クロロメチル-2-イソバレリルアミノチアゾール325mgを得た。

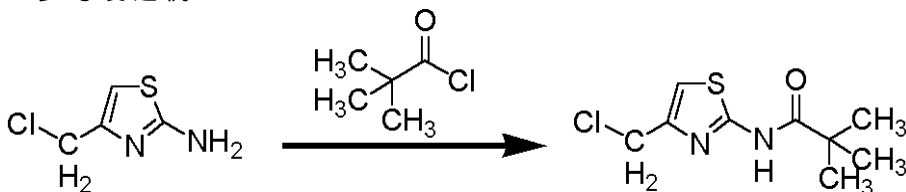
4-クロロメチル-2-イソバレリルアミノチアゾール

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, TMS) (ppm): 8.76 (1H, br) 6.91 (1H, s) 4.57 (2H, s) 2.31 (2H, d) 2.22 (1H, m) 1.02 (6H, d)

【0080】

参考製造例9

10



2-アミノ-4-クロロメチルチアゾール2.97g(20.0mmol)の溶解したトルエン溶液200mlに、トリエチルアミン8.10g(80.0mmol)及びピバロイルクロライド9.64g(80.0mmol)を加え、室温で一晩撈拌した。反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣を濾過し、4-クロロメチル-2-(ピバロイルアミノ)チアゾール2.43gを得た。

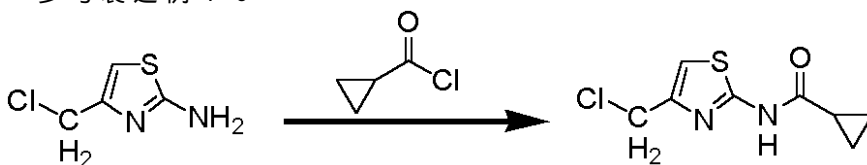
20

4-クロロメチル-2-(ピバロイルアミノ)チアゾール

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, TMS) (ppm): 8.91 (1H, br) 6.92 (1H, s) 4.58 (2H, s) 1.33 (9H, s)

【0081】

参考製造例10



30

2-アミノ-4-クロロメチルチアゾール1.78g(12.0mmol)の溶解した酢酸エチル溶液50mlを0°Cに冷却し、トリエチルアミン3.66g(36.2mmol)及びシクロプロパンカルボニルクロライド3.78g(36.2mmol)を加え、2日間撈拌した。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=4:1)に付し、4-クロロメチル-2-(シクロプロパンカルボニルアミノ)チアゾール696mgを得た。

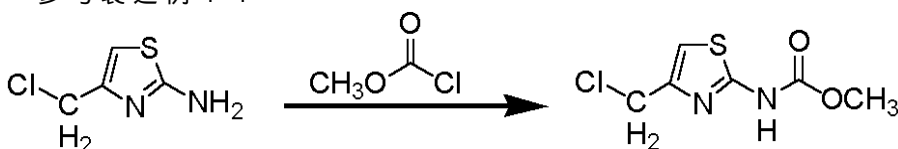
40

4-クロロメチル-2-(シクロプロパンカルボニルアミノ)チアゾール

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, TMS) (ppm): 9.12 (1H, br) 6.90 (1H, s) 4.57 (2H, s) 1.58 (1H, m) 1.19 (2H, m) 0.99 (2H, m)

【0082】

参考製造例11



50

2 - アミノ - 4 - クロロメチルチアゾール 3.57 g (24.0 mmol) をトルエン 30 ml に溶解した溶液に、トリエチルアミン 2.43 g (24.0 mmol) 及びクロロ炭酸メチル 2.27 g (24.0 mmol) を加え、4.5 時間攪拌した。反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル = 4 : 1）に付し、4 - クロロメチル - 2 - (メトキシカルボニルアミノ)チアゾール 325 mg を得た。

