

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3739703号

(P3739703)

(45) 発行日 平成18年1月25日(2006.1.25)

(24) 登録日 平成17年11月11日(2005.11.11)

(51) Int. Cl. F I
CO7C 251/60 (2006.01) CO7C 251/60
AO1N 37/36 (2006.01) AO1N 37/36

請求項の数 6 (全 64 頁)

(21) 出願番号	特願2001-516886 (P2001-516886)	(73) 特許権者	595138328
(86) (22) 出願日	平成12年8月16日 (2000.8.16)		コリア リサーチ インスティテュート
(65) 公表番号	特表2003-507358 (P2003-507358A)		オブ ケミカル テクノロジイ
(43) 公表日	平成15年2月25日 (2003.2.25)		大韓民国305-343, ダエジョン, ヨ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2000/000906		ウセオン-グ, ジャン-ドン100
(87) 国際公開番号	W02001/012585	(74) 代理人	100058479
(87) 国際公開日	平成13年2月22日 (2001.2.22)		弁理士 鈴江 武彦
審査請求日	平成14年2月15日 (2002.2.15)	(74) 代理人	100084618
(31) 優先権主張番号	1999/33722		弁理士 村松 貞男
(32) 優先日	平成11年8月16日 (1999.8.16)	(74) 代理人	100092196
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 橋本 良郎
(31) 優先権主張番号	1999/33724	(74) 代理人	100095441
(32) 優先日	平成11年8月16日 (1999.8.16)		弁理士 白根 俊郎
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

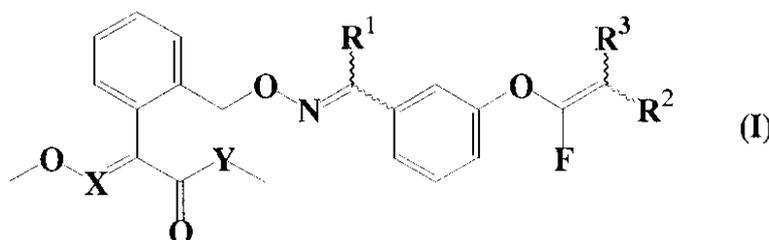
(54) 【発明の名称】 フルオロビニルーまたはフルオロプロベニルーオキシフェニルオキシム残基を有する殺菌化合物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式 (I) の化合物またはその立体異性体:

【化1】



(式中、

X は C H または N、

Y は O または N H、

R¹ は水素、C₁-₄ アルキル、またはハロゲンで置換された C₁-₄ アルキル、R² は任意に C₁-₄ アルキル、C₁-₄ アルコキシ、メチレンジオキシおよびハロゲンから選ばれた一つ以上の置換体を有するフェニル、またはナフタレンであり、R³ は水素または C F₃ である)。

【請求項2】

R^1 が水素または C_{1-4} アルキルであり、 R^2 が任意に一つ以上のハロゲン基を有するフェニル基である請求項 1 記載の化合物。

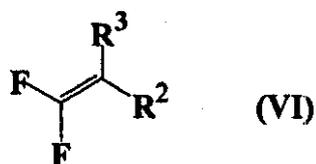
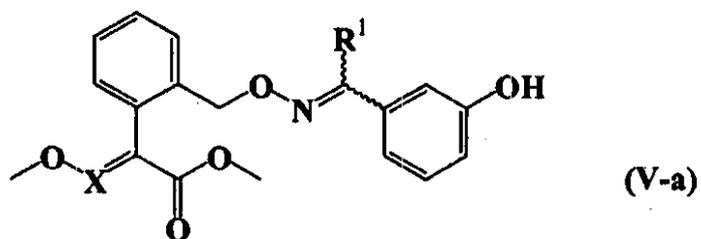
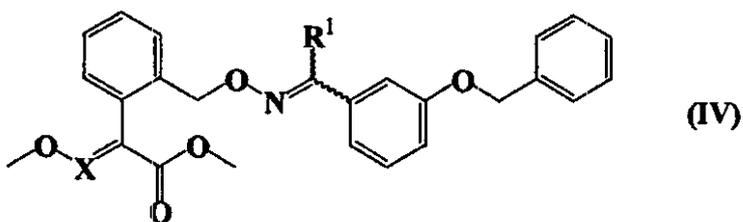
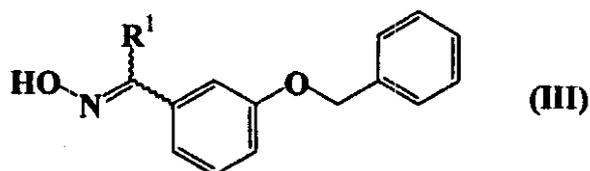
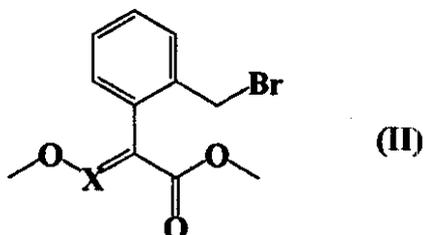
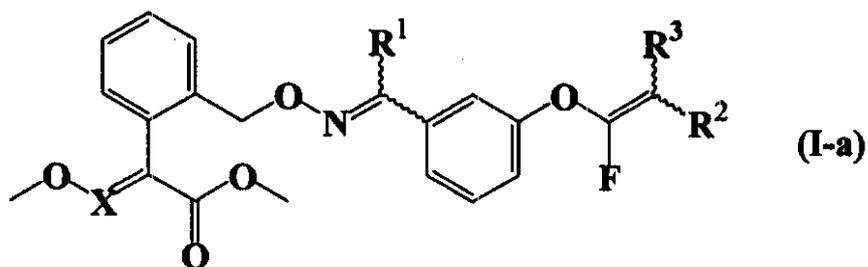
【請求項 3】

(a) 下記式 (II) の化合物と下記式 (III) の化合物を塩基の存在下で反応させて下記式 (IV) の化合物を得、

(b) 式 (IV) の化合物を Pd 系触媒の存在下で水素化反応させて脱ベンジル化して下記式 (V-a) の化合物を得、

(c) 式 (V-a) の化合物を下記式 (VI) の化合物と塩基の存在下で反応させることを含む、下記式 (I-a) の化合物の製造方法：

【化2】



(式中、X、R¹、R² および R³ は請求項1で定義した通りである)。

【請求項4】

(a) 請求項3で定義した式(V-a)のフェノール性エステル化合物とメチルアミンを反応させて下記式(V-b)の化合物を得、

10

20

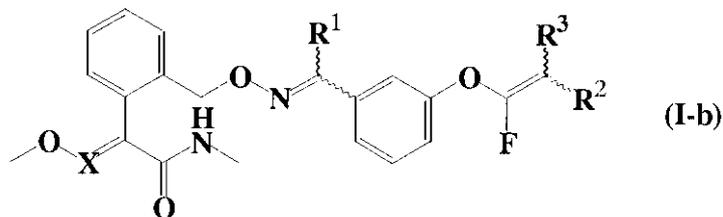
30

40

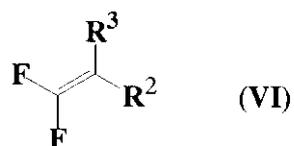
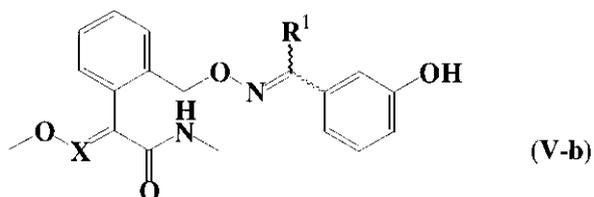
50

(b) 式 (V-b) の化合物を塩基の存在下で式 (VI) の化合物と反応させることを含む、下記式 (I-b) の化合物の製造方法：

【化 3】



10



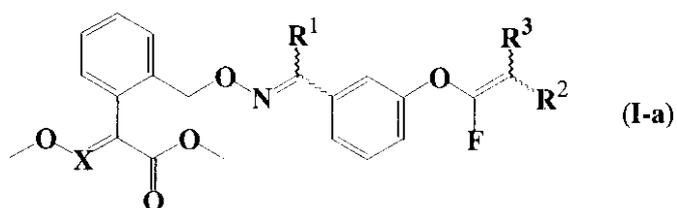
20

(式中、X、R¹、R² および R³ は請求項 1 で定義した通りである)。

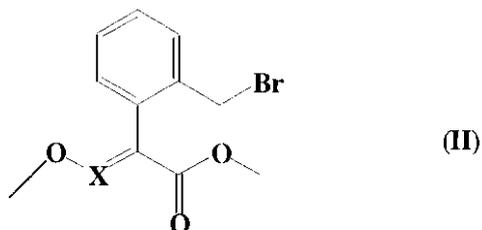
【請求項 5】

下記式 (II) の化合物を塩基の存在下で下記式 (VII) の化合物と反応させることを含む、下記式 (I-a) の化合物の製造方法：

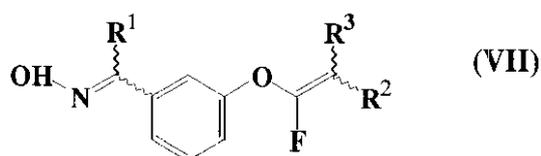
【化 4】



30



40



(式中、X、R¹、R² および R³ は請求項 1 で定義した通りである)。

50

【請求項6】

活性成分として請求項1または2による化合物の殺菌効果量および不活性担体を含む殺菌剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フルオロビニル - またはフルオロプロベニル - オキシフェニルオキシム残基を有する新規な殺菌化合物、その製造方法およびそれを活性成分として含む殺菌剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

多くの殺菌性化合物は、様々な病原菌から農作物を保護するに実用されており、これらは類似な構造的特性によって幾つかの菌に分類され得る。しかし、殺菌剤を長期間繰り返して用いることは特定の殺菌剤のみならず、通常の特徴を有する関連殺菌剤に対しても耐性を有する新しい菌株を出現させる。このような理由で、新しい構造を有する殺菌剤を開発するための努力が続いてきた。

【0003】

このような努力は、たとえば、ストロビルピン (strobilurin) から誘導されたプロペン酸エステル(米国特許第4,994,495号、WO94/19331号および米国特許第5,003,101号参照)、およびEP A 0 278,595号(ジエネカ(Zeneca))、EP A 0 782 982(ノバチス(Novatis))、WO96/33164(チバガイギー(Ciba-Geigy))、WO96/33164(ローヌ・プーラン(Rhone-Poulenc Agro))、WO98/56744(BASF))、WO99/06379(BASF))、WO99/23066(アグレボ(Agrevo UK))、ドイツ特許第724,200号および第732,846号(両方ともBASF)、および英国特許第22,893号(アグレボUK)に開示された他のプロペン酸エステル系殺菌剤を開発した。しかし、これらのプロペン酸エステル誘導体は依然として制限された殺菌活性の問題を抱えている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の主な目的は、広範囲なスペクトルの植物病原性細菌に対して優れた殺菌活性を有する新規な化合物を提供することである。

【0005】

本発明の他の目的は、前記化合物の製造方法を提供することである。

【0006】

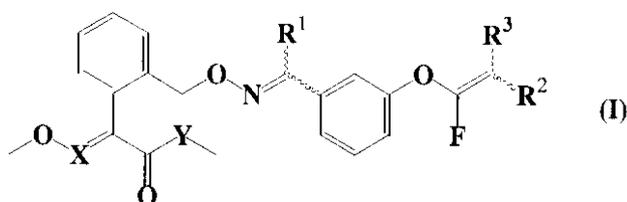
本発明のまた他の目的は、前記化合物を含有する殺菌剤組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の一態様によれば、下記一般式(I)の新規な化合物およびその立体異性体が提供される：

【化5】



(式中、

XはCHまたはN、

YはOまたはNH、

10

20

30

40

50

R^1 は水素、 C_{1-4} アルキル、またはハロゲンで置換された C_{1-4} アルキル、
 R^2 は任意に C_{1-4} アルキル、 C_{1-4} アルコキシ、メチレンジオキシおよびハロゲン
 から選ばれた一つ以上の置換体を有するフェニル、またはナフタレンであり、
 R^3 は水素または CF_3 である)。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の式(I)の化合物の構造は、フルオロビニル-またはフルオロプロペニル-オキシフェニルオキシシム残基を有することを特徴とし、XがCHであるか、またはNであるかによってプロペン酸(propenoic acid)($X = CH$)またはイミノフェニル酢酸誘導体($X = N$)に分類され得る。

10

【0009】

本発明による化合物のうち R^1 が水素またはメチルであり、 R^2 がフェニル基、またはClまたはFで置換されたフェニル基である化合物が好ましい。

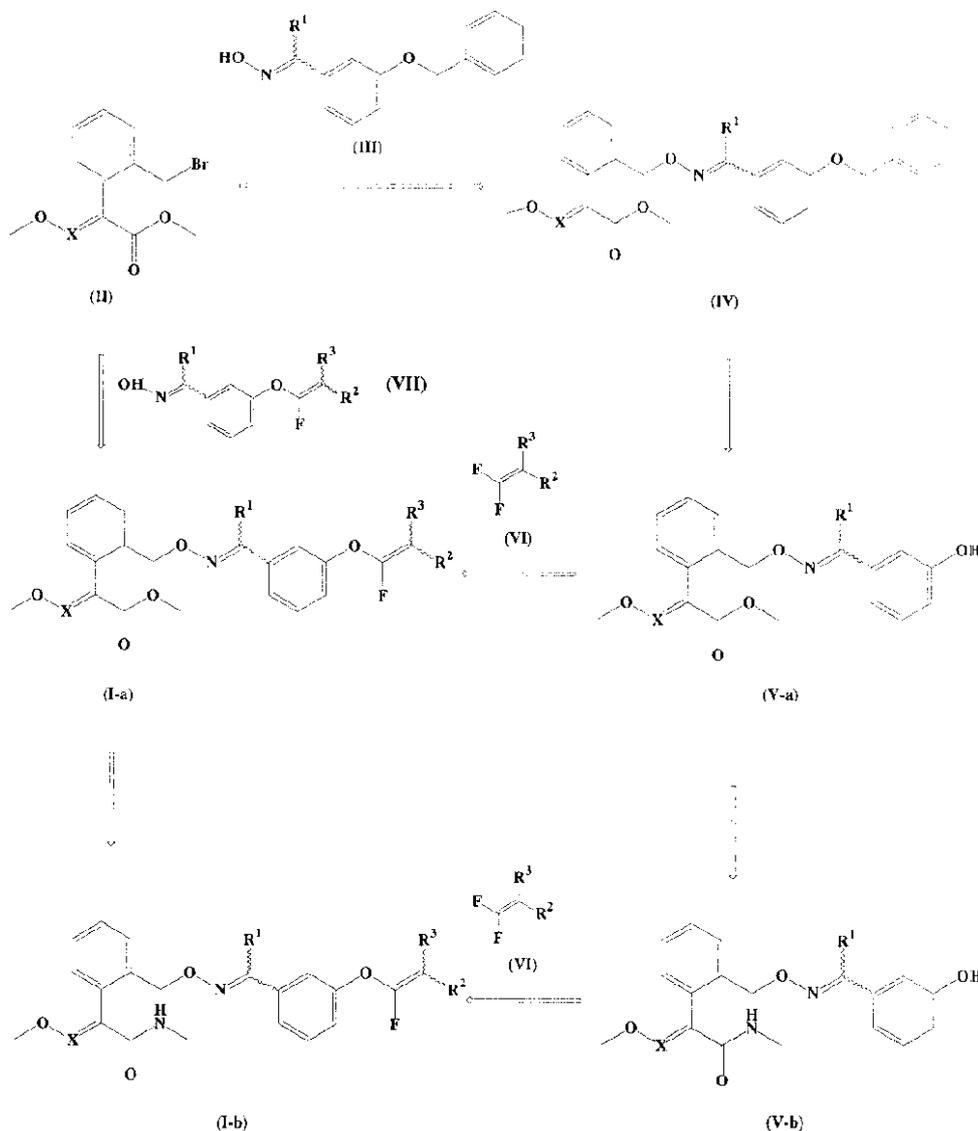
【0010】

式(I)の化合物は下記反応式Aに示すように製造できる。

【0011】

反応式A

【化6】



20

30

40

50

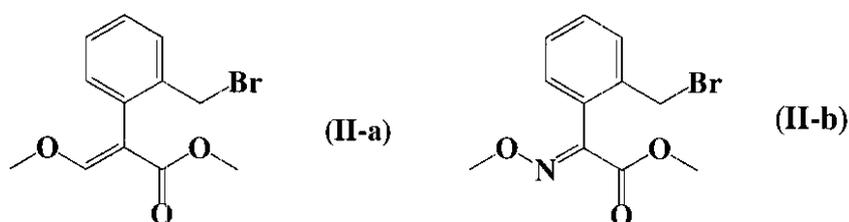
(式中、X、R¹、R² および R³ は前記式 (I) で定義した通りである)
 反応式 A において、式 (I) の化合物のうち Y が O である式 (I-a) の化合物は、(a) 式 (II) の化合物と式 (III) のオキシム化合物を塩基の存在下で反応させて式 (IV) の化合物を得る段階；(b) 式 (IV) の化合物を Pd (C) 触媒の存在下で水素化反応 (hydrogenolysis) させて脱ベンジル化 (debenzylating) して式 (V-a) の化合物を得る段階；および (c) 式 (V-a) の化合物を式 (VI) の化合物と塩基の存在下で反応させる段階によって製造できる。