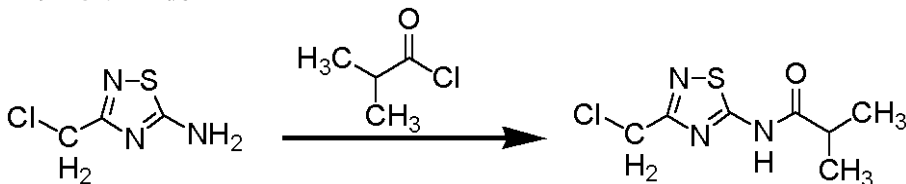
4 - クロロメチル - 2 - (メトキシカルボニルアミノ)チアゾール

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , TMS) (ppm): 11.87 (1H, br) 7.23 (1H, s) 4.68 (2H, s) 3.74 (3H, s)

10

【0083】

参考製造例 12



テトラヒドロフラン 20 ml に 5 - アミノ - 3 - クロロメチル - 1,2,4 - チアジアゾール 1.50 g (0.01 mol) を溶解し、0 に冷却した。ここにトリエチルアミン 2.03 g (0.02 mol) 及びイソブチリルクロライド 2.14 g (0.02 mol) を加え、一晩攪拌した。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル = 4 : 1）に付し、5 - イソブチリルアミノ - 3 - クロロメチル - 1,2,4 - チアジアゾール 368 mg を得た。

20

5 - イソブチリルアミノ - 3 - クロロメチル - 1,2,4 - チアジアゾール

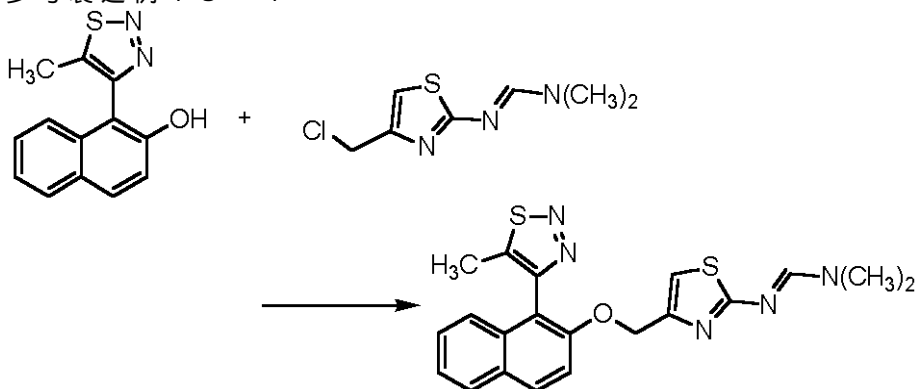
$^1\text{H-NMR}$  (CDCl $_3$ , TMS) (ppm): 9.49 (1H, br) 4.65 (2H, s) 2.75 (1H, m) 1.32 (6H, d)

【0084】

参考製造例 13

30

参考製造例 13 - 1



40

N, N - ジメチルホルムアミド 4 ml に 4 - (2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル) - 5 - メチル - 1,2,3 - チアジアゾール 1.047 g (4.321 mmol) を溶解し、窒素雰囲気下、0 で水素化ナトリウム (60% 油性) 173 mg (4.33 mmol) 及びヨウ化ナトリウム 65.0 mg (0.43 mmol) を加え、20 分間攪拌した。ここに 4 - クロロメチル - 2 - (ジメチルアミノメチレン)アミノチアゾール 880 mg (4.32 mmol) を加え、徐々に室温に戻して一晩攪拌した。その後、反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル = 1

50

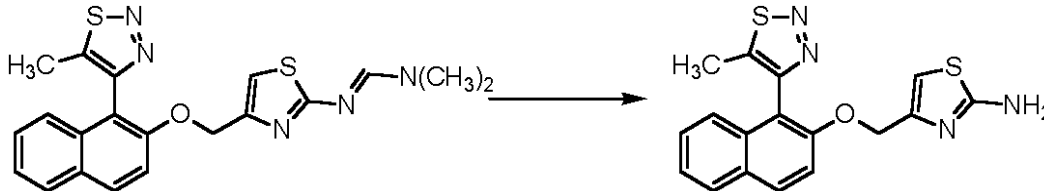
: 1) に付し、4 - { 2 - ( 2 - (ジメチルアミノメチレン) アミノチアゾール - 4 - イル) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾールを 1. 0 0 g 得た。

4 - { 2 - ( 2 - (ジメチルアミノメチレン) アミノチアゾール - 4 - イル) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール

<sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) (ppm): 8. 12 (1H, s) 7. 97 (1H, d) 7. 86 (1H, m) 7. 44 (1H, d) 7. 38 - 7. 41 (2H, m) 7. 31 (1H, m) 6. 40 (1H, s) 5. 13 (2H, s) 3. 10 (3H, s) 3. 07 (3H, s) 2. 44 (3H, s)

【0085】

参考製造例 13 - 2



エタノール 25 ml とテトラヒドロフラン 5 ml の混合溶液に 4 - { 2 - ( 2 - (ジメチルアミノメチレン) アミノチアゾール - 4 - イル) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール 570 mg (1. 39 mmol) を溶解し、1 モル/L 塩酸 7 ml を加え、60 で 3 時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、濃縮した。ここに炭酸水素ナトリウムを加えて、水層を塩基性とし、これを酢酸エチルで抽出した。有機層を水で乾燥し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し、4 - { 2 - ( 2 - アミノチアゾール - 4 - イル) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾールを 469 mg 得た。

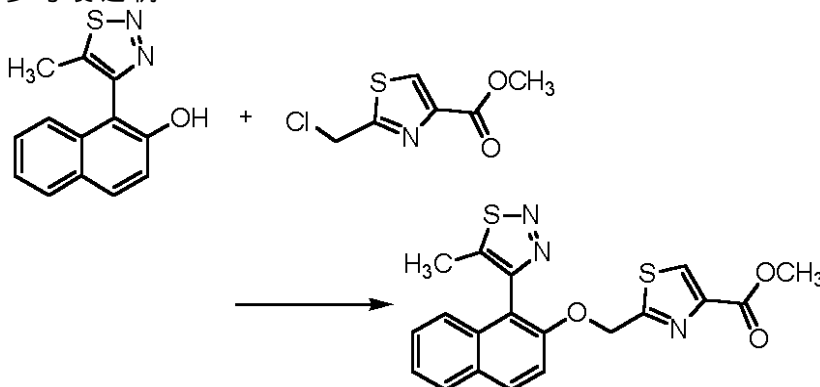
4 - { 2 - ( 2 - アミノチアゾール - 4 - イル) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール

<sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) (ppm): 7. 98 (1H, d) 7. 86 (1H, m) 7. 43 (1H, d) 7. 38 - 7. 41 (2H, m) 7. 30 (1H, m) 6. 16 (1H, s) 5. 03 (1H, s) 5. 02 (1H, s) 4. 85 (2H, br) 2. 43 (3H, s)

【0086】

参考製造例 14

参考製造例 14 - 1



N, N - ジメチルホルムアミド 30 ml に 4 - ( 2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル) - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール 2. 53 g (0. 01 mmol) を溶解し、窒素雰囲気下、0 で水素化ナトリウム (60% 油性) 418 mg (0. 01 mmol) を加え、1 時間攪拌した。ここに 2 - クロロメチル - 4 - メトキシカルボニルチアゾール 2. 00 g (0. 01 mmol) を加え、徐々に室温に戻して一晩攪拌した。その後、反応

10

20

30

40

50

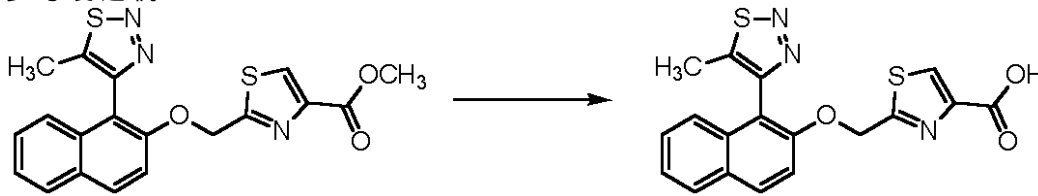
混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル = 3 : 1 ~ 2 : 1）に付し、4 - { 2 - ( 4 - メトキシカルボニルチアゾール - 2 - イル ) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾールを 3 . 0 3 g 得た。