【0012】

式 (II) の化合物は下記式 (II-a) の化合物 (X=CH) および式 (II-b) の化合物 (X=N) を含む。

【0013】

【化7】

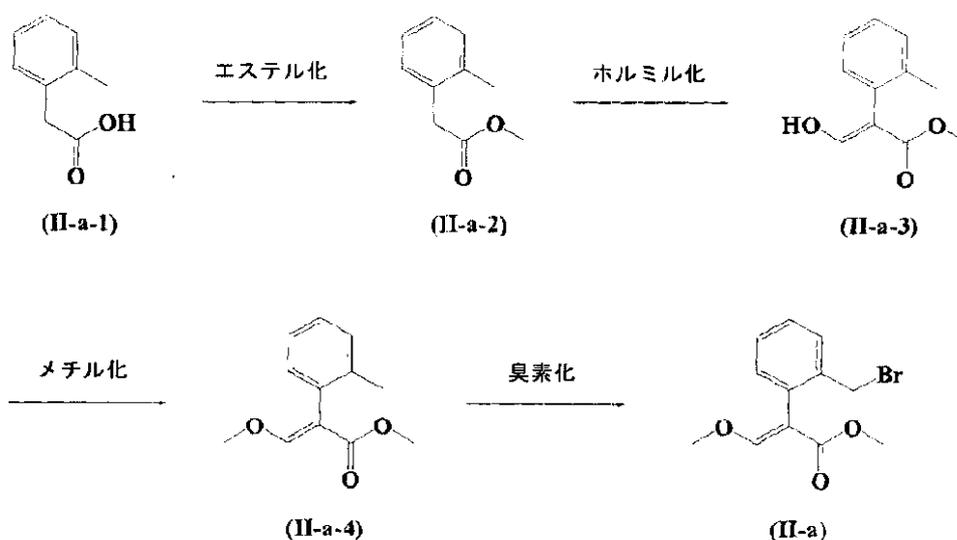


式 (II-a) の化合物は、通常の方法に従って、下記反応式 B に示すように、o - トリル酢酸のエステル化、ホルミル化、メチル化および臭素化反応によって合成できる (参照 : Yamada, K. et al., Tetrahedron Lett., 2745(1973); Vyas, G.N. et al., Org. Syn. Coll., 4, 836(1963); Kalir, A., Org. Syn. Coll., 5, 825(1973); 韓国特許出願公開第 98 - 83587号および第 99 - 15785号 ; および国際特許公開 WO 99 / 07665号)。

【0014】

反応式 B

【化8】



式 (II-b) の化合物は、通常の方法に従って、下記反応式 C に示すように、o - プロモトルエンからグリニヤール反応、シュウ酸化、縮合、メチル化および臭素化反応によって合成できる (参照 : Rambaud, M. et al., Synthesis, 564(1988); 韓国特許公開第 98 - 83587号および第 99 - 15785号 ; および国際特許公開 WO 99 / 07665号)。

【0015】

反応式 C

10

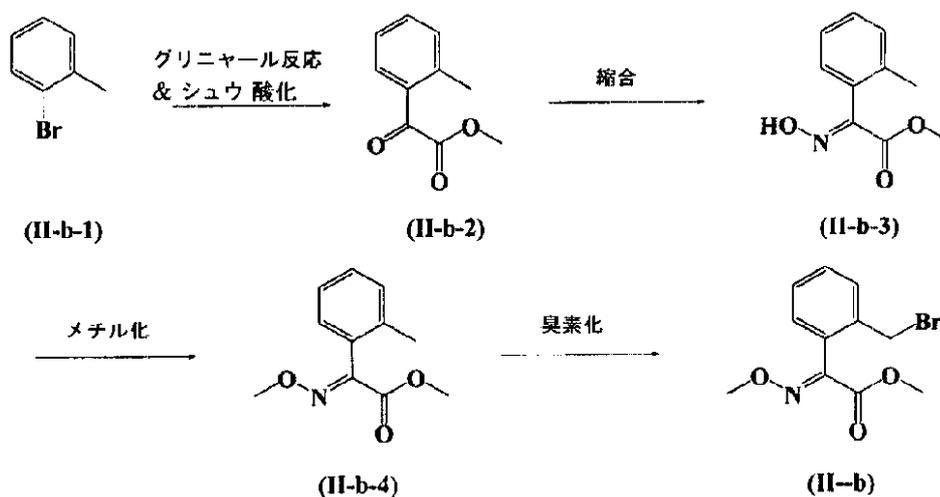
20

30

40

50

【化9】

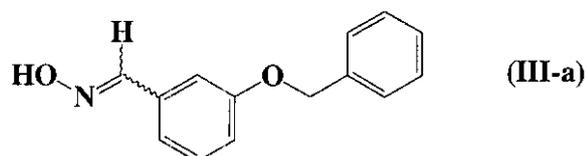


10

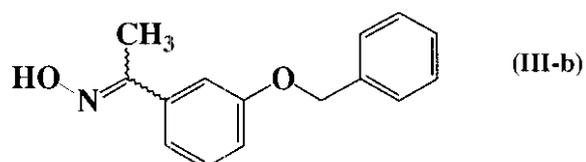
一方、式(III)の化合物は、他のものうち、下記式(III-a) ($R^1=H$)、式(III-b)の化合物 ($R^1=CH_3$)および式(III-c)の化合物 ($R^1=CF_3$)を含む。

【0016】

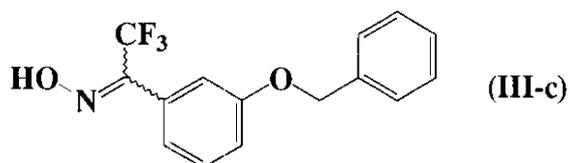
【化10】



20



30



式(III-a)、(III-b)および(III-c)の化合物は、通常の方法に従って、下記反応式Dに示すように、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、3-ヒドロキシアセトフェノン、および3-ヒドロキシ-2',2',2'-トリフルオロアセトフェノンを各々の原料として用いてベンジル化および縮合反応させる段階を通じて合成できる[参照：Kuhn, R. et al., Chem. Ber. 90, 203(1957); Fletcher, H. G. et al., Methods Carbohydr. Chem., II, 166(1963); Freedman, H. H., et al., Tetrahedron Lett., 3251(1975); Lichtenhaler, F. W., et al., Tetrahedron Lett., 1425(1980);およびSugg, E. E., et al., J. Org. Chem., 50, 5032(1985)].

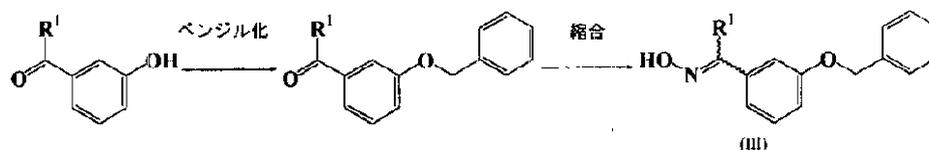
40

【0017】

反応式D

【化11】

50



(式中、 R^1 は前記式 (I) で定義した通りである)

式 (IV) の化合物を製造する反応において、式 (II) の化合物と式 (III) の化合物は等モル量で用いられ、塩基は 1 または 2 当量で用いられる。塩基としては、水素化ナトリウム、*t*-ブトキシ化カリウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムのような無機塩基；および、トリエチルアミンまたはピリジンのような有機塩基が使用可能である。また、前記反応に使用され得る溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジクロロメタンまたはジメチルホルムアミドがあり、反応は室温 ~ 100 範囲の温度で行い得る。前記反応の進行は薄膜クロマトグラフィー (TLC) によって式 (II) の化合物の消耗時期を測定することにより簡便に確認できる。

10

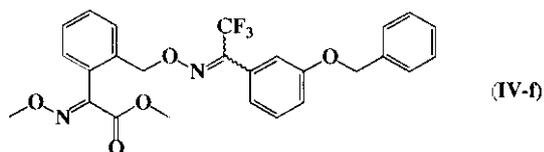
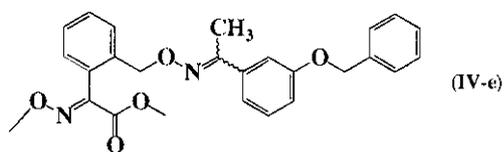
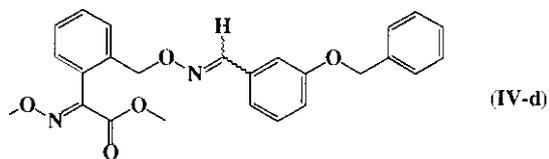
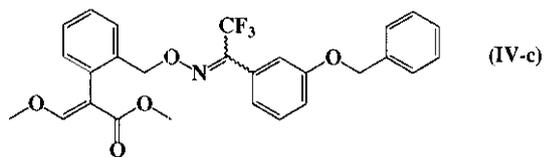
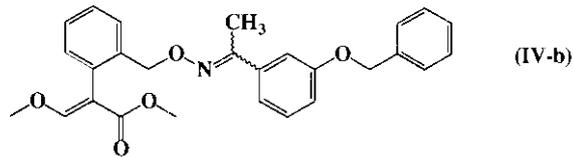
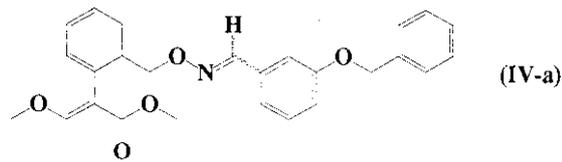
【0018】

式 (IV) の化合物の例としては、用いられた出発物質、すなわち、式 (II-a) または (II-b) の化合物と式 (III-a)、(III-b) または (III-c) の化合物の反応のいずれかによって、下記式 (IV-a) の化合物 ($X=CH$, $R^1=H$)、式 (IV-b) の化合物 ($X=CH$, $R^1=CH_3$)、式 (IV-c) の化合物 ($X=CH$, $R^1=CF_3$)、式 (IV-d) の化合物 ($X=N$, $R^1=H$)、式 (IV-e) の化合物 ($X=N$, $R^1=CH_3$) および式 (IV-f) の化合物 ($X=N$, $R^1=CF_3$) の化合物がある。

20

【0019】

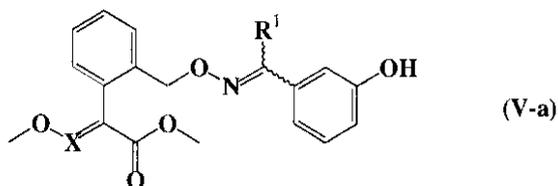
【化12】



次いで、式(IV)の化合物を水素化反応によって脱ベンジル化することにより式(V-a)のフェノール性エステル化合物を得る。

【0020】

【化13】



(式中、XおよびR¹は前記で定義した通りである)

式(V-a)の化合物の例としては、式(IV-a)~式(IV-f)の化合物に各々対応する下記式(V-a-1)の化合物(X=CH, R¹=H)、(V-a-2)の化合物(X=CH, R¹=CH₃)、(V-a-3)の化合物(X=CH, R¹=CF₃)、(V-a-4)の化合物(X=N, R¹=H)、(V-a-5)の化合物(X=N, R¹=CH₃)および(V-a-6)の化合物(X=N, R¹=CF₃)を挙げることができる。

【0021】

【化14】

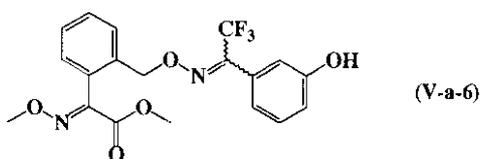
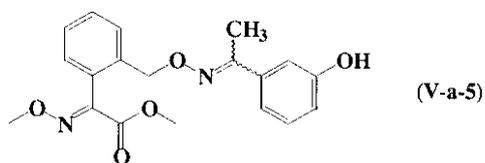
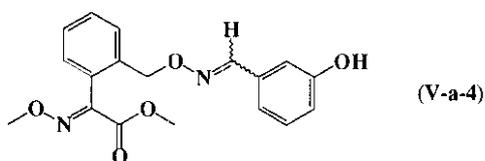
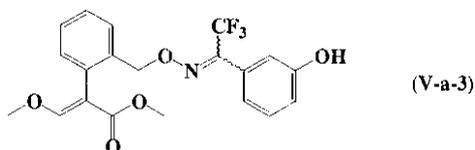
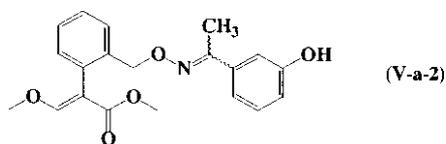
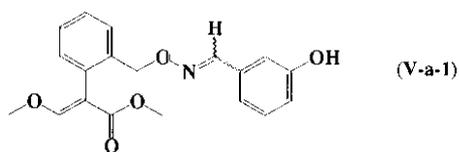
10

20

30

40

50



10

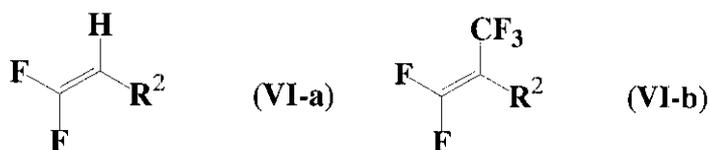
20

30

一方、式(VI)の化合物は、下記式(VI-a)の化合物、すなわち、式(VI)において R^3 がHである化合物と下記式(VI-b)の化合物、すなわち、式(VI)において R^3 が CF_3 である化合物を含む。

【0022】

【化15】



40

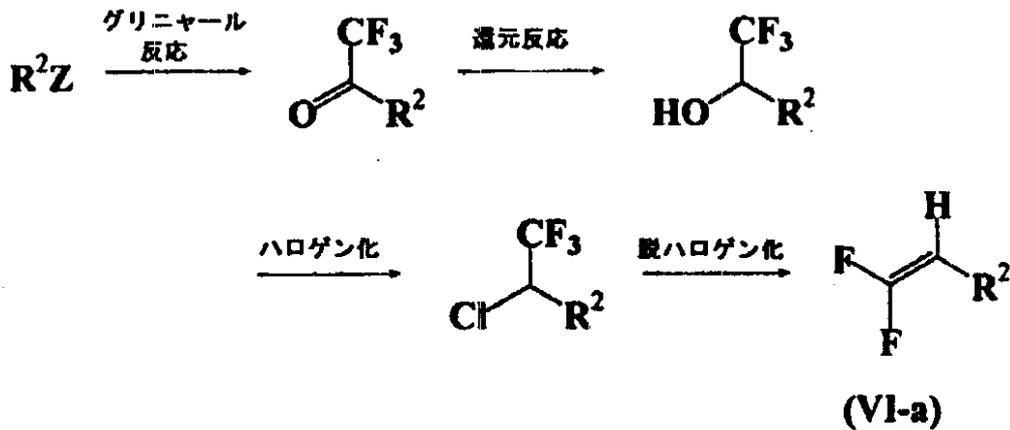
式(VI-a)の化合物は、通常の方法に従って、下記反応式Eに示すように、 R^2 のハロゲン化物をグリニャール反応、還元反応、ハロゲン化、および脱ハロゲン化反応させることにより合成できる[参照：Herkes, F. E. et al., J. Org. Chem., 32, 1311(1967); and Nemeth, G. et al., J. fluorine Chem., 76, 91(1996)].

【0023】

反応式E

【化16】

50



10

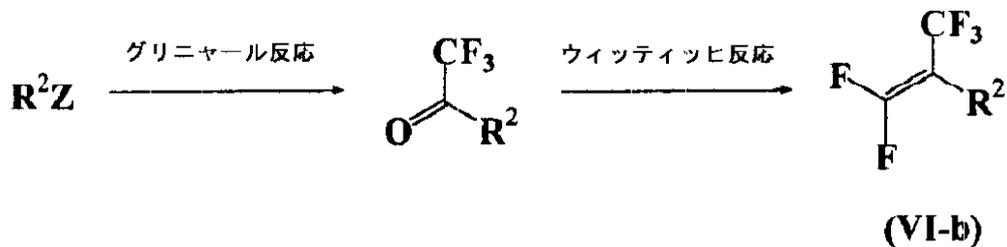
(式中、 R^2 は前記式 (I) で定義した通りであり、 Z は Cl または F である) また、式 (VI-b) の化合物は、通常の方法に従って、下記反応式 F に示すように、 R^2 のハロゲン化物をグリニヤール反応およびウィットヒ(Wittig)反応させることにより合成できる [参照: Herkes, F. E. et al., J. Org. Chem., 32, 1311(1967); および Wheatman, G.A. et al., J. Org. Chem., 48, 917(1983)].

【0024】

反応式 F

20

【化17】



(式中、 R^2 および Z は前記と同様な意味を有する)

前記式 (V-a) の化合物と式 (VI) の化合物を塩基の存在下で反応させて本発明の式 (I-a) の化合物を製造する段階においては、式 (V-a) の化合物と式 (VI) の化合物は等モル量で用いられ、塩基は 1 または 2 当量で用いられる。塩基としては、水素化ナトリウム、*t*-ブトキシ化カリウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムのような無機塩基; または、トリエチルアミンまたはピリジンのような有機塩基が使用可能である。また、前記反応に使用され得る溶媒としては、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジクロロメタンまたはジメチルホルムアミドがあり、反応温度は室温 ~ 100 範囲の温度である。

30

【0025】

通常の方法によって前記式 (V-a) のフェノール性エステル化合物とメチルアミンを反応させて式 (V-b) のフェノール性アミド化合物を得、これを塩基の存在下で式 (VI) の化合物と反応させて式 (I-b) の化合物を製造する段階において、メラミンはフェノール性エステル化合物の使用量より過量で使用することが好ましい。前記反応は、アルコール (例: メタノール)、アセトニトリル、ジクロロメタンおよびジメチルホルムアミドのような溶媒の存在下で室温 ~ 使用溶媒の沸点範囲の温度で行い得る。

40

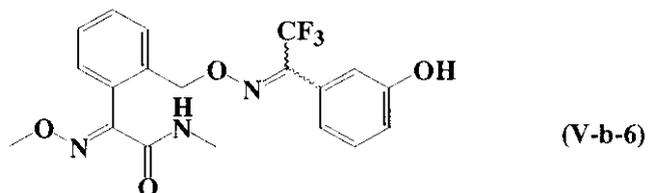
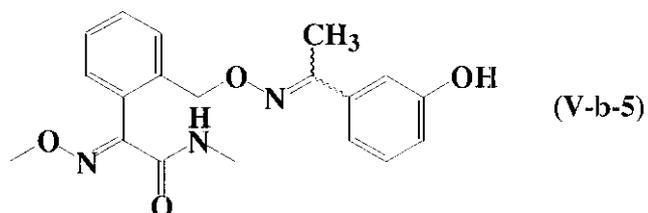
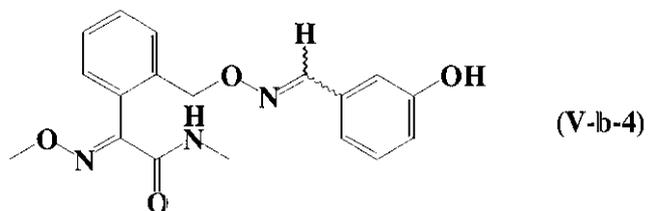
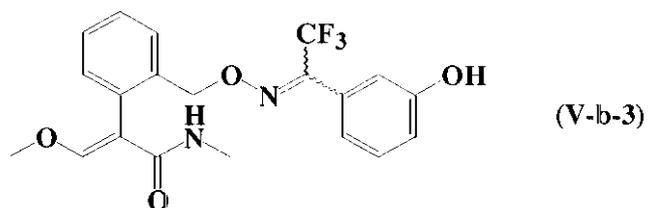
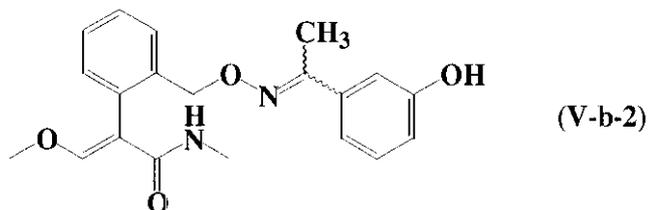
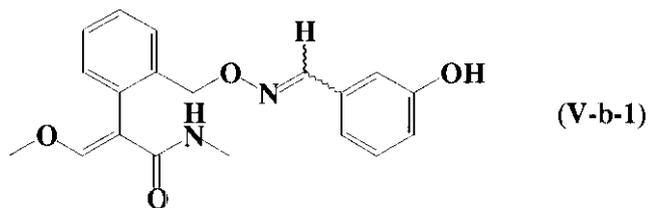
【0026】

式 (V-b) の化合物の例としては、式 (IV-a) ~ (IV-f) の化合物に各々対応する下記式 (V-b-1) の化合物 ($\text{X}=\text{CH}$, $\text{R}^1=\text{H}$)、(V-b-2) の化合物 ($\text{X}=\text{CH}$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$)、(V-b-3) の化合物 ($\text{X}=\text{CH}$, $\text{R}^1=\text{CF}_3$)、(V-b-4) の化合物 ($\text{X}=\text{N}$, $\text{R}^1=\text{H}$)、(V-b-5) の化合物 ($\text{X}=\text{N}$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$) および (V-b-6) の化合物 ($\text{X}=\text{N}$, $\text{R}^1=\text{CF}_3$) を挙げるができる。

【0027】

50

【化 18】



一方、式(1-a)の化合物は、前記反応式Aに示したように、式(II)の化合物と式(VII)の化合物を塩基の存在下で反応させて製造できる。この際、式(II)の化合物と式(VII)の化合物は等モル量で用いられ、塩基は1または2当量で用いられる。塩基としては、水素化ナトリウム、*t*-ブトキシ化カリウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムのような無機塩基；または、トリエチルアミンまたはピリジンのような有機塩基が使用可能である。また、前記反応に使用され得る溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジクロロメタンまたはジメチルホルムアミドがあり、反応は室温～100 範囲の温度で行い得る。前記反応の進行は薄

10

20

30

40

50

膜クロマトグラフィー（TLC）によって式（II）の化合物の消耗時期を測定することにより簡便に確認できる。

【0028】

また、式（I-b）の化合物は通常の方法によって式（I-a）の化合物とメチルアミンを反応させることによって得られる。

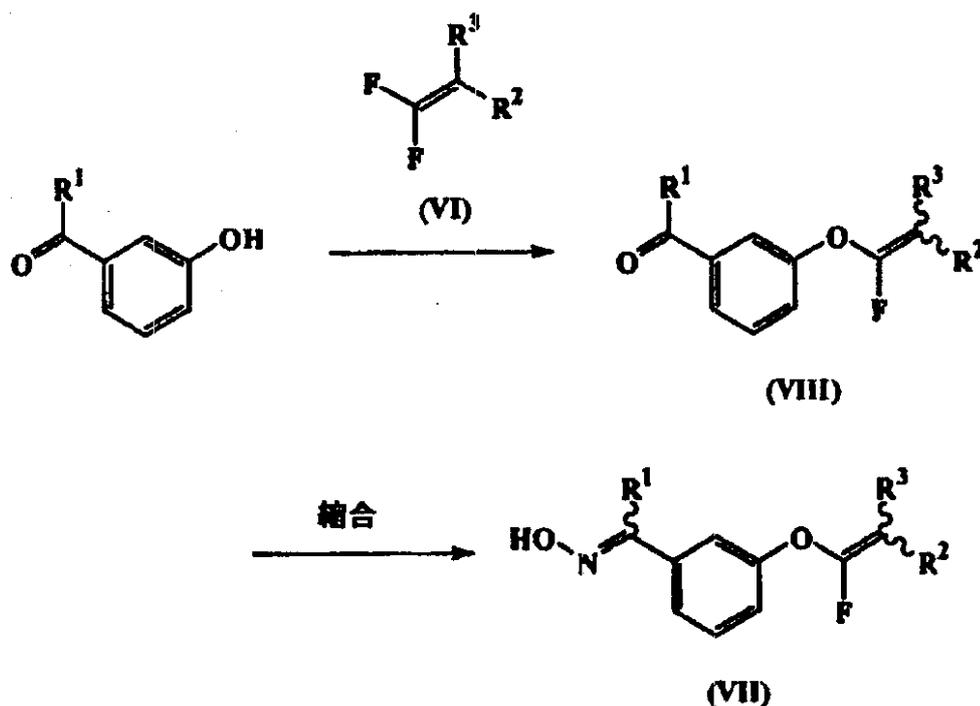
【0029】

式（VII）の化合物は、通常の方法に従って、下記反応式Gに示すように、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、3-ヒドロキシアセトフェノンまたは3-ヒドロキシ-2',2',2'-トリフルオロアセトフェノンと式（VI）の化合物を反応させて式（VIII）の化合物を得、この式（VIII）の化合物をヒドロキシアミンで縮合反応させることによって製造できる[参照：Lichtenhaler, F. W., et al., Tetrahedron Lett., 1425(1980);およびSugg, E. E., et al., J. Org. Chem., 50, 5032(1985)].

【0030】

反応式G

【化19】



（式中、R¹、R² および R³ は前記式（I）で定義した通りである）

前記式（VII）の化合物は、出発物質として用いられた式（VI-a）および（VI-b）の化合物に相応する、各々下記式（VII-a）の化合物、すなわち、式（VII）において R³ が H である化合物、および下記式（VII-b）の化合物、すなわち、式（VII）において R³ が C F₃ である化合物を含む。

【0031】

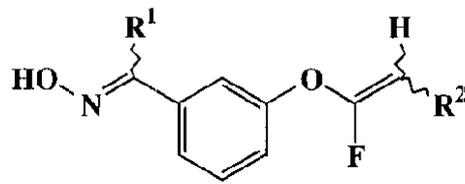
【化20】

10

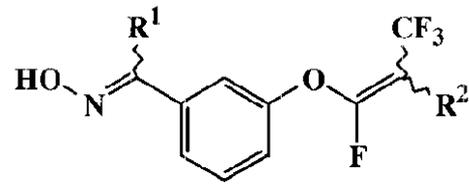
20

30

40



(VII-a)

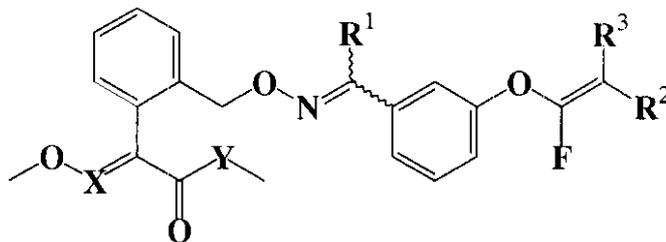


(VII-b)

本発明の式 (I) の化合物は、三つの二重結合を有しており、これらのうち架橋を構成するオキシムの二重結合を無視する場合、下記のような四つの立体異性体が存在し、これらはカン - インゴルド - プレログ (Cahn-Ingold-Prelog) システム (J. March, Advanced Organic Chemistry, 3rd Ed., Wiley-Interscience) で定義された用語によれば (E , E)、(E , Z)、(Z , E) および (Z , Z) 異性体として示すことができ、これらも本発明の範疇内に属する。

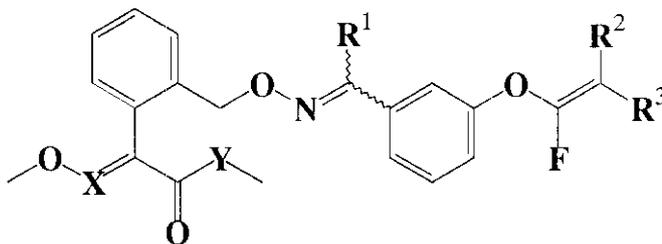
【 0 0 3 2 】

【 化 2 1 】



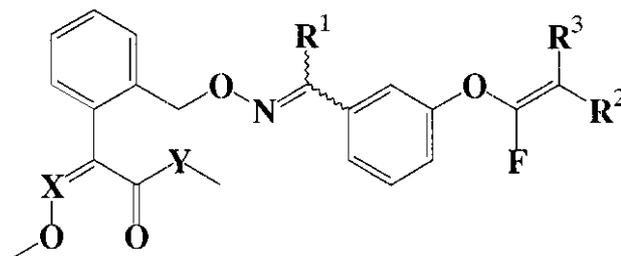
(R³ が H である場合、(E , Z) 異性体であり、R³ が C F₃ である場合 (E , E) 異性体である)

【 化 2 2 】



(R³ が H である場合、(E , E) 異性体であり、R³ が C F₃ である場合 (E , Z) 異性体である)

【 化 2 3 】



(R³ が H である場合、(Z , Z) 異性体であり、R³ が C F₃ である場合 (Z , E) 異性体である)

10

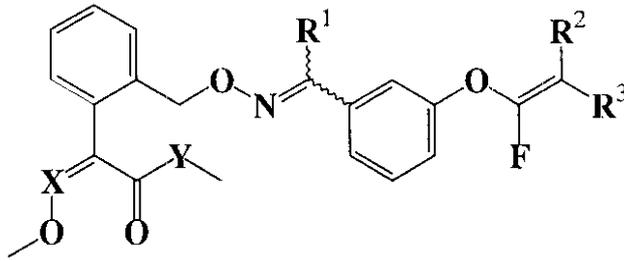
20

30

40

50

【化24】



(R^3 がHである場合、(Z, E)異性体であり、 R^3 が CF_3 である場合(Z, Z)異性体である)

前記式で、X、Y、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記で定義した通りである。

【0033】

前記反応式Aに示した反応に式(II)の化合物のE異性体とZ異性体の混合物を使用する場合、本発明の化合物は前記四つの異性体の混合物として得られ、この際、(E, E)異性体と(E, Z)異性体が主要量で存在し、(Z, E)異性体と(Z, Z)異性体が少量で存在する。

【0034】

しかし、式(II-a-4)または式(II-b-4)の化合物のE異性体のみを使用する場合、本発明の式(I)の化合物は(E, E)異性体と(E, Z)異性体の混合物として得られ、これは 1H -NMRまたは ^{19}F -NMR分析で確認される。

【0035】

本発明の式(I)において R^3 が水素である化合物の 1H -NMR分析(基準化合物TMS)によれば、(E, E)異性体のビニル基に存在する水素は5.5~5.8 ppmの位置で5~6 Hzのカップリング常数を有する二重線で示され、(E, Z)異性体の場合ビニル基に存在する水素は5.0~5.4 ppmの位置で30 Hzのカップリング常数を有する二重線で示される。(E, E)異性体対(E, Z)異性体の比率は約2:1で、これは、 1H -NMR分析上の積分値から計算される。このような結果は、 ^{19}F -NMR分析によっても確認できる。本発明の式(I)において R^3 が水素である化合物の ^{19}F -NMR分析は、(E, E)異性体のビニル基に存在するフッ素置換体が-83.3 ppmの位置で5.5 Hzのカップリング常数を有する二重線で示されるのに対し、(E, Z)異性体の場合は-83.1 ppmの位置で28.6 Hzのカップリング常数を有する二重線で示され、(E, E)異性体対(E, Z)異性体の比率もまた ^{19}F -NMR分析上の積分値から約2:1であると確認される。

【0036】

一方、本発明の式(I)において、 R^3 が CF_3 である化合物の ^{19}F -NMR分析によれば、(E, E)異性体のビニルフッ素および CF_3 のフッ素が各々-75.9 ppmの位置で12.2 Hzのカップリング常数を有する四重線および-58.7 ppmの位置で12.3 Hzのカップリング常数を有する二重線で示され、(E, Z)異性体の場合各々-76.3 ppmの位置で23.9 Hzのカップリング常数を有する四重線および-58.5 ppmの位置で24.7 Hzのカップリング常数を有する二重線で示される。(E, E)異性体対(E, Z)異性体の比率はフッ素ピークの積分値を基準として約1:2である。

【0037】

本発明の化合物は、様々な植物性病原菌、たとえば、稲熱病を誘発するピリキュラリア・オリゼ・カルバラ(Pyricularia oryzae Cavara) KA301、紋枯病を誘発するライゾクトニア・ソラニ(Rhizoctonia solani) AG-1、キュウリ灰色黴病を誘発するボトリチス・シネレア(Botrytis cinerea)、トマト疫病を起こす疫病菌(Phytophthora infestans)、コムギ赤さび病を起こすプックシニア・レコンジタ(Puccinia recondita)およびムギウドンコ病を起こすエリシブ・グラミニス(Erysiphe graminis)に対して広範

10

20

30

40

50

困なスペクトルの殺菌活性を有する。

【0038】

したがって、本発明は、活性成分として式(1)の化合物またはその立体異性体の一つ以上を、殺菌剤に許容可能な担体とともに含む殺菌剤組成物を範囲内に含む。

【0039】

本発明の殺菌剤組成物は、エマルジョン、水性分散液、粉末および顆粒状のような種々の形態に剤形化され得、これらは通常の添加剤を含有することもできる。式(I)の化合物は、エマルジョンまたは水性分散液を基準として10~90重量%の量、または顆粒を基準として0.1~10重量%の量で使用され得る。

【0040】

本発明に使用され得る、殺菌剤に許容可能な担体としては、液体担体、たとえば、水、アルコール類(エタノール、エチレングリコール、グリセリン)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、エーテル類(ジオキサン、テトラヒドロフラン、セロソルブ)、脂肪族炭化水素類(ガソリン、ケロセン)、ハロゲン化炭化水素類(クロロホルム、四塩化炭素)、アミド類(ジメチルホルムアミド)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル、脂肪酸グリセリンエステル)およびアセトニトリル;および固体担体、たとえば、鉱物性粒子(カオリン、粘土、ペントナイト、ドロマイト、タルク、シリカ、砂)および植物性粉末(低木)がある。

【0041】

また、本発明の殺菌剤組成物に使用され得る添加剤としては、乳化剤、接着剤、分散剤または浸潤剤が含まれるが、例としては非イオン性、陰イオン性または陽イオン性界面活性剤(脂肪酸ソーダ、ポリオキシアルキルエステル類、スルホン酸アルキルエステル類)がある。また、本発明の組成物には農化学的活性成分、たとえば、殺虫剤、除草剤、植物成長調節剤、殺菌剤および肥料を加えることもできる。

【0042】

下記製造例および実施例は本発明を例示するのみであり、本発明の範囲を制限しない。

【0043】

製造例1:メチル(2E)-3-メトキシ-2-(2'-プロモメチル)フェニル-2-プロペノイト(式(II-a)の化合物)の製造

段階1:メチルo-トリルアセテートの製造

o-トリル酢酸30.0g(0.2モル)をメタノール100mLに溶かした後、これに濃い硫酸5mLを加え、生成溶液を6~12時間加熱しながら攪拌した。生成した溶液を冷却した後、減圧下で溶媒を除去して残滓を得た。この残滓を水で2回洗浄した後、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥した後、減圧下で溶媒を除去した。このようにして得られた残滓を、溶離剤としてn-ヘキサンと酢酸エチル(4:1)の混合物を用いてカラムクロマトグラフィーして標題化合物32.15g(収率98%)を無色液体として得た。

【0044】

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) (ppm) 7.21-7.01(m, 4H), 3.61(s, 3H), 3.60(s, 2H), 2.35(s, 3H)

MS (m/e): 164(M+, 42), 133(100), 31(82)。

【0045】

段階2:メチル3-ヒドロキシ-2-(2'-メチル)フェニル-2-プロペノイトの製造

段階1で得られた化合物24.6g(0.15モル)およびメトキシ化ナトリウム24.3g(0.45モル)をトルエン300mLに加え、冷却および攪拌しながらこれにギ酸メチル27g(0.45モル)を1時間にわたって滴下した。生成した溶液を室温で12時間攪拌した後、水で2または3回抽出した。合わせた水層を濃い硫酸で酸性化した後、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥し、減圧下で溶媒を除去して残滓を得た。この残滓を、溶離剤としてn-ヘキサンと酢酸エチル(9:1)の混合物を

10

20

30

40

50

用いてカラムクロマトグラフィーして標題化合物 27.36 g (収率 95%) を無色液体として得た。

【0046】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) (ppm) 11.92(d, 1H), 7.32-7.01(m, 4H), 3.71(s, 3H), 2.21(s, 3H)