4 - { 2 - ( 4 - メトキシカルボニルチアゾール - 2 - イル ) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , TMS ) ( ppm ) : 8 . 1 2 ( 1 H, s ) 8 . 0 3 ( 1 H, d ) 7 . 8 9 ( 1 H, m ) 7 . 4 3 - 7 . 4 5 ( 2 H, m ) 7 . 4 1 ( 1 H, d ) 7 . 3 0 ( 1 H, m ) 5 . 5 2 ( 1 H, d ) 5 . 4 2 ( 1 H, d ) 3 . 9 5 ( 3 H, s ) 2 . 4 4 ( 3 H, s )

【 0 0 8 7 】

参考製造例 1 4 - 2



メタノール 3 0 m l に 4 - { 2 - ( 4 - メトキシカルボニルチアゾール - 2 - イル ) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール 2 . 3 7 g ( 5 . 9 6 m m o l ) を溶解し、1 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 4 . 7 8 g ( 1 2 . 0 m m o l ) を加え、室温で一晩撹拌した。反応混合物を減圧下で濃縮し、水を加えた。これに濃塩酸を加えて溶液を酸性とし、生じた固体を濾過した。濾物を水で洗浄し、減圧下で乾燥させ、4 - { 2 - ( 4 - カルボキシルチアゾール - 2 - イル ) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾールを 1 . 8 1 g 得た。

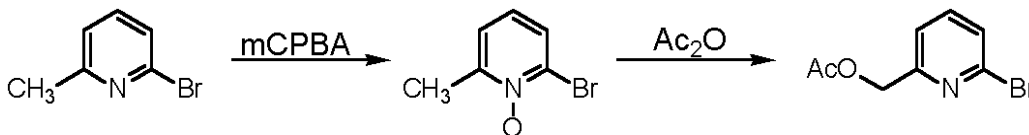
4 - { 2 - ( 4 - カルボキシルチアゾール - 2 - イル ) メトキシナフタレン - 1 - イル } - 5 - メチル - 1, 2, 3 - チアジアゾール

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{DMSO-d}_6$ , TMS ) ( ppm ) : 8 . 3 9 ( 1 H, s ) 8 . 2 0 ( 1 H, d ) 8 . 0 2 ( 1 H, m ) 7 . 7 4 ( 1 H, d ) 7 . 4 7 ( 2 H, m ) 7 . 1 6 ( 1 H, m ) 5 . 6 3 ( 1 H, d ) 5 . 5 7 ( 1 H, d ) 2 . 4 0 ( 3 H, s )

【 0 0 8 8 】

参考製造例 1 5

参考製造例 1 5 - 1



クロロホルム 3 5 m l に 2 - ブロモ - 6 - メチルピリジン 5 . 1 8 g ( 3 0 . 1 m m o l ) を溶解し、この溶液にクロロホルム 6 3 m l に *m* - クロロ濾過安息香酸 5 . 5 0 g ( 3 1 . 9 m m o l ) を溶解した溶液を室温に加え、6 時間撹拌した。この反応混合物に硫酸ナトリウム 2 . 0 8 g ( 1 6 . 5 m m o l ) を加え、さらに 1 時間撹拌した。反応液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、クロロホルムで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮し、粗 2 - ブロモ - 6 - メチルピリジン - N - オキシド 5 . 5 0 g を得た。得られた粗 2 - ブロモ - 6 - メチルピリジン - N - オキシド 3 . 8 1 3 g を無水酢酸 1 5 m l に溶解し、加熱還流下 5 時間撹拌した。反応混合物を室温まで放冷した後、減圧下で濃縮した。残渣に酢酸エチルを加え、1 0 % 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エ