MS (m/e): 192(M^+ , 26), 160(52), 132(48), 84(100)。

【0047】

段階3: メチル3-メトキシ-2-(2'-メチル)フェニル-2-プロペノエイトの製造
前記段階2で得られた化合物 19.2 g (0.1モル)、硫酸ジメチル 15.12 g (0.12モル) および炭酸カリウム 13.82 g (0.1モル) をアセトン 200 mL に加え、生成した溶液を加熱しながら12時間攪拌した。溶媒を減圧下で除去し、残滓を酢酸エチルで抽出した。硫酸マグネシウム上で有機層を乾燥した後、溶媒を減圧下で除去して残滓を得た。この残滓を、n-ヘキサンと酢酸エチル(4:1)の混合物を溶離剤として用いてカラムクロマトグラフィーして標題化合物 17.1 g (収率 83%) を無色液体として得た。このように得られた標題化合物はE異性体 82%とZ異性体 18%からなつた。

【0048】

<E異性体(upper spot)>

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) (ppm) 7.51(s, 1H), 7.35-6.98(m, 4H), 3.79(s, 3H), 3.68(s, 3H), 2.21(s, 3H)

MS (m/e): 206(M^+ , 10), 176(73), 117(100), 77(57)

<Z異性体(down spot)>

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) (ppm) 7.34-6.98(m, 4H), 6.50(s, 1H), 3.85(s, 3H), 3.68(s, 3H), 2.21(s, 3H)

MS (m/e): 206(M^+ , 8), 176(100), 117(92), 77(30)

これらの異性体を分離してE異性体を次の段階で用いた。

【0049】

段階4: メチル(2E)-3-メトキシ-2-(2'-ブromoメチル)フェニル-2-プロペノエイトの製造

前記段階3で得られたメチル(2E)-3-メトキシ-2-(2'-メチル)フェニル-2-プロペン酸エステル 18.54 g (0.09モル)とN-ブromoコハク酸イミド 16.0 g (0.09モル) を四塩化炭素 100 mL に加えた。次いで、これに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.16 g (1ミリモル) を加え、生成溶液を加熱しながら12時間攪拌した。生成溶液を冷却し、濾過してコハク酸イミドを除去した。減圧下で溶媒を除去し、得られた油状残滓を、溶離剤としてn-ヘキサンと酢酸エチル(4:1)の混合物を用いてカラムクロマトグラフィーして標題化合物 21.73 g (収率 85%) を無色固体として得た。

【0050】

融点: 64 ~ 65

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) (ppm) 7.63(s, 1H), 7.51-7.09(m, 4H), 4.40(s, 2H), 3.82(s, 3H), 3.69(s, 3H)

MS (m/e): 284(M^+ , 10), 253(12), 205(21), 173(38), 145(100)。

【0051】

製造例2: メチル(2E)-2-メトキシイミノ-2-(2'-ブromoメチル)フェニルアセテート(式(II-b)の化合物)の製造

段階1: メチルo-メチルベンゾイルホルメートの製造

窒素雰囲気下で、無水エーテル 300 mL にマグネシウム 5.1 g (0.21モル) を入れ、これに2-ブromotolエン 34.18 g (0.2モル) を滴下してグリニャール試薬を製造した。このグリニャール試薬を -78 に冷却し、これにシュウ酸ジメチル 23.6 g (0.2モル) を滴下した。生成溶液を30分間攪拌し、粉碎した氷と混合し、20

10

20

30

40

50

%塩酸で酸性化した後、エーテルで抽出した。有機層を水で3回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥した後、溶媒を減圧下で除去して残滓を得た。この残滓を、溶離剤としてn-ヘキサンと酢酸エチル(9:1)の混合物を用いてカラムクロマトラフィーして標題化合物24.2g(収率68%)を無色液体として得た。

【0052】

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) (ppm) 7.88-7.01(m, 4H), 3.98(s, 3H), 2.65(s, 3H) MS (m/e): 178(M⁺, 21), 119(100), 91(71), 65(37)。

【0053】

段階2:メチル2-メトキシイミノ-2-(2'-メチル)フェニルアセテートの製造
o-メチルヒドロキシルアミン塩酸塩8.35g(0.1モル)とピリジン8.1mL(0.1モル)をメタノール100mLに加えた後、これに、前記段階1で得られた化合物17.8g(0.1モル)を加えた。生成溶液を12時間加熱しながら攪拌し、減圧下で濃縮した。生成溶液を水と混合し、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥した後、減圧下で溶媒を除去して残滓を得た。この残滓を、溶離剤としてn-ヘキサンと酢酸エチル(4:1)の混合物を用いてカラムクロマトグラフィーして標題化合物19.04g(収率92%)を無色液体として得た。

【0054】

このように得られた標題化合物はZ異性体50%とE異性体50%からなった。Z異性体は液状であり、E異性体はn-ヘキサンで再結晶して得られた固体であった。E異性体の構造はX-線結晶法で確認した。

【0055】

<Z異性体(upper spot)>

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) (ppm) 7.41-7.15(m, 4H), 4.01(s, 3H), 3.85(s, 3H), 2.45(s, 3H)

MS (m/e): 207(M⁺, 8), 176(41), 116(100), 89(62)

<E異性体(down spot)>

融点: 63 ~ 64

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) (ppm) 7.38-7.05(m, 4H), 4.04(s, 3H), 3.85(s, 3H), 2.19(s, 3H)

MS (m/e): 207(M⁺, 11), 176(82), 116(100), 89(70)

E異性体を次の段階で用いた。

【0056】

段階3:メチル(2E)-2-メトキシイミノ-2-(2'-ブromoメチル)フェニルアセテートの製造

前記段階2で得られたメチル(2E)-2-メトキシイミノ-2-(2'-メチル)フェニルアセレート9.0g(0.0435モル)とN-ブromoコハク酸イミド7.74g(0.0435モル)を四塩化炭素50mLに加えた後、これに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.16g(1ミリモル)を加えた。生成溶液を加熱しながら12時間攪拌し、減圧下で溶媒を除去して油状残滓を得、これを、溶離剤としてn-ヘキサンと酢酸エチル(4:1)の混合物を用いてカラムクロマトグラフィーして標題化合物11.08g(収率90%)を無色液体として得た。

【0057】

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) (ppm) 7.62-7.01(m, 4H), 4.39(s, 2H), 4.04(s, 3H), 3.85(s, 3H)

MS (m/e): 285(M⁺, 46), 252(35), 175(100), 146(94), 116(78)。

【0058】

製造例3:3-ベンジルオキシベンズアルドキシム(式(III-a)の化合物)の製造

段階1:3-ベンジルオキシベンズアルデヒドの製造

3-ヒドロキシベンズアルデヒド24.2g(0.2モル)と塩化ベンジル25.32g(0.2モル)をアセトン500mLに入れた後、これに炭酸ナトリウム21.2g(0.2モル)

10

20

30

40

50

を加えた。生成溶液を12～24時間加熱しながら攪拌した後、室温に冷却した。溶媒を減圧除去し、得られた残滓を水で洗浄した後、酢酸エチルで2回抽出した。有機層を乾燥した後、溶媒を減圧除去して残滓を得た。得られた残滓を、溶離剤としてn-ヘキサンと酢酸エチル(9:1)の混合物を用いてカラムクロマトグラフィーして無色液状の標題化合物35.6gを得た(収率84%)。

【0059】

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) (ppm) 10.01(s, 1H), 7.67-7.18(m, 9H), 5.14(s, 2H) MS (m/e) : 212(M⁺, 32), 121(73), 91(100)。

【0060】

段階2: 3-ベンジルオキシベンズアルドキシムの製造

段階1で得られた化合物31.8g(0.15モル)とヒドロキシルアミン塩酸塩11.47g(0.165モル)をメチルアルコール200mLに入れ、これにピリジン13.35mL(0.165モル)を加えた。生成溶液を1時間還流した後、水と混合して酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥した後、溶媒を減圧除去して白色残滓を得た。この残滓をn-ヘキサン100mLで洗浄して標題化合物30.3gを得た(収率89%)。

【0061】

融点: 58～59

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) (ppm) 8.62(b, 1H), 8.18(s, 1H), 7.54-7.02(m, 9H), 5.13(s, 2H)

MS (m/e): 227(M⁺, 32), 91(100), 65(45)。

【0062】

製造例4および5: 3-ベンジルオキシフェニルメチルオキシム(式(III-b)の化合物)および3-ベンジルオキシフェニルトリフルオロメチルオキシム(式(III-c)の化合物)の製造

3-ヒドロキシベンズアルデヒドの代わりに3-ヒドロキシフェニルメチルケトンおよび3-ヒドロキシフェニルトリフルオロメチルケトンを用いたことを除いては製造例3の手順を繰り返して標題化合物を製造した。

【0063】

製造例3～5で製造した化合物の分析データを下記表1に示す。

【0064】

【表1】

表1

製造例	R ¹	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int.)	融点 (°C)	収率 (%)	生成物
3	H	10.01(s, 1H), 7.67-7.18(m, 9H), 5.14(s, 2H)	212(32), 121(73), 91(100)	-	84	中間体
4	CH ₃	7.82-7.02(m, 9H), 5.14(s, 2H), 2.28(s, 3H)	226(37), 135(63), 91(100)	-	86	
5	CF ₃	8.10-7.01(m, 9H), 5.15(s, 2H)	280(42), 211(23), 91(100), 65(47)	-	74	
3	H	8.62(b, 1H), 8.18(s, 1H), 7.54-7.02(m, 9H), 5.13(s, 2H)	227(32), 91(100), 65(45)	58-59	89	式(III) の 化合物
4	CH ₃	8.62(b, 1H), 7.51-6.96(m, 9H), 5.10(s, 2H), 2.29(s, 3H)	241(35), 91(100), 65(45)	61-62	84	
5	CF ₃	9.02(b, 1H), 7.61-6.94(m, 9H), 5.12(s, 2H)	295(48), 91(100), 65(18)	72-73	82	

製造例6: メチル(2E)-3-メトキシ-2-[2-[(3-ベンジルオキシフェニル)イ

10

20

30

40

50

ミノ]オキシ]メチルフェニル]-プロペノイト(式(IV-a)の化合物)

メチル(2E)-3-メトキシ-2-(2'-プロモメチル)フェニル-2-プロペノイト 5.7 g (0.02 モル)と製造例3で得られた3-ベンジルオキシベンズアルドキシム 4.54 g (0.02 モル)をアセトン 50 mL に入れ、これに炭酸カリウム 2.76 g (0.02 モル)を加えた。生成溶液を24時間加熱還流してから室温に冷却し、溶媒を減圧除去した。得られた残滓を水と混合し、酢酸エチルで3回抽出した。有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥した後、濾過した。濾液を溶離剤としてn-ヘキサンと酢酸エチル(4:1)の混合物を用いてカラムクロマトグラフィーして褐色液体状の標題化合物 5.86 g を得た(収率 68%)。

【0065】

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) (ppm) 8.01(s, 1H), 7.52(s, 1H), 7.51-6.82(m, 13H), 5.18(s, 2H), 5.04(s, 2H), 3.73(s, 3H), 3.61(s, 3H)

MS (m/e): 431(M⁺, 21), 205(39), 189(50), 145(100), 91(67)。

【0066】

製造例7~11: 中間体としての式(IV-b)~式(IV-f)の化合物の製造

製造例1で得られたメチル(2E)-3-メトキシ-2-(2'-プロモメチル)フェニル-2-プロペノイトおよび製造例2で得られたメチル(2E)-2-メトキシイミノ-2-(2'-プロモメチル)フェニルアセテートと製造例3~5で得られたオキシム化合物を用いたことを除いては製造例6の手順を繰り返して中間体としての式(IV-b)~式(IV-f)の化合物を得た。

【0067】

製造例6~11で製造した化合物の分析データを下記表2に示す。

【0068】

【表2】

表 2

製造例	X	R ¹	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int.)	収率 (%)
6	CH	H	8.01(s, 1H), 7.52(s, 1H), 7.51-6.82(m, 13H), 5.18(s, 2H), 5.04(s, 2H), 3.73(s, 3H), 3.61(s, 3H)	431(21), 205(39), 189(50), 145(100), 91(67)	68
7	CH	CH ₃	7.59(s, 1H), 7.57-7.12(m, 13H), 5.17(s, 2H), 5.03(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.20(s, 3H)	445(37), 205(47), 189(37), 145(100), 91(87)	64
8	CH	CF ₃	7.57(s, 1H), 7.48-7.01(m, 13H), 5.19(s, 2H), 5.01(s, 2H), 3.74(s, 3H), 3.62(s, 3H)	499(33), 278(57), 205(76), 189(66), 145(100), 91(89)	77
9	N	H	8.06(s, 1H), 7.55-6.99(m, 13H), 5.17(s, 2H), 5.09(s, 2H), 3.91(s, 3H), 3.71(s, 3H)	432(27), 401(38), 227(51), 206(47), 84(100), 47(79)	67
10	N	CH ₃	7.64-6.87(m, 13H), 5.16(s, 2H), 5.05(s, 2H), 3.92(s, 3H), 3.73(s, 3H), 2.14(s, 3H)	446(31), 227(57), 206(53), 84(100)	61
11	N	CF ₃	7.71-6.90(m, 13H), 5.18(s, 2H), 5.04(s, 2H), 3.91(s, 3H), 3.72(s, 3H)	500(43), 278(51), 222(64), 107(100)	72

製造例12: メチル(2E)-3-メトキシ-2-[2-[[(3-ヒドロキシフェニル)イミノ]オキシ]メチルフェニル]プロペノイト(式(V-a-1)の化合物)の製造

メチル(2E)-3-メトキシ-2-[2-[[(3-ベンジルオキシフェニル)イミノ]オキシ]メチルフェニル]プロペノイト 5.17 g (0.012 モル)をメチルアルコール 50 mL

10

20

30

40

50

に溶解した後、これに触媒量の5%パラジウム/活性炭[Pd(C), palladium on activated carbon 5%](25mg, 0.1ミリモル)を加えた。生成混合物を水素化反応器で水素加圧下6時間攪拌しながら反応させた。反応混合液を濾過して活性炭成分を除去した後、溶媒を減圧除去した。得られた残滓を、溶離剤としてn-ヘキサンと酢酸エチル(2:1)の混合物を用いてカラムクロマトグラフィーして褐色液状の標題化合物3.64gを得た(収率:89%)。

【0069】

¹H-NMR(CDCl₃, TMS) (ppm) 8.02(s, 1H), 7.54(s, 1H), 7.53-6.84(m, 8H), 5.18(s, 2H), 6.48(b, 1H), 5.14(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.67(s, 3H)

MS(m/e): 341(M⁺, 41), 250(37), 189(57), 145(100), 103(20).

10

【0070】

製造例13~17: 中間体としての式(V-a-2)ないし式(V-a-6)の化合物の製造
製造例7~11で得られた中間体を用いたことを除いては製造例12の手順を繰り返して中間体としての式(V-a-2)ないし式(V-a-6)のフェノール系エステル化合物を製造した。

【0071】

前記製造例12~17で製造した化合物の分析データを下記表3に示す。

【0072】

【表3】

表 3

製造例	X	R ¹	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int.)	収率 (%)
12	CH	H	8.02(s, 1H), 7.54(s, 1H), 7.53-6.84(m, 8H), 6.48(b, 1H), 5.14(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.67(s, 3H)	341(41), 250(37), 189(57), 145(100), 103(20)	89
13	CH	CH ₃	7.59(s, 1H), 7.53-6.98(m, 8H), 5.71(b, 1H), 5.13(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.19(s, 3H)	355(33), 205(35), 189(37), 145(100), 134(69)	83
14	CH	CF ₃	7.58(s, 1H), 7.54-6.81(m, 8H), 6.55(b, 1H), 5.16(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.66(s, 3H)	409(31), 221(38), 205(62), 189(99), 145(100), 131(38)	85
15	N	H	7.98(s, 1H), 7.56-6.77(m, 8H), 6.54(b, 1H), 5.11(s, 2H), 3.91(s, 3H), 3.72(s, 3H)	342(32), 206(76), 138(100), 59(46)	87
16	N	CH ₃	7.50-6.78(m, 8H), 6.55(b, 1H), 5.10(s, 2H), 3.99(s, 3H), 3.76(s, 3H), 2.14(s, 3H)	356(43), 222(30), 131(75), 116(100), 59(42)	87
17	N	CF ₃	7.61-6.81(m, 8H), 6.38(b, 1H), 5.12(s, 2H), 3.98(s, 3H), 3.77(s, 3H)	410(37), 222(38), 206(33), 131(65), 116(100), 59(62)	80

20

30

40

製造例18: N-メチル(2E)-3-メトキシ-2-[2-[[[3-ヒドロキシフェニル)イミノ]オキシ]メチルフェニル]-プロペナミド(式(V-b-1)の化合物)の製造
メチル(2E)-3-メトキシ-2-[2-[[[3-ヒドロキシフェニル)イミノ]オキシ]メチルフェニル]プロペノエイト3.41g(0.01モル)をメチルアルコール50mLに溶解した後、これにメチルアミン40mL(40%水溶液)を加えた。生成溶液を12時間攪拌した後、溶媒を減圧除去した。得られた残滓を酢酸エチルで抽出した。有機層を乾燥した後、溶媒を減圧除去した。このようにして得られた残滓を、溶離剤としてn-ヘキサンと酢酸エチル(2:1)の混合物を用いてカラムクロマトグラフィーして褐色液状の標題化合物2.90gを得た(収率85%)。

【0073】

50

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) (ppm) 8.01(s, 1H), 7.55(s, 1H), 7.54-6.88m, 8H), 6.53(b, 1H), 6.34(b, 1H), 5.142s, 2H), 3.81(s, 3H), 2.79(d, 3H)

MS (m/e): 340(M⁺, 38), 188(100), 144(72)。

【 0 0 7 4 】

製造例 19 ~ 23 : 式 (V-b-2) ないし式 (V-b-6) の化合物の製造

製造例 13 ~ 17 で得られた中間体を用いたことを除いては、製造例 18 の手順を繰り返して中間体としての式 (V-b-2) ないし式 (V-b-6) のフェノール性アミド化合物を製造した。