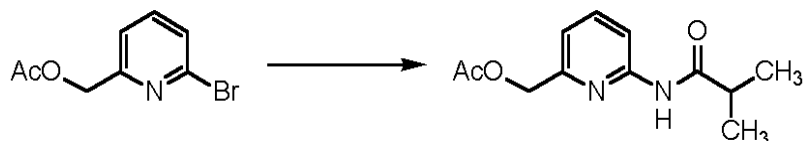
チル = 4 : 1) に付し、6 - アセトキシメチル - 2 - ブロモピリジン を 982 mg 得た。

6 - アセトキシメチル - 2 - ブロモピリジン

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (ppm): 7.56 (1H, t) 7.43 (1H, d) 7.31 (1H, d) 5.19 (2H, s) 2.17 (3H, s)

【0089】

参考製造例 15 - 2



10

窒素置換された反応容器にイソブチリルアミド 262 mg (3.01 mmol)、炭酸セシウム 1.14 g (3.51 mmol)、4,5 - ビス(ジフェニルホスフィノ) - 9,9 - ジメチルキサンテン 109 mg (0.19 mmol) 及びトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム - クロロホルムアダクト 65 mg (63  $\mu\text{mol}$ ) を加えた。ここに無水ジオキサン 2.5 ml に 6 - アセトキシメチル - 2 - ブロモピリジン 576 mg (2.50 mmol) を溶解した溶液を滴下し、70 で 2.5 時間、さらに室温で 15 時間攪拌した。反応混合物にクロロホルムを加え、濾過し、濾液を減圧下で濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル = 2:1)に付し、6 - アセトキシメチル - 2 - イソブチリルアミノピリジンを 529 mg 得た。

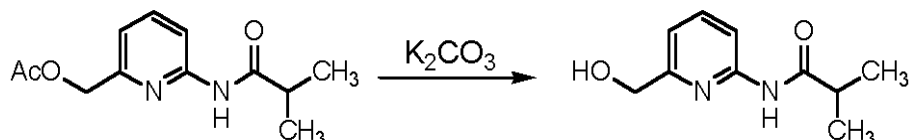
6 - アセトキシメチル - 2 - イソブチリルアミノピリジン

20

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (ppm): 8.18 (1H, d) 7.83 (1H, br) 7.71 (1H, t) 7.08 (1H, d) 5.09 (2H, s) 2.54 (1H, m) 2.16 (3H, s) 1.27 (6H, d)

【0090】

参考製造例 15 - 3



メタノール 8 ml に 6 - アセトキシメチル - 2 - イソブチリルアミノピリジン 475 mg (2.01 mmol) を溶解し、炭酸カリウム 292 mg (2.11 mmol) を加え、室温で 1.5 時間攪拌した。反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮し、6 - ヒドロキシメチル - 2 - イソブチリルアミノピリジンを 380 mg 得た。

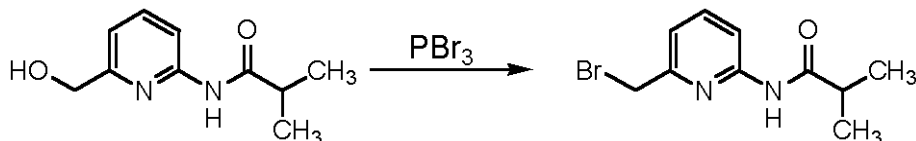
30

6 - ヒドロキシメチル - 2 - イソブチリルアミノピリジン

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (ppm): 8.14 (1H, d) 7.83 (1H, br) 7.70 (1H, t) 6.98 (1H, d) 4.69 (2H, d) 3.19 (1H, t) 2.57 (1H, m) 1.29 (6H, d)

【0091】

参考製造例 15 - 4



ジエチルエーテル 2.2 ml に 6 - ヒドロキシメチル - 2 - イソブチリルアミノピリジン 105 mg (0.54 mmol) を溶解し、反応容器を水浴に漬けた。ここに三臭化リン 147 mg (0.54 mmol) を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮し、6 - ブロモメチル - 2 - イソブチリルアミノピリジンを 380 mg 得た。