【 0 0 7 5 】

製造例 18 ~ 23 で製造した化合物の分析データを下記表 4 に示す。

【 0 0 7 6 】

【 表 4 】

表 4

製造例	X	R ¹	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int.)	収率 (%)
18	CH	H	8.01(s, 1H), 7.55(s, 1H), 7.54-6.88(m, 8H), 6.53(b, 1H), 6.34(b, 1H), 5.12(s, 2H), 3.81(s, 3H), 2.79(d, 3H)	340(38), 188(100), 144(72)	85
19	CH	CH ₃	7.57(s, 1H), 7.56-6.38(m, 8H), 6.23(b, 1H), 5.12(s, 2H), 5.87(b, 1H), 5.17(s, 2H), 3.79(s, 3H), 2.83(d, 3H), 1.18(s, 3H)	354(26), 188(100), 144(58), 65(49)	87
20	CH	CF ₃	7.55(s, 1H), 7.54-6.88(m, 8H), 6.27(b, 1H), 5.12(s, 2H), 5.37 (b, 1H), 5.13(s, 2H), 3.80(s, 3H), 2.86(d, 3H)	408(37), 188(100), 144(64)	83
21	N	H	8.00(s, 1H), 7.57-7.08(m, 8H), 6.74(b, 1H), 6.48(b, 1H), 5.12(s, 2H), 5.09(s, 2H), 3.93(s, 3H), 2.86(d, 3H)	341(44), 241(37), 222(870), 132(63), 58(100)	84
22	N	CH ₃	7.58-7.01(m, 8H), 6.82(b, 1H), 6.54(b, 1H), 5.12(s, 2H), 5.08(s, 2H), 3.95(s, 3H), 2.81(d, 3H), 2.13(s, 3H)	355(51), 221(50), 132(82), 116(99), 58(100)	87
23	N	CF ₃	7.64-6.92(m, 8H), 6.80(b, 1H), 6.42(b, 1H), 5.12(s, 2H), 5.10(s, 2H), 3.83(s, 3H), 2.84(d, 3H)	409(42), 379(64), 321(100), 132(78), 88(62)	86

製造例 24 : 2, 2 - ジフルオロスチレン (式 (VI-a) の化合物) の製造

段階 1 : 2, 2 - トリフルオルメチルフェニルケトンの製造

窒素雰囲気下で、無水ジエチルエーテル 300 mL にマグネシウム 5.1 g (0.21 モル) を加え、これにプロモベンゼン 31.4 g (0.2 モル) を滴下してグリニャール試薬を製造した。このグリニャール試薬を -78 に冷却し、これにトリフルオロ酢酸エチル 28.4 g (0.2 モル) を滴下した。生成溶液を 1 時間攪拌し、粉碎した氷と混合し、濃塩酸で酸性化した後、ジエチルエーテルで 3 回抽出した。有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥した後、溶媒を減圧下で除去して残滓を得た。この残滓を、64 ~ 65 / 33 mmHg で蒸留して無色油状の標題化合物 24.74 g (収率 71%) を得た。

【 0 0 7 7 】

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) (ppm) 7.52-7.12(m, 5H)

MS (m/e): 174(M⁺, 21), 105(100), 77(82), 69(54)。

【 0 0 7 8 】

10

20

30

40

50

段階 2 : 1 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルベンゼンの製造

前記段階 1 で得られた化合物 1 2 . 2 g (0.07 モル) をメタノール 1 5 0 m L に溶解した後、これにホウ水素化ナトリウム 1 . 3 2 g (0.035 ミリモル) を 3 0 分間滴下した。生成溶液を室温で 2 時間攪拌した後、溶媒を除去した。これに酢酸エチルを加え、生成溶液を水で 3 回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥し、減圧下で溶媒を除去して残滓を得た。この残滓を、5 0 ~ 5 1 / 1 mmHg で蒸留して無色液状の標題化合物 1 2 . 0 7 g (収率 9 8 %) を得た。

【 0 0 7 9 】

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) (ppm) 7.54-7.13(m, 5H), 4.87(q, 1H), 4.29(brs, 1H) MS (m/e) : 176(M⁺, 39), 107(26), 79(91)。

10

【 0 0 8 0 】

段階 3 : 1 - クロロ - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルベンゼンの製造

前記段階 2 で得られた化合物 1 1 . 9 7 g (0.068 モル) と塩化チオニル 8 3 g (0 . 7 モル) をトルエン 1 0 0 m L に加え、混合物を加熱しながら 1 2 時間攪拌した。生成溶液を冷却し、水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥し、減圧下で溶媒を除去して残滓を得た。この残滓を、溶離剤として n - ヘキサンを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーして標題化合物 9 . 9 g (収率 7 2 %) を無色液体として得た。

【 0 0 8 1 】

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) (ppm) 7.62-7.15(m, 5H), 5.10(q, 1H) MS (m/e) : 194(M⁺, 94), 125(100), 83(30), 44(81)。

20

【 0 0 8 2 】

段階 4 : 2 , 2 - ジフルオロスチレンの製造

前記段階 3 で得られた化合物 9 . 7 g (0.05 モル) を無水テトラヒドロフラン 5 0 m L に溶解し、これに活性亜鉛 3 . 2 7 g (0.05 モル) を加えた。生成溶液を攪拌および加熱しながら 1 2 時間還流した。生成溶液を冷却し、濾過して沈澱した塩を除去した。減圧下で溶媒を除去し、残滓を、5 8 ~ 5 9 / 4 9 mmHg で蒸留して無色液状の標題化合物 6 . 0 9 g (収率 8 7 %) を得た。

【 0 0 8 3 】

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) (ppm) 7.45-7.10(m, 5H), 5.20(dd, 1H, J=26Hz, J=4Hz) MS (m/e) : 140(M⁺, 100), 120(26), 84(16), 44(32)。

30

【 0 0 8 4 】

製造例 2 5 ~ 4 0

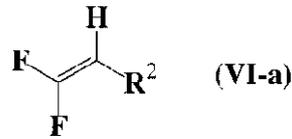
製造例 2 4 の工程を繰り返して種々の式 (VI-a) のフッ素化されたビニル化合物を得た。製造例 2 4 ~ 4 0 で得られた化合物の ¹H - NMR および MS 分析データを下記表 5 に示す。

【 0 0 8 5 】

【表 5】

表 5

置換された2, 2-ジフルオロスチレン



製造例	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e)(m/e) (M, int)	収率 (%)	沸点 (mmHg)
24	C ₆ H ₅ -	7.45-7.10(m, 5H), 5.20(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz)	140(100), 120(26), 84(16), 44(32)	87	58-59 (49)
25	3-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	7.48-6.92(m, 4H), 5.21(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz), 2.28(s, 3H)	154(39), 135(29), 64(41), 45(100)	87	カラム
26	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	7.45-6.89(m, 4H), 5.26(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz), 2.27(s, 3H)	154(100), 35(62), 45(54)	86	カラム
27	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄ -	7.39-7.06(m, 4H), 5.25(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz), 2.62(q, 2H), 1.21(t, 3H)	168(33), 53(100), 133(25), 84(34)	75	カラム
28	4-n-C ₄ H ₉ - -C ₆ H ₄ -	7.24-7.10(m, 4H), 5.20(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz), 2.54(t, 2H), 1.62-1.21(m, 4H), 0.92(t, 3H)	196(100), 77(64), 158(32)	77	カラム
29	3,4-(CH ₃) ₂ - -C ₆ H ₃ -	7.32-7.02(m, 3H), 5.27(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz), 2.22(s, 6H)	168(32), 133(49), 44(100)	91	カラム
30	3,5-(CH ₃) ₂ - -C ₆ H ₃ -	7.01-6.89(m, 3H), 5.20(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz), 2.24(s, 6H)	168(82), 153(46), 84(100), 62(59)	98	カラム
31	3-CH ₃ O- -C ₆ H ₄ -	7.50-6.69(m, 4H), 5.19(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz), 3.79(s, 3H)	170(100), 140(36), 127(42), 77(24)	98	33-34(1)
32	4-CH ₃ O- -C ₆ H ₄ -	7.51-6.69(m, 4H), 5.29(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz), 3.86(s, 3H)	170(100), 55(68), 127(92), 84(21)	80	カラム
33	4-C ₂ H ₅ O- -C ₆ H ₄ -	7.49-6.81(m, 4H), 5.26(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz), 4.10(q, 2H), 1.26(t, 3H)	184(82), 127(100), 53(40)	79	カラム

10

20

30

40

製造例	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e)(m/e) (M, int)	収率 (%)	沸点 (mmHg)
34	3,4-OCH ₂ O -C ₆ H ₃	7.81-7.28(m, 3H), 6.08(s, 2H), 5.27(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz)	184(48), 165(100), 146(39)	83	カラム
35	3-Cl-C ₆ H ₄	7.36-7.12(m, 4H), 5.26(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz)	174(94), 119(38), 84(100), 48(93)	95	カラム
36	4-Cl-C ₆ H ₄	7.48-7.29(m, 4H), 5.23(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz)	174(58), 139(36), 119(29), 84(100), 49(56)	81	カラム
37	3-F-C ₆ H ₄	7.59-6.78(m, 4H), 5.21(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz)	158(21), 84(100), 47(42)	75	カラム
38	4-F-C ₆ H ₄	7.76-6.91(m, 4H), 5.25(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz)	158(100), 39(27)	88	カラム
39	3-CH ₃ -4-Cl -C ₆ H ₃	7.34-7.02(m, 3H), 5.24(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz), 2.34(s, 3H)	188(100), 53(71), 133(30)	87	カラム
40	(ナフタレン -2-イル) C ₁₀ H ₇ -2-イル	8.13-7.45(m, 7H), 5.81(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz)	190(89), 70(100), 138(28), 85(44)	90	カラム

10

20

製造例 4 1 : 2 , 2 - ジフルオロ - 1 - トリフルオロメチルスチレン (式 (VI-b) の化合物) の製造

窒素雰囲気下、10 以下の温度で、無水テトラヒドロフラン 100 mL にトリフェニルホスフィン 26.2 g (0.1 モル) を加え、これにジプロモジフルオロメタン 25.2 g (0.12 モル) を滴加した。生成溶液を 30 分間攪拌した後、これに前記製造例 2 4 の段階 1 で得られた化合物 8.71 g (0.05 モル) を加えた。生成溶液を 48 時間加熱還流し、冷却した後減圧下で蒸留した。得られた油を 51 ~ 52 / 44 mmHg で再蒸留して無色液状の標題化合物 7.07 g を得た (収率 68%) 。

30

【 0086 】

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) (ppm) 7.59-7.31(m, 5H) 3.79(s, 3H)

MS (m/e): 208(M⁺, 48), 84(83), 43(100)。

【 0087 】

製造例 4 2 ~ 5 9

4 - プロモベンゼンの代わりに対応するハロゲン化物を用いて製造例 4 1 の工程を繰り返して種々の式 (VI-b) の化合物を得た。これらの化合物の ¹H-NMR および MS データを下記表 6 に示す。

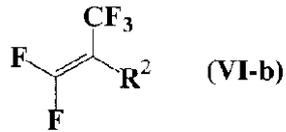
【 0088 】

【 表 6 】

40

表 6

置換された2, 2-ジフルオロ-1-トリフルオロメチルスチレン



製造例	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)	収率 (%)	沸点 (mmHg)
41	C ₆ H ₅ -	7.59-7.31(m, 5H)	208(48), 84(83), 43(100)	68	51-52 (44)
42	3-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	7.46-6.98(m, 4H), 2.43(s, 3H)	222(20), 203(70), 134(100)	45	カラム
43	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	7.32-7.18(m, 4H), 2.45(s, 3H)	222(64), 203(23), 134(100)	62	カラム
44	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄ -	7.38-7.25(m, 4H), 2.68(q, 2H), 1.19(t, 3H)	236(20), 145(100), 90(54)	62	カラム
45	4-n-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -	7.32-7.25(m, 4H), 2.69(t, 2H), 2.01-1.23(m, 4H), 1.09(t, 3H)	264(30), 221(37), 151(36), 84(100), 57(50)	58	カラム
46	3,4 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -	7.28-7.02(m, 3H), 2.38(s, 3H), 2.32(s, 3H)	236(18), 84(33), 45(100)	78	カラム
47	3,5 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -	7.32-7.12(m, 3H), 2.41(s, 6H)	236(29), 217(68), 148(100), 45(92)	98	カラム
48	3-CF ₃ -C ₆ H ₄ -	7.82-7.18(m, 4H)	276(52), 257(92), 188(100)	52	カラム
49	4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -	7.81-7.42(m, 4H)	276(42), 257(78), 188(95), 107(100)	64	カラム
50	3-CH ₃ O -C ₆ H ₄ -	7.48-6.87(m, 4H), 3.81(s, 3H)	238(42), 207(45), 139(100), 69(94)	54	75(10)

10

20

30

製造例	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)	収率 (%)	沸点 (mmHg)
51	4-CH ₃ O -C ₆ H ₄ -	7.48-6.79(m, 4H), 3.79(s, 3H)	238(69), 195(14), 145(35), 74(33), 59(100)	79	72-74 (10)
52	4-C ₂ H ₅ O -C ₆ H ₄ -	7.51-6.85(m, 4H), 4.12(q, 2H), 1.29(t, 3H)	252(47), 233(100), 84(64)	73	カラム
53	3,4 -OCH ₂ O -C ₆ H ₃ -	7.01-6.79(m, 3H), 6.01(s, 2H)	252(46), 233(63), 164(82), 69(100)	72	カラム
54	3-Cl-C ₆ H ₄ -	7.54-7.23(m, 4H)	242(26), 223(72), 188(49), 69(100)	63	カラム
55	4-Cl -C ₆ H ₄ -	7.56-7.21(m, 4H)	242(35), 174(70), 139(100), 69(79)	45	58(10)
56	3-F -C ₆ H ₄ -	7.53-6.96(m, 4H)	226(52), 207(25), 84(100)	54	カラム
57	4-F -C ₆ H ₄ -	7.52-6.83(m, 4H)	226(20), 84(100)	63	カラム
58	4-Br -C ₆ H ₄ -	7.81-7.19(m, 4H)	286(100), 207(86), 138(66), 69(57)	43	カラム
59	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃ -	7.57-7.19(m, 3H)	276(100), 241(45)	84	85(10)

10

20

30

製造例 60 : 1 - [3 - (1 - フルオロ - 2 - フェニル) エテニルオキシ]フェニルメチル
オキシム (式(VII-a)の化合物)の製造

段階 1 : 1 - [3 - (1 - フルオロ - 2 - フェニル) エテニルオキシ]フェニル - 2 - エタ
ノンの製造

乾燥容器において、メチルエチルケトン 400 mL に 3 - ヒドロキシアセトフェノン 68
g (0.5 モル)を加え、これに炭酸カリウム 83 g (0.6 モル)を加えた。生成溶液を 30 分
間攪拌し、これに製造例 24 で得られた 2, 2 - ジフルオロスチレン 70 g (0.5 モル)を
徐々に加えた。生成液を 24 時間加熱しながら攪拌した後、濾過して固形分を除去した。
濾液を濃縮し、残滓を水で洗浄した後、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウ
ム上で乾燥した後溶媒を減圧下で除去した。残滓を 188 ~ 190 / 1 mmHg で蒸留
して無色液状の標題化合物 118.5 g (収率 92%)を得た。

40

【0089】

¹H-NMR(CDCl₃, TMS) (ppm) 7.77-7.15(m, 9H), 5.75(d, 0.8H(E)), 5.38(d, 0.2H(Z)),
2.59(s, 3H)

MS (m/e): 256(M⁺, 100), 165(27), 109(62), 91(32), 43(72)。

【0090】

段階 2 : 1 - [3 - (1 - フルオロ - 2 - フェニル)エテニルオキシ]フェニルメチルオキシ
ムの製造

前記段階 1 で得られた化合物 76.8 g (0.3 モル)とヒドロキシルアミン塩酸塩 22.2
g (0.32 モル)をメタノール 500 mL に加え、これにピリジン 25.9 mL (0.32 モル

50

)を加えた。生成溶液を室温で30分間攪拌した後、濃縮して溶媒を除去した。残滓を水と混合して酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥した後溶媒を減圧除去した。残滓を、溶離剤としてn-ヘキサンと酢酸エチルの混合物(4:1)を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーして標題化合物76.4g(収率94%)を得た。

【0091】

¹H-NMR(CDCl₃, TMS) (ppm) 8.26(br.s, 1H), 7.46-7.16(m, 9H), 5.74(d, 0.8H(E)), 5.37(d, 0.2H(Z)), 2.29(s, 3H)

MS (m/e): 271(M⁺, 100), 118(42), 109(41), 90(22)。

【0092】

製造例61: 1-[3-(1,3,3,3-テトラフルオロ-2-フェニル)-1-プロペニルオキシ]フェニルメチルオキシム(式(VII-b)の化合物)の製造 10

2,2-ジフルオロスチレンの代わりに2,2-ジフルオロ-1-トリフルオロメチルスチレンを用いたことを除いては、製造例60の手順を繰り返して標題化合物を無色液体として得た。

【0093】

¹H-NMR(CDCl₃, TMS) (ppm) 8.44(br.s, 1H), 7.51-6.99(m, 9H), 2.25(s, 3H) MS (m/e): 339(M⁺, 100), 186(37), 134(40), 117(26), 89(36)。

【0094】

実施例1: メチル(2E)-3-メトキシ-2-{2'-[[[3'''-(1'''-フルオロ-2'''-フェニル-1'''-エテニルオキシ)フェニル]イミノ]オキシ]メチルフェニル}プロペノ 20
エイト(化合物1)の製造

窒素雰囲気下で、アセトニトリル10mLに製造例12で得られた化合物341mg(1ミリモル)を加え、これに水素化ナトリウム40mg(1ミリモル、60%鉱油分散液)を加えた。生成溶液を30分間攪拌した後、製造例24で得られた化合物140mg(1ミリモル)を徐々に加えた。生成溶液を4時間加熱しながら攪拌した後、水と混合し、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥した後溶媒を減圧除去した。残滓を、溶離剤としてn-ヘキサンと酢酸エチルの混合物(4:1)を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーして無色液状の標題化合物420mg(収率91%)を得た。

【0095】

¹H-NMR(CDCl₃, TMS) (ppm) 8.04(s, 1H), 7.58(s, 1H), 7.50-7.08(m, 13H), 5.68(d, 1 30
H), 5.09(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.65(s, 3H)

¹⁹F-NMR(CDCl₃, CFCI₃) (ppm): -83.066(d, 1F, J=28.614Hz, Z異性体), -83.344(d, 1F, J=5.55Hz, E異性体)

MS(m/e): 461(M⁺, 48), 205(33), 189(63), 145(100), 103(15)。

【0096】

実施例16: N-メチル(2E)-3-メトキシ-2-{2'-[[[3'''-(1'''-フルオロ-2'''-フェニル-1'''-エテニルオキシ)フェニル]イミノ]オキシ]メチルフェニル}プロペナミド(化合物16)の製造

窒素雰囲気下で、アセトニトリル10mLに製造例18で得られた化合物170mg(0.5ミリモル)を加え、これに水素化ナトリウム40mg(1ミリモル、60%鉱油分散液)を加えた。生成溶液を30分間攪拌した後、製造例24で得られた化合物70mg(0.5ミリモル)を徐々に加えた。生成溶液を4時間加熱しながら攪拌した後、水と混合し、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥した後溶媒を減圧除去した。残滓を、溶離剤としてn-ヘキサンと酢酸エチルの混合物(4:1)を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーして無色液状の標題化合物221mg(収率96%)を得た。 40

【0097】

¹H-NMR(CDCl₃, TMS) (ppm) 8.07(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.59-6.89(m, 13H), 5.71(d, 1
H), 5.17(s, 2H), 4.14(br, 1H), 3.64(s, 3H), 2.96(d, 3H)

MS(m/e): 460(M⁺, 28), 188(100), 149(53)。

【0098】

実施例 40 : メチル(2E)-3-メトキシ-2-{2'-[[[3''-(1'''-フルオロ-2'''-フェニル-1'''-エテニルオキシ)フェニル]メチルイミノ]オキシ]メチルフェニル}プロペノエイト(化合物40)の製造

アセトン 200 mL に製造例 1 で得られたメチル(2E)-3-メトキシ-2-(2'-プロモメチル)フェニル-2-プロペノエイト 28.4 g (0.1 モル) (式(II-a)の化合物) および製造例 60 で得られた化合物 27.1 g (0.1 モル) (式(VII-a)の化合物) を加え、これに炭酸カリウム 13.8 g (0.1 モル) を加えた。生成溶液を 24 時間加熱しながら攪拌した後、室温に冷却した。溶媒を減圧下で除去し、残滓を水と混合し、酢酸エチル 50 mL で 3 回抽出した。有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥した後、濾過した。濾液を濃縮し、残滓を、溶離剤として n-ヘキサンと酢酸エチル(9:1)の混合物を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーして無色液状の標題化合物 33.8 g (収率 71%) を得た。

【0099】

¹H-NMR(CDCl₃, TMS) (ppm) 7.48(s, 1H), 7.42-6.87(m, 13H), 5.67(d, 1H), 5.20(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.65(s, 3H), 2.24(s, 3H)

MS (m/e): 475(M⁺, 11), 205(35), 189(17), 145(100), 109(31)。

【0100】

実施例 64 : メチル(2E)-2-メトキシイミノ-2-{2'-[[[3''-(1'''-フルオロ-2'''-フェニル-1'''-エテニルオキシ)フェニル]メチルイミノ]オキシ]メチルフェニルアセテート(化合物64)の製造

製造例 1 で得られた化合物の代わりに製造例 2 で得られたメチル(2E)-2-メトキシイミノ-2-(2'-プロモメチル)フェニルアセテートを用いて実施例 40 の手順を繰り返して標題化合物を無色液状として得た。

【0101】

¹H-NMR(CDCl₃, TMS) (ppm) 7.49-7.16(m, 13H), 5.73(d, 1H), 5.15(s, 2H), 4.04(s, 3H), 3.82(s, 3H), 2.21(s, 3H)

MS (m/e): 476(M⁺, 11), 131(68), 116(100), 59(44)。

【0102】

実施例 77 : N-メチル(2E)-2-メトキシイミノ-2-{2'-[[[3''-(1'''-フルオロ-2'''-フェニル-1'''-エテニルオキシ)フェニル]メチルイミノ]オキシ]メチルフェニルアセトアミド(化合物77)の製造

プロペノエイト化合物の代わりに実施例 64 で得られた化合物を用いて製造例 18 の工程を繰り返して標題化合物を無色液状として得た。

【0103】

¹H-NMR(CDCl₃, TMS) (ppm) 7.47-7.15(m, 13H), 6.71(b, 1H), 5.70(d, 1H), 5.13(s, 2H), 3.93(s, 3H), 2.84(s, 3H), 2.18(s, 3H)

MS (m/e): 475(M⁺, 11), 132(50), 116(68), 58(100)。

【0104】

相応する式(V)のフェノール性エステル化合物またはフェノール性アミド化合物と式(VI-a)のフッ素化されたビニル化合物を用いて実施例 1 または 16 の工程を繰り返すか、または相応する式(II)の臭素化物と式(VII-a)のオレフィン置換されたオキシム化合物を用いて実施例 40、64 または 77 の工程を繰り返して、下記表 7 に示す、式(I)の種々の化合物を製造した。

【0105】

【表 7】

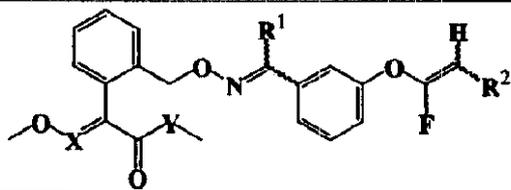
10

20

30

40

表 7



実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
1	CH	O	H	C ₆ H ₅	8.04(s, 1H), 7.58(s, 1H), 7.50-7.08(m, 13H), 5.68(d, 1H), 5.09(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.65(s, 3H)	461(48), 205(33), 189(63), 145(100), 103(15)
2	CH	O	H	3-CH ₃ ·C ₆ H ₄	8.04(s, 1H), 7.58(s, 1H), 7.52-6.97(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.10(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.64(s, 3H), 2.25(s, 3H)	475(30), 205(27), 189(51), 145(100), 123(22)
3	CH	O	H	4-CH ₃ ·C ₆ H ₄	8.05(s, 1H), 7.59(s, 1H), 7.52-7.01(m, 12H), 5.70(d, 1H), 5.11(s, 2H), 3.80(s, 3H), 3.66(s, 3H), 2.28(s, 3H)	475(42), 205(21), 189(32), 145(100)
4	CH	O	H	3,4 -(CH ₃) ₂ ·C ₆ H ₃	8.01(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.59-6.92(m, 11H), 5.65(d, 1H), 5.15(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.62(s, 3H), 2.20(s, 6H)	489(12), 205(20), 189(22), 145(100), 118(59)
5	CH	O	H	3,5 -(CH ₃) ₂ ·C ₆ H ₃	8.02(s, 1H), 7.55(s, 1H), 7.51-6.84(m, 11H), 5.64(d, 1H), 5.12(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.65(s, 3H), 2.26(s, 6H)	489(26), 205(22), 145(100), 137(25)
6	CH	O	H	4-C ₂ H ₅ ·C ₆ H ₄	8.06(s, 1H), 7.59(s, 1H), 7.55-7.03(m, 12H), 5.70(d, 1H), 5.16(s, 2H), 3.76(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.61(q, 2H), 1.24(t, 3H)	489(44), 205(62), 168(14), 145(100), 86(26)
7	CH	O	H	4-n ·C ₄ H ₉ ·C ₆ H ₄	8.02(s, 1H), 7.59(s, 1H), 7.57-7.01(m, 12H), 5.70(d, 1H), 5.17(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.66(s, 3H), 2.58(t, 2H), 1.64-1.21(m, 4H), 0.92(t, 3H)	517(21), 149(54), 84(78), 84(78), 55(45), 43(100)
8	CH	O	H	3-CH ₃ O ·C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.57-6.70(m, 12H), 5.65(d, 1H), 5.15(s, 2H), 3.81(s, 3H), 3.79(s, 3H), 3.64(s, 3H)	491(42), 205(26), 189(29), 145(100)

10

20

30

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
9	CH	O	H	4 -CH ₃ O -C ₆ H ₄	8.06(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.53-6.78(m, 12H), 5.69(d, 1H), 5.10(s, 2H), 3.81(s, 3H), 3.79(s, 3H), 3.67(s, 3H)	491(56), 205(19) 189(25), 145(100), 139(24)
10	CH	O	H	4 -C ₂ H ₅ O -C ₆ H ₄	8.02(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.59-6.78(m, 12H), 5.64(d, 1H), 5.16(s, 2H), 4.00(q, 2H), 3.79(s, 3H), 3.63(s, 3H), 1.40(t, 3H)	505(19), 145(100), 125(37)
11	CH	O	H	3-F -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.58-6.80(m, 12H), 5.63(d, 1H), 5.19(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.62(s, 3H)	479(35), 205(32) 189(42), 144(100)
12	CH	O	H	4-F -C ₆ H ₄	8.05(s, 1H), 7.58(s, 1H), 7.56-6.89(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.16(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.66(s, 3H)	479(21), 205(95) 190(23), 145(100)
13	CH	O	H	3-Cl -C ₆ H ₄	8.06(s, 1H), 7.57(s, 1H), 7.55-7.00(m, 12H), 5.67(d, 1H), 5.14(s, 2H), 3.76(s, 3H), 3.64(s, 3H)	495(41), 205(97) 189(49), 145(100)
14	CH	O	H	4-Cl -C ₆ H ₄	8.05(s, 1H), 7.58(s, 1H), 7.54-7.02(m, 12H), 5.65(d, 1H), 5.13(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.65(s, 3H)	495(43), 205(59) 189(98), 145(100), 131(27), 103(21)
15	CH	O	H	3,4 -OCH ₂ O -C ₆ H ₃	8.01(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.59-6.64(m, 11H), 5.86(s, 2H), 5.56(d, 1H), 5.15(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.64(s, 3H)	505(36), 205(20) 188(23), 144(100)
16	CH	NH	H	C ₆ H ₅	8.07(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.59-6.89(m, 13H), 5.71(d, 1H), 5.17(s, 2H), 4.14(b, 1H), 3.64(s, 3H), 2.96(d, 3H)	460(28), 188(100), 149(53)
17	CH	NH	H	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	8.09(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.61-6.97(m, 12H), 5.67(d, 1H), 5.17(s, 2H), 4.13(b, 1H), 3.63(s, 3H), 2.97(d, 3H), 2.29(s, 3H)	474(40), 188(100), 144(46), 42(21)
18	CH	NH	H	3,5 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	8.09(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.59-6.81(m, 11H), 5.71(d, 1H), 5.16(s, 2H), 4.16(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.95(d, 3H), 2.23(s, 6H)	488(52), 188(100), 144(58), 137(17), 42(26)

10

20

30

40

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
19	CH	NH	H	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	8.07(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.61-7.09(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.17(s, 2H), 4.17(b, 1H), 3.63(s, 3H), 2.98(d, 3H), 2.59(q, 2H), 1.24(t, 3H)	488(52), 188(100), 144(42), 44(37)
20	CH	NH	H	4-CH ₃ O -C ₆ H ₄	8.08(s, 1H), 7.63(s, 1H), 7.61-6.72(m, 12H), 5.70(d, 1H), 5.16(s, 2H), 4.17(b, 1H), 3.78(s, 3H), 3.63(s, 3H), 2.97(d, 3H)	490(45), 188(100), 144(58), 44(25)
21	CH	NH	H	4-F -C ₆ H ₄	8.07(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.60-6.87(m, 12H), 5.67(d, 1H), 5.17(s, 2H), 4.14(b, 1H), 3.64(s, 3H), 2.96(d, 3H)	478(62), 188(100), 144(61), 103(23)
22	CH	NH	H	3-Cl -C ₆ H ₄	8.10(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.60-6.97(m, 12H), 5.63(d, 1H), 5.16(s, 2H), 4.15(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.95(d, 3H)	494(42), 188(100), 144(46)
23	CH	NH	H	3,4 -OCH ₂ O -C ₆ H ₃	8.08(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.61-6.68(m, 11H), 5.91(s, 2H), 5.62(d, 1H), 5.18(s, 2H), 4.12(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.97(d, 3H)	504(28), 445(34), 188(94), 144(100), 103(21)
24	N	O	H	C ₆ H ₅	8.01(s, 1H), 7.53-7.01(m, 13H), 5.67(d, 1H), 5.11(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.83(s, 3H)	462(42), 131(66), 116(100), 59(61)
25	N	O	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.50-7.06(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.10(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.82(s, 3H), 2.30(s, 3H)	476(53), 131(67), 116(100), 59(52)
26	N	O	H	4-CH ₃ O -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.62-6.81(m, 12H), 5.65(d, 1H), 5.09(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.82(s, 3H), 3.78(s, 3H)	492(98), 139(83), 131(100), 116(77), 59(64)
27	N	O	H	4-F -C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.46-6.93(m, 12H), 5.67(d, 1H), 5.09(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.83(s, 3H)	480(42), 131(64), 116(100), 59(61)
28	N	O	H	4-Cl -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.46-7.13(m, 12H), 5.66(d, 1H), 5.10(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.82(s, 3H)	496(17), 131(61), 116(100), 59(52)

10

20

30

40

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
29	N	O	H	3,4 -OCH ₂ O -C ₆ H ₃	8.00(s, 1H), 7.50-6.71(m, 11H), 6.97(s, 2H), 5.65(d, 1H), 5.10(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.82(s, 3H)	506(23), 153(55), 131(52), 116(80), 59(100)
30	N	NH	H	C ₆ H ₅	8.01(s, 1H), 7.69-6.90(m, 13H), 6.74(b, 1H), 5.65(d, 1H), 5.11(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.86(d, 3H)	461(38), 221(81), 204(64), 132(73), 116(100), 58(61)
31	N	NH	H	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.67-6.94(m, 12H), 6.76(b, 1H), 5.68(d, 1H), 5.14(s, 2H), 3.92(s, 3H), 2.87(d, 3H), 2.30(s, 3H)	475(31), 221(86), 204(53), 132(99), 116(100), 58(73)
32	N	NH	H	3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	8.01(s, 1H), 7.72-7.00(m, 11H), 6.76(b, 1H), 5.63(d, 1H), 5.14(s, 2H), 3.85(s, 3H), 2.87(d, 3H), 2.23(s, 6H)	489(42), 307(47), 149(100)
33	N	NH	H	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.55-7.09(m, 12H), 6.75(b, 1H), 5.70(d, 1H), 5.09(s, 2H), 3.93(s, 3H), 2.87(d, 3H), 2.60(q, 2H), 1.20(t, 3H)	489(55), 221(21), 132(100), 116(88)
34	N	NH	H	4-n-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.53-7.02(m, 12H), 6.76(b, 1H), 5.68(d, 1H), 5.12(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.87(d, 3H), 2.56(t, 2H), 1.67-1.21(m, 4H), 0.91(t, 3H)	517(35), 205(37), 132(89), 116(73), 58(100)
35	N	NH	H	3-CH ₃ O -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.55-6.96(m, 12H), 6.75(b, 1H), 5.64(d, 1H), 5.13(s, 2H), 3.86(s, 3H), 3.78(s, 3H), 2.87(d, 3H)	491(15), 221(57), 205(35), 132(85), 116(86), 58(100)
36	N	NH	H	4-C ₂ H ₅ O -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.57-6.84(m, 12H), 6.75(b, 1H), 5.65(d, 1H), 5.15(s, 2H), 4.00(q, 2H), 3.87(s, 3H), 2.86(d, 3H)	505(82), 205(39), 181(23), 132(100), 116(84), 58(88)
37	N	NH	H	4-F -C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.58-6.87(m, 12H), 6.77(b, 1H), 5.64(d, 1H), 5.11(s, 2H), 3.90(s, 3H), 2.88(d, 3H)	479(43), 221(44), 132(100), 116(76), 58(46)
38	N	NH	H	3-Cl -C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.58-7.02(m, 12H), 6.74(b, 1H), 5.63(d, 1H), 5.12(s, 2H), 3.88(s, 3H), 2.88(d, 3H)	495(27), 221(99), 205(39), 132(90), 116(100), 58(79)