50

## 6 - プロモメチル - 2 - イソブチリルアミノピリジン

<sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) (ppm): 8.17 (1H, d) 7.85 (1H, br) 7.69 (1H, t) 7.13 (1H, d) 4.42 (2H, s) 2.54 (1H, m) 1.27 (6H, d)

【0092】

次に製剤例を示す。部は重量部を表す。

【0093】

## 製剤例 1

本発明化合物の各々50部、リグニンスルホン酸カルシウム3部、ラウリル硫酸マグネシウム2部及び合成含水酸化珪素45部をよく粉碎混合することにより、各々の水和剤を得る。 10

【0094】

## 製剤例 2

本発明化合物の各々20部とソルビタントリオレエ - ト1.5部とを、ポリビニルアルコール2部を含む水溶液28.5部と混合し、湿式粉碎法で微粉碎した後、この中に、キサンタンガム0.05部及びアルミニウムマグネシウムシリケート0.1部を含む水溶液40部を加え、さらにプロピレングリコール10部を加えて攪拌混合し各々のフロアブル製剤を得る。

【0095】

## 製剤例 3

本発明化合物の各々2部、カオリンクレー 88部及びタルク10部をよく粉碎混合することにより、各々の粉剤を得る。 20

【0096】

## 製剤例 4

本発明化合物の各々5部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエ - テル14部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム6部及びキシレン75部をよく混合することにより、各々の乳剤を得る。

【0097】

## 製剤例 5

本発明化合物の各々2部、合成含水酸化珪素1部、リグニンスルホン酸カルシウム2部、ベントナイト30部及びカオリンクレー 65部をよく粉碎混合した後、水を加えてよく練り合せ、造粒し乾燥することにより、各々の粒剤を得る。 30

【0098】

## 製剤例 6

本発明化合物の各々10部；ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートアンモニウム塩50部を含むホワイトカーボン35部；及び水55部を混合し、湿式粉碎法で微粉碎することにより、各々の製剤を得る。

【0099】

## 試験例 1

プラスチックポットに砂壤土を詰め、トマト(品種:ポンテローザ)を播種し、温室内で20日間生育させた。本発明化合物(3)、(4)、(5)、(6)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、及び(16)の各々をそれぞれ製剤例6に準じて製剤とした後、水で本発明化合物の濃度が500ppmとなるように希釈して試験用薬液を調製した。この試験用薬液を上記のトマト苗の葉面に充分付着するように茎葉散布した。散布後、植物葉面上の該希釈液が乾く程度に風乾し、トマト疫病の遊走子嚢の水懸濁液(約10000個/ml)を噴霧した。その後、このトマト苗を23℃、相対湿度90%以上の条件下で1日間栽培し、さらに昼間22℃、夜間20℃の温室に移して4日間栽培した後、植物上の病斑面積を調査した。本発明化合物(3)、(4)、(5)、(6)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)及び(16)の各々を処理した植物上の病斑面積は、無処理区の病 50

斑面積の10%以下であった。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C063 AA01 BB08 CC67 DD12 DD52 DD58 DD62 EE03  
4H011 AA01 BB10 DA02 DA15 DA16 DD03

【要約の続き】

の基

を表し、 $R^2$  は水素原子、C 1 - C 6 アルキル基、C 1 - C 6 ハロアルキル基、C 2 - C 6 アルケニル基、C 2 - C 6 ハロアルケニル基、C 2 - C 6 アルキニル基、C 2 - C 6 ハロアルキニル基、C 1 - C 6 アルコキシ基、C 1 - C 6 ハロアルコキシ基、C 3 - C 6 アルケニルオキシ基、C 3 - C 6 ハロアルケニルオキシ基、C 3 - C 6 アルキニルオキシ基、C 3 - C 6 ハロアルキニルオキシ基等を表し、Xは各々が酸素原子又は硫黄原子を表す。)で示されるナフタレン化合物は植物病害に対して優れた防除効力を有する。

【選択図】 なし