10

20

30

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
39	N	NH	H	^{3,4} -OCH ₂ O -C ₆ H ₃	8.02(s, 1H), 7.58-6.81(m, 11H), 6.76(b, 1H), 5.93(s, 2H), 5.66(d, 1H), 5.10(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.87(d, 3H)	505(63), 284(25), 153(39), 132(99), 116(100), 58(43)
40	CH	O	CH ₃	C ₆ H ₅	7.48(s, 1H), 7.42-6.87(m, 13H), 5.67(d, 1H), 5.20(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.65(s, 3H), 2.24(s, 3H)	475(11), 205(35), 189(17), 145(100), 109(31)
41	CH	O	CH ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.50(s, 1H), 7.48-6.92(m, 12H), 5.66(d, 1H), 5.19(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.31(s, 3H), 2.23(s, 3H)	489(20), 206(40), 189(17), 145(100), 123(29)
42	CH	O	CH ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.50(s, 1H), 7.48-6.97(m, 12H), 5.64(d, 1H), 5.19(s, 2H), 3.75(s, 3H), 3.64(s, 3H), 2.31(s, 3H), 2.25(s, 3H)	489(31), 399(31), 206(25), 145(100), 103(18)
43	CH	O	CH ₃	^{3,4} -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.58(s, 1H), 7.57-6.98(m, 11H), 5.63(d, 1H), 5.18(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.63(s, 3H), 2.20(s, 3H), 2.18(s, 6H)	503(20), 205(44), 189(18), 145(100)
44	CH	O	CH ₃	^{3,5} -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.48(s, 1H), 7.45-6.67(m, 11H), 5.50(d, 1H), 5.10(s, 2H), 3.58(s, 3H), 3.52(s, 3H), 2.18(s, 3H), 2.15(s, 3H), 2.09(s, 3H)	503(26), 205(35), 145(100)
45	CH	O	CH ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.48(s, 1H), 7.44-6.93(m, 12H), 5.60(d, 1H), 5.11(s, 2H), 3.67(s, 3H), 3.57(s, 3H), 3.36(q, 2H), 2.11(s, 3H), 1.12(t, 3H)	503(11), 282(19), 205(40), 145(100)
46	CH	O	CH ₃	4-n -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.59(s, 1H), 7.58-7.00(m, 12H), 5.64(d, 1H), 5.19(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.64(s, 3H), 2.57(t, 2H), 2.20(s, 3H), 1.44-1.19(m, 4H), 0.91(t, 3H)	531(17), 301(24), 205(55), 189(21), 145(100)
47	CH	O	CH ₃	3-CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.59(s, 1H), 7.58-6.78(m, 12H), 5.65(d, 1H), 5.17(s, 2H), 3.80(s, 3H), 3.78(s, 3H), 3.62(s, 3H), 2.18(s, 3H)	505(51), 284(27), 205(44), 145(100), 131(38)

10

20

30

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
48	CH	O	CH ₃	4-CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.49(s, 1H), 7.46-6.68(m, 12H), 5.58(d, 1H), 5.08(s, 2H), 3.67(s, 3H), 3.65(s, 3H), 3.54(s, 3H), 2.11(s, 3H)	505(13), 205(24), 145(100), 139(32), 84(32)
49	CH	O	CH ₃	4-C ₂ H ₅ O -C ₆ H ₄	7.60(s, 1H), 7.58-6.81(m, 12H), 5.66(d, 1H), 5.19(s, 2H), 4.00(q, 2H), 3.76(s, 3H), 3.65(s, 3H), 2.20(s, 3H), 1.38(t, 3H)	519(49), 298(37), 159(46), 145(100), 131(59)
50	CH	O	CH ₃	3-F -C ₆ H ₄	7.58(s, 1H), 7.55-6.80(m, 12H), 5.64(d, 1H), 5.18(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.68(s, 3H), 2.18(s, 3H)	493(28), 205(33), 189(26), 145(100), 131(42)
51	CH	O	CH ₃	4-F -C ₆ H ₄	7.61(s, 1H), 7.58-6.94(m, 12H), 5.72(d, 1H), 5.20(s, 2H), 3.80(s, 3H), 3.68(s, 3H), 2.20(s, 3H)	493(71), 272(33), 205(69), 189(60), 145(100), 127(64)
52	CH	O	CH ₃	3-CH ₃ -4-Cl -C ₆ H ₃	7.61(s, 1H), 7.52-6.97(m, 11H), 5.57(d, 1H), 5.12(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.64(s, 3H), 2.21(s, 3H), 2.16(s, 3H)	523(44), 302(34), 205(23), 145(100)
53	CH	O	CH ₃	3-Cl -C ₆ H ₄	7.53(s, 1H), 7.52-7.00(m, 12H), 5.66(d, 1H), 5.15(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.25(s, 3H)	509(42), 205(31), 189(26), 145(100)
54	CH	O	CH ₃	4-Cl -C ₆ H ₄	7.52(s, 1H), 7.50-7.01(m, 12H), 5.67(d, 1H), 5.18(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.66(s, 3H), 2.24(s, 3H)	509(37), 206(30), 189(24), 145(100), 103(25)
55	CH	O	CH ₃	3,4 -OCH ₂ O -C ₆ H ₃	7.60(s, 1H), 7.58-6.75(m, 11H), 5.88(s, 2H), 5.63(d, 1H), 5.20(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.62(s, 3H), 2.19(s, 3H)	519(39), 205(31), 189(16), 145(100), 131(33)
56	CH	O	CH ₃	C ₁₀ H ₇ -2-イ ル-(ナフタ レン-2-イ ル)	7.56(s, 1H), 8.08-7.05(m, 15H), 6.34(d, 1H), 5.16(s, 2H), 3.65(s, 3H), 3.61(s, 3H), 2.16(s, 3H)	525(27), 205(33), 159(28), 145(100)
57	CH	NH	CH ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.60(s, 1H), 7.58-7.02(m, 12H), 5.71(d, 1H), 5.18(s, 2H), 4.23(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.85(d, 3H), 2.37(s, 3H), 2.23(s, 3H)	488(23), 188(100), 144(56)

10

20

30

40

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
58	CH	NH	CH ₃	3,5 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.61(s, 1H), 7.59-6.81(m, 11H), 5.66(d, 1H), 5.18(s, 2H), 4.23(b, 1H), 3.62(s, 3H), 2.91(d, 3H), 2.22(s, 6H)	502(48), 188(100), 144(76)
59	CH	NH	CH ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.61(s, 1H), 7.60-7.01(m, 12H), 5.70(d, 1H), 5.19(s, 2H), 4.22(b, 1H), 3.62(s, 3H), 2.88(d, 3H), 2.61(q, 2H), 2.22(s, 3H), 1.22(t, 3H)	502(13), 188(100), 144(94)
60	CH	NH	CH ₃	4-CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.60(s, 1H), 7.59-6.75(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.18(s, 2H), 4.21(b, 1H), 3.78(s, 3H), 3.61(s, 3H), 2.92(d, 3H), 2.21(s, 3H)	504(31), 188(100), 144(85)
61	CH	NH	CH ₃	3-CH ₃ -4-Cl -C ₆ H ₃	7.62(s, 1H), 7.60-7.01(m, 11H), 5.64(d, 1H), 5.17(s, 2H), 4.21(b, 1H), 3.60(s, 3H), 2.90(d, 3H), 2.32(s, 6H), 2.21(s, 3H)	522(13), 188(100), 144(49)
62	CH	NH	CH ₃	3-Cl -C ₆ H ₄	7.61(s, 1H), 7.60-7.03(m, 12H), 5.67(d, 1H), 5.19(s, 2H), 4.21(b, 1H), 3.63(s, 3H), 2.92(d, 3H), 2.23(s, 3H)	508(32), 188(100), 144(60)
63	CH	NH	CH ₃	3,4 -OCH ₂ O -C ₆ H ₃	7.60(s, 1H), 7.59-6.78(m, 11H), 5.91(s, 2H), 5.65(d, 1H), 5.18(s, 2H), 4.23(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.91(d, 3H), 2.21(s, 3H)	518(41), 188(100), 144(46)
64	N	O	CH ₃	C ₆ H ₅	7.49-7.16(m, 13H), 5.73(d, 1H), 5.15(s, 2H), 4.04(s, 3H), 3.82(s, 3H), 2.21(s, 3H)	476(14), 131(68), 116(100), 59(44)
65	N	O	CH ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.50-6.98(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.15(s, 2H), 4.03(s, 3H), 3.82(s, 3H), 2.31(s, 3H), 2.21(s, 3H)	490(27), 131(67), 116(100), 59(45)
66	N	O	CH ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.49-7.06(m, 12H), 5.67(d, 1H), 5.13(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.80(s, 3H), 2.29(s, 3H), 2.18(s, 3H)	490(28), 131(65), 123(66), 16(100), 59(64)
67	N	O	CH ₃	3,4 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.45-7.00(m, 11H), 5.64(d, 1H), 5.12(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.79(s, 3H), 2.20(s, 6H), 2.17(s, 3H)	504(51), 137(62), 131(60), 116(100), 59(77)

10

20

30

40

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
68	N	O	CH ₃	3,5 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.46-6.82(m, 11H), 5.62(d, 1H), 5.13(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.79(s, 3H), 2.24(s, 6H), 2.18(s, 3H)	504(56), 131(62), 115(100), 59(48)
69	N	O	CH ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.50-7.08(m, 12H), 5.69(d, 1H), 5.12(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.81(s, 3H), 2.60(q, 2H), 2.18(s, 3H), 1.19(t, 3H)	504(31), 131(70), 116(100), 59(61)
70	N	O	CH ₃	4-n -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.52-7.07(m, 12H), 5.70(d, 1H), 5.15(s, 2H), 4.04(s, 3H), 3.82(s, 3H), 2.58(t, 2H), 2.20(s, 3H), 1.67-1.24(m, 4H), 0.93(t, 3H)	532(35), 131(66), 116(100), 59(48)
71	N	O	CH ₃	3-CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.58-6.77(m, 12H), 5.69(d, 1H), 5.13(s, 2H), 4.03(s, 3H), 3.83(s, 3H), 3.76(s, 3H), 2.19(s, 3H)	506(30), 131(69), 116(100), 59(69)
72	N	O	CH ₃	4-CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.56-6.79(m, 12H), 5.66(d, 1H), 5.12(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.80(s, 3H), 3.76(s, 3H), 2.18(s, 3H)	506(46), 139(80), 131(79), 116(100), 59(79)
73	N	O	CH ₃	4-C ₂ H ₅ O -C ₆ H ₄	7.57-6.78(m, 12H), 5.65(d, 1H), 5.13(s, 2H), 4.02(s, 3H), 4.01(q, 2H), 3.80(s, 3H), 2.18(s, 3H), 1.38(t, 3H)	520(83), 131(70), 125(72), 116(100), 59(68)
74	N	O	CH ₃	4-F -C ₆ H ₄	7.50-6.91(m, 12H), 5.65(d, 1H), 5.13(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.79(s, 3H), 2.17(s, 3H)	494(25), 131(63), 116(100), 59(49)
75	N	O	CH ₃	3-Cl -C ₆ H ₄	7.49-7.08(m, 12H), 5.62(d, 1H), 5.13(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.80(s, 3H), 2.18(s, 3H)	510(43), 206(44), 131(71), 116(100), 59(65)
76	N	O	CH ₃	4-Cl -C ₆ H ₄	7.50-7.14(m, 12H), 5.67(d, 1H), 5.16(s, 2H), 4.04(s, 3H), 3.83(s, 3H), 2.21(s, 3H)	510(21), 206(61), 131(54), 116(100), 59(74)
77	N	NH	CH ₃	C ₆ H ₅	7.47-7.15(m, 13H), 6.71(b, 1H), 5.70(d, 1H), 5.13(s, 2H), 3.93(s, 3H), 2.84(d, 3H), 2.18(s, 3H)	475(24), 132(50), 116(68), 58(100)
78	N	NH	CH ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.46-7.16(m, 12H), 6.70(b, 1H), 5.66(d, 1H), 5.12(s, 2H), 3.93(s, 3H), 2.85(d, 3H), 2.30(s, 3H), 2.17(s, 3H)	489(22), 131(56), 116(73), 58(100)

10

20

30

40

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
79	N	NH	CH ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.46-7.08(m, 12H), 6.68(b, 1H), 5.68(d, 1H), 5.11(s, 2H), 3.92(s, 3H), 2.84(d, 3H), 2.58(q, 2H), 2.16(s, 3H), 1.19(t, 3H)	503(54), 31(57), 115(78), 58(100)
80	N	NH	CH ₃	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.49-6.97(m, 12H), 6.72(b, 1H), 5.65(d, 1H), 5.13(s, 2H), 3.94(s, 3H), 3.78(s, 3H), 2.84(d, 3H), 2.18(s, 3H)	505(27), 32(47), 116(59), 58(100)
81	N	NH	CH ₃	4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	7.50-6.81(m, 12H), 6.70(b, 1H), 5.67(d, 1H), 5.12(s, 2H), 4.00(q, 2H), 3.93(s, 3H), 2.83(d, 3H), 2.17(s, 3H), 1.38(t, 3H)	519(61), 32(52), 116(75), 58(100)
82	N	NH	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄	7.47-6.93(m, 12H), 6.71(b, 1H), 5.68(d, 1H), 5.13(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.86(d, 3H), 2.16(s, 3H)	493(21), 32(43), 116(61), 58(100)
83	CH	O	CF ₃	C ₆ H ₅	7.52(s, 1H), 7.48-7.06(m, 13H), 5.68(d, 1H), 5.14(s, 2H), 3.67(s, 3H), 3.58(s, 3H)	529(12), 89(41), 145(100), 109(32)
84	CH	O	CF ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.53(s, 1H), 7.44-6.97(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.16(s, 2H), 3.65(s, 3H), 3.57(s, 3H), 2.32(s, 3H)	543(48), 53(48), 189(48), 45(100), 123(30)
85	CH	O	CF ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.54(s, 1H), 7.49-7.05(m, 12H), 5.69(d, 1H), 5.17(s, 2H), 3.72(s, 3H), 3.61(s, 3H), 2.31(s, 3H)	543(65), 89(30), 145(100), 23(25)
86	CH	O	CF ₃	3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.54(s, 1H), 7.46-6.87(m, 11H), 5.67(d, 1H), 5.14(s, 2H), 3.64(s, 3H), 3.56(s, 3H), 2.33(s, 6H)	557(23), 05(27), 189(39), 45(100)
87	CH	O	CF ₃	4-n-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.53(s, 1H), 7.43-7.05(m, 12H), 5.64(d, 1H), 5.18(s, 2H), 3.68(s, 3H), 3.61(s, 3H), 2.58(t, 2H), 1.64-1.24(m, 4H), 0.92(t, 3H)	585(41), 88(28), 144(100)
88	CH	O	CF ₃	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.54(s, 1H), 7.45-6.78(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.18(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.66(s, 3H), 3.54(s, 3H)	559(87), 89(48), 145(100), 39(72)

10

20

30

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
89	CH	O	CF ₃	4-CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.55(s, 1H), 7.43-6.79(m, 12H), 5.69(d, 1H), 5.19(s, 2H), 3.76(s, 3H), 3.65(s, 3H), 3.56(s, 3H)	559(92), 89(24), 145(100), 39(26)
90	CH	O	CF ₃	3-F -C ₆ H ₄	7.54(s, 1H), 7.53-6.81(m, 12H), 5.64(d, 1H), 5.17(s, 2H), 3.74(s, 3H), 3.62(s, 3H)	547(42), 188(50), 144(100)
91	CH	O	CF ₃	3-CH ₃ -4-Cl- C ₆ H ₃	7.56(s, 1H), 7.47-7.03(m, 11H), 5.61(d, 1H), 5.20(s, 2H), 3.70(s, 3H), 3.61(s, 3H), 2.28(s, 3H)	577(41), 189(94), 145(100), 84(28)
92	CH	O	CF ₃	4-Cl- C ₆ H ₄	7.52(s, 1H), 7.48-7.04(m, 12H), 5.65(d, 1H), 5.16(s, 2H), 3.68(s, 3H), 3.59(s, 3H)	563(35), 189(48), 145(100), 103(16)
93	CH	O	CF ₃	C ₁₀ H ₇ -2-イル ル-(ナフタレ ン-2-イル)	7.56(s, 1H), 8.06-7.10(m, 15H), 6.02(d, 1H), 5.19(s, 2H), 3.66(s, 3H), 3.57(s, 3H)	579(67), 189(28), 159(37), 145(100)
94	CH	O	CF ₃	3,4 -OCH ₂ O -C ₆ H ₃	7.54(s, 1H), 8.01-7.11(m, 11H), 6.78(s, 2H), 5.68(d, 1H), 5.17(s, 2H), 3.63(s, 3H), 3.54(s, 3H)	573(61), 189(52), 159(100), 145(58)
95	CH	NH	CF ₃	C ₆ H ₅	7.58(s, 1H), 7.57-7.08(m, 13H), 5.71(d, 1H), 5.21(s, 2H), 4.09(b, 1H), 3.58(s, 3H), 2.82(d, 3H)	528(21), 188(100), 144(67), 109(34)
96	CH	NH	CF ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.57(s, 1H), 7.49-6.94(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.17(s, 2H), 4.08(b, 1H), 3.60(s, 3H), 2.71(d, 3H), 2.28(s, 3H)	542(61), 188(100), 144(54)
97	CH	NH	CF ₃	3,5 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.60(s, 1H), 7.58-6.80(m, 11H), 5.67(d, 1H), 5.20(s, 2H), 4.17(b, 1H), 3.60(s, 3H), 2.83(d, 3H), 2.23(s, 6H)	556(22), 188(100), 144(50)
98	CH	NH	CF ₃	3-CH ₃ O -C ₆ H ₄	8.01(b, 1H), 7.57(s, 1H), 7.56-6.78(m, 12H), 5.69(d, 1H), 5.20(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.58(s, 3H), 2.86(d, 3H)	558(23), 188(100), 144(65)
99	CH	NH	CF ₃	4-CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.63(s, 1H), 7.61-6.81(m, 12H), 5.70(d, 1H), 5.21(s, 2H), 4.18(b, 1H), 3.78(s, 3H), 3.61(s, 3H), 2.91(d, 3H)	558(19), 188(100), 144(64)

10

20

30

40

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
100	CH	NH	CF ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	7.59(s, 1H), 7.51-7.09(m, 12H), 5.69(d, 1H), 5.18(s, 2H), 4.10(b, 1H), 3.58(s, 3H), 2.73(d, 3H)	562(30), 188(100), 144(62), 42(30)
101	CH	NH	CF ₃	C ₁₀ H ₇ -2-イル-(ナフタレン-2-イル)	7.55(s, 1H), 8.01-7.08(m, 15H), 6.33(d, 1H), 5.17(s, 2H), 4.11(b, 1H), 3.56(s, 3H), 2.74(d, 3H)	578(42), 188(44), 144(54), 145(100)
102	N	O	CF ₃	C ₆ H ₅	7.51-7.08(m, 13H), 5.70(d, 1H), 5.17(s, 2H), 3.98(s, 3H), 3.73(s, 3H)	530(25), 206(18), 131(60), 116(100), 59(68)

10

実施例 103 : メチル(2E)-3-メトキシ-2-{2'-[[[3''-(1'''-フルオロ-3''', 3''', 3'''-トリフルオロ-2'''-フェニル-1'''-プロペニルオキシ)フェニル]イミノ]オキシ]メチルフェニル}プロペノイト(化合物103)の製造

窒素雰囲気下で、アセトニトリル10mLに製造例12で得られた化合物341mg(1ミリモル)を加え、これに水素化ナトリウム40mg(1ミリモル、60%鉱油分散液)を加えた。生成溶液を30分間攪拌した後、製造例41で得られた化合物208mg(1ミリモル)を徐々に加えた。生成溶液を4時間加熱しながら攪拌した後、水と混合し、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥した後溶媒を減圧除去した。残渣を、溶離剤としてn-ヘキサンと酢酸エチルの混合物(4:1)を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーして無色液状の標題化合物470mg(収率91%)を得た。

20

【0106】

¹H-NMR(CDCl₃, TMS) (ppm): 8.01(s, 1H), 7.59(s, 1H), 7.58-6.92(m, 13H), 5.18(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.61(s, 3H)

¹⁹F-NMR(CDCl₃, CFCI₃) (ppm): -75.916(q, 3F, J=12.22Hz), -58.714(d, 1F, J=12.267 Hz) E, E-異性体, -76.313(q, 3F, J=23.93Hz), -58.518(d, 1F, J=24.676Hz) E, Z-異性体

30

MS(m/e): 529(M⁺, 18), 205(59), 189(75), 145(100), 131(25)。

【0107】

実施例 120 : N-メチル(2E)-3-メトキシ-2-{2'-[[[3''-(1'''-フルオロ-3''', 3''', 3'''-トリフルオロ-2'''-フェニル-1'''-プロペニルオキシ)フェニル]イミノ]オキシ]メチルフェニル}プロペナミド(化合物120)の製造

窒素雰囲気下で、アセトニトリル10mLに製造例18で得られた化合物170mg(0.5ミリモル)を加え、これに水素化ナトリウム40mg(1ミリモル、60%鉱油分散液)を加えた。生成溶液を30分間攪拌した後、製造例41で得られた化合物104mg(0.5ミリモル)を徐々に加えた。生成溶液を2時間室温で攪拌し、水と混合し、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥した後溶媒を減圧除去した。残渣を、溶離剤としてn-ヘキサンと酢酸エチルの混合物(4:1)を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーして無色液状の標題化合物243mgを得た(収率92%)。

40

【0108】

¹H-NMR(CDCl₃, TMS) (ppm): 8.01(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.61-7.00(m, 13H), 5.18(s, 2H), 4.17(b, 1H), 3.63(s, 3H), 2.98(d, 3H)

MS(m/e): 528(M⁺, 54), 188(53), 144(100), 103(36), 76(46)。

【0109】

相応する式(V)のフェノール性エステル化合物またはフェノール性アミド化合物と式(VI-b)のフッ素化されたビニル化合物を用いて実施例103または120の工程を繰り返す

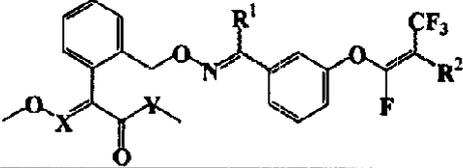
50

か、または相応する式(II)の臭素化物と式(VII-b)のオレフィン置換されたオキシム化合物を用いて実施例40、64または77の工程を繰り返して、下記表8に示す、式(I)の種々の化合物を製造した。

【0110】

【表8】

表 8

実施例					¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
	X	Y	R ¹	R ²		
103	CH	O	H	C ₆ H ₅	8.01(s, 1H), 7.59(s, 1H), 7.58-6.92(m, 13H), 5.18(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.61(s, 3H)	529(18), 205(59), 189(75), 145(100), 131(25)
104	CH	O	H	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.59-6.92(m, 12H), 5.16(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.32(s, 3H)	543(21), 221(55), 205(91), 189(84), 145(100)
105	CH	O	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.54(s, 1H), 7.52-6.97(m, 12H), 5.10(s, 2H), 3.71(s, 3H), 3.63(s, 3H), 2.28(s, 3H)	543(31), 205(24), 189(52), 145(100), 103(17)
106	CH	O	H	3,4 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	8.01(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.59-6.90(m, 11H), 5.19(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.63(s, 3H), 2.25(s, 6H)	557(42), 205(58), 189(70), 145(100), 76(20)
107	CH	O	H	3,5 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	8.02(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.58-7.01(m, 11H), 5.20(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.74(s, 3H), 2.38(s, 3H), 2.36(s, 3H)	557(11), 221(21), 205(87), 190(33), 145(100)
108	CH	O	H	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.59-6.98(m, 12H), 5.19(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.63(s, 3H), 2.65(q, 2H), 1.22(t, 3H)	557(23), 539(26), 205(100), 189(93), 146(62)
109	CH	O	H	4-n -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.58-6.97(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.80(s, 3H), 3.64(s, 3H), 2.61(t, 2H), 1.74-1.28(m, 4H), 0.94(t, 3H)	585(28), 205(52), 145(100), 131(20)
110	CH	O	H	3-CH ₃ O -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.59(s, 1H), 7.58-6.86(m, 12H), 5.16(s, 2H), 3.81(s, 3H), 3.78(s, 3H), 3.62(s, 3H)	559(45), 205(42), 189(62), 145(100), 86(39)
111	CH	O	H	4-CH ₃ O -C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.56(s, 1H), 7.54-6.81(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.75(s, 3H), 3.68(s, 3H)	559(47), 205(31), 189(47), 145(100), 137(17), 103(14)

10

20

30

40

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
112	CH	O	H	3-F -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.59(s, 1H), 7.58-6.91(m, 12H), 5.20(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.62(s, 3H)	547(32), 279(13), 167(34), 145(100) 71(55), 57(94)
113	CH	O	H	4-F -C ₆ H ₄	8.03(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.58-6.94(m, 12H), 5.17(s, 2H), 3.81(s, 3H), 3.71(s, 3H)	547(31), 205(85), 190(26), 145(100)
114	CH	O	H	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.58(s, 1H), 7.56-6.89(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.62(s, 3H)	597(31), 205(33), 189(69), 145(100) 76(29)
115	CH	O	H	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	8.02(s, 1H), 7.59(s, 1H), 7.57-6.94(m, 12H), 5.20(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.63(s, 3H)	597(43), 279(21), 189(39), 167(66), 149(100), 71(46)
116	CH	O	H	3-Cl -C ₆ H ₄	8.03(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.57-7.02(m, 12H), 5.20(s, 2H), 3.81(s, 3H), 3.72(s, 3H)	563(42), 221(69), 205(94), 190(87), 145(100)
117	CH	O	H	4-Cl -C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.59-6.92(m, 12H), 5.19(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.64(s, 3H)	563(26), 285(25), 149(60), 111(49), 57(100)
118	CH	O	H	4-Br -C ₆ H ₄	8.06(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.60-7.00(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.80(s, 3H), 3.70(s, 3H)	607(11), 221(21), 205(89), 190(38), 145(100)
119	CH	O	H	3,4 -OCH ₂ O -C ₆ H ₃	8.00(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.60-6.81(m, 11H), 5.86(s, 2H), 5.19(s, 2H), 3.80(s, 3H), 3.64(s, 3H)	573(20), 189(73), 145(100)
120	CH	NH	H	C ₆ H ₅	8.01(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.61-7.00(m, 13H), 5.18(s, 2H), 4.17(b, 1H), 3.63(s, 3H), 2.98(d, 3H)	528(54), 188(53), 144(100), 103(36) 76(46)
121	CH	NH	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.59-7.02(m, 12H), 5.18(s, 2H), 4.16(b, 1H), 3.64(s, 3H), 2.97(d, 3H), 2.37(s, 3H)	542(49), 188(51), 84(100), 47(66)

10

20

30

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
122	CH	NH	H	3,5 -(CH ₂) ₂ -C ₆ H ₃	8.06(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.60-6.81(m, 11H), 5.18(s, 2H), 4.18(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.37(s, 3H)	556(81), 405(25), 188(49), 111(52), 83(46), 57(100)
123	CH	NH	H	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	8.02(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.60-7.08(m, 12H), 5.20(s, 2H), 4.15(b, 1H), 3.61(s, 3H), 3.00(d, 3H), 2.61(q, 2H), 1.21(t, 3H)	556(38), 188(100), 144(70)
124	CH	NH	H	4-n -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.61-7.01(m, 12H), 5.19(s, 2H), 4.14(b, 1H), 3.60(s, 3H), 2.97(d, 3H), 2.60(t, 2H), 1.64 1.25(m, 4H), 0.93(t, 3H)	584(48), 188(100), 144(49)
125	CH	NH	H	3-CH ₃ O -C ₆ H ₄	8.05(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.61-7.01(m, 12H), 5.17(s, 2H), 4.16(b, 1H), 3.76(s, 3H), 3.62(s, 3H), 2.94(d, 3H)	558(48), 188(100), 144(45), 115(30)
126	CH	NH	H	4-CH ₃ O -C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.60-7.05(m, 12H), 5.18(s, 2H), 4.17(b, 1H), 3.78(s, 3H), 3.61(s, 3H), 2.98(d, 3H)	558(47), 188(100), 144(71)
127	CH	NH	H	3-F -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.60-7.06(m, 12H), 5.19(s, 2H), 4.17(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.91(d, 3H)	546(38), 188(100), 144(42), 76(22)
128	CH	NH	H	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.61-7.08(m, 12H), 5.20(s, 2H), 4.19(b, 1H), 3.62(s, 3H), 2.90(d, 3H)	596(51), 188(100), 144(66), 76(25)
129	CH	NH	H	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	8.03(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.60-7.10(m, 12H), 5.17(s, 2H), 4.17(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.91(d, 3H)	596(42), 188(100), 144(49), 76(23)
130	CH	NH	H	3-Cl -C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.54-7.12(m, 12H), 5.18(s, 2H), 4.16(b, 1H), 3.62(s, 3H), 2.93(d, 3H)	562(48), 188(100), 144(55), 76(18)
131	N	O	H	C ₆ H ₆	7.97(s, 1H), 7.58 6.97(m, 13H), 5.10(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.80(s, 3H)	530(27), 221(45), 131(46), 116(100), 59(85)

10

20

30

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
132	N	O	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.99(s, 1H), 7.57-6.96(m, 12H), 5.12(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.82(s, 3H), 2.34(s, 3H)	544(46), 116(77), 59(100)
133	N	O	H	3,5 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.97(s, 1H), 7.56-6.87(m, 11H), 5.10(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.81(s, 3H), 2.27(s, 6H)	558(32), 116(78), 59(100)
134	N	O	H	3-CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.98(s, 1H), 7.58-6.81(m, 12H), 5.09(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.81(s, 3H), 3.74(s, 3H)	560(38), 131(54), 116(100), 59(49)
135	N	O	H	4-F -C ₆ H ₄	7.97(s, 1H), 7.57-6.93(m, 12H), 5.10(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.80(s, 3H)	548(22), 116(44), 59(100)
136	N	O	H	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.98(s, 1H), 7.71-6.95(m, 12H), 5.10(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.81(s, 3H)	598(41), 131(52), 116(97), 59(100)
137	N	O	H	3-Cl -C ₆ H ₄	7.98(s, 1H), 7.56-6.92(m, 12H), 5.11(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.81(s, 3H)	564(34), 131(45), 116(100), 59(67)
138	N	O	H	3,4 -OCH ₂ O -C ₆ H ₃	7.97(s, 1H), 7.57-6.78(m, 11H), 5.94(s, 2H), 5.09(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.80(s, 3H)	574(42), 116(41), 59(100)
139	N	NH	H	C ₆ H ₅	7.97(s, 1H), 7.51-6.96(m, 13H), 6.76(b, 1H), 5.09(s, 2H), 3.92(s, 3H), 2.86(d, 3H)	529(29), 221(43), 132(79), 116(89), 58(100)
140	N	NH	H	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.98(s, 1H), 7.58-6.93(m, 12H), 6.78(b, 1H), 5.12(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.84(d, 3H), 2.32(s, 3H)	543(51), 221(96), 205(42), 132(94), 116(100), 58(71)
141	N	NH	H	3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.99(s, 1H), 7.58-6.89(m, 11H), 6.73(b, 1H), 5.10(s, 2H), 3.95(s, 3H), 2.83(d, 3H), 2.32(s, 6H)	557(76), 221(88), 205(47), 132(97), 116(98), 58(100)
142	N	NH	H	4-n -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.98(s, 1H), 7.54-6.89(m, 12H), 6.76(b, 1H), 5.10(s, 2H), 3.95(s, 3H), 2.83(d, 3H), 2.61(t, 2H), 1.64-1.21(m, 4H), 0.91(t, 3H)	585(73), 221(98), 205(61), 132(100), 116(63), 58(88)

10

20

30

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
143	N	NH	H	3-CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.97(s, 1H), 7.50-6.80(m, 12H), 6.76(b, 1H), 5.10(s, 2H), 3.93(s, 3H), 3.74(s, 3H), 2.84(d, 3H)	559(89), 338(41), 221(98), 205(45), 132(90), 58(100)
144	N	NH	H	4 -C ₂ H ₅ O -C ₆ H ₄	7.97(s, 1H), 7.51-6.80(m, 12H), 6.75(b, 1H), 5.10(s, 2H), 4.01(q, 2H), 3.93(s, 3H), 2.88(d, 3H), 1.41(t, 3H)	573(67), 221(79), 205(45), 132(93), 116(93), 58(100)
145	N	NH	H	4-F -C ₆ H ₄	7.98(s, 1H), 7.57-6.94(m, 12H), 6.74(b, 1H), 5.11(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.84(d, 3H)	547(43), 221(85), 132(81), 116(86), 58(100)
146	N	NH	H	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.97(s, 1H), 7.72-6.92(m, 12H), 6.78(b, 1H), 5.11(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.84(d, 3H)	597(62), 221(59), 132(71), 116(85), 58(100)
147	N	NH	H	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.95(s, 1H), 7.74-6.90(m, 12H), 6.75(b, 1H), 5.11(s, 2H), 3.95(s, 3H), 2.83(d, 3H)	597(83), 221(81), 132(84), 116(83), 58(100)
148	N	NH	H	3-Cl -C ₆ H ₄	7.96(s, 1H), 7.56-6.92(m, 12H), 6.74(b, 1H), 5.09(s, 2H), 3.96(s, 3H), 2.82(d, 3H)	563(71), 221(100), 132(71), 58(67)
149	N	NH	H	3,4 -OCH ₂ O -C ₆ H ₃	7.97(s, 1H), 7.58-6.80(m, 11H), 6.73(b, 1H), 5.94(s, 2H), 5.10(s, 2H), 3.96(s, 3H), 2.84(d, 3H)	573(36), 221(42), 205(45), 176(77), 132(86), 116(100)
150	CH	O	CH ₃	C ₆ H ₅	7.57(s, 1H), 7.54-6.92(m, 13H), 5.14(s, 2H), 3.74(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.18(s, 3H)	543(19), 205(43), 189(44), 145(100)
151	CH	O	CH ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.56(s, 1H), 7.54-7.00(m, 12H), 5.16(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.71(s, 3H), 2.28(s, 3H), 2.17(s, 3H)	557(31), 336(57), 205(39), 189(29), 145(100)
152	CH	O	CH ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.57(s, 1H), 7.54-6.98(m, 12H), 5.17(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.68(s, 3H), 2.26(s, 3H), 2.17(s, 3H)	557(47), 336(71), 205(37), 189(39), 145(100)

10

20

30

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
153	CH	O	CH ₃	3,4 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.59(s, 1H), 7.58-6.97(m, 11H), 5.18(s, 2H), 3.74(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.26(s, 3H), 2.24(s, 6H)	571(26), 553(55), 480(61), 350(34), 205(87), 145(100)
154	CH	O	CH ₃	3,5 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.45(s, 1H), 7.42-6.79(m, 11H), 5.04(s, 2H), 3.61(s, 3H), 3.52(s, 3H), 2.20(s, 3H), 2.17(s, 3H), 2.08(s, 3H)	571(12), 205(28), 145(100), 117(14), 103(18)
155	CH	O	CH ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.61(s, 1H), 7.60-7.01(m, 12H), 5.21(s, 2H), 3.76(s, 3H), 3.71(s, 3H), 2.67(q, 2H), 2.21(s, 3H), 1.28(t, 3H)	571(11), 350(21), 205(99), 145(100)
156	CH	O	CH ₃	4-n -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.61(s, 1H), 7.60-7.00(m, 12H), 5.21(s, 2H), 3.75(s, 3H), 3.70(s, 3H), 2.65(t, 2H), 2.21(s, 3H), 1.75-1.26(m, 4H), 0.98(t, 3H)	599(34), 582(36), 508(31), 205(100), 145(30)
157	CH	O	CH ₃	3-CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.62(s, 1H), 7.61-6.86(m, 12H), 5.20(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.79(s, 3H), 3.71(s, 3H), 2.21(s, 3H)	573(16), 352(28), 205(96), 190(27), 145(100)
158	CH	O	CH ₃	4-CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.60(s, 1H), 7.58-6.84(m, 12H), 5.21(s, 2H), 3.81(s, 3H), 3.75(s, 3H), 3.70(s, 3H), 2.21(s, 3H)	573(12), 352(12), 205(38), 145(100), 103(23)
159	CH	O	CH ₃	3-F -C ₆ H ₄	7.65(s, 1H), 7.63-6.94(m, 12H), 5.20(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.69(s, 3H), 2.21(s, 3H)	561(31), 543(54), 470(67), 340(24), 205(97), 145(100)
160	CH	O	CH ₃	4-F -C ₆ H ₄	7.63(s, 1H), 7.62-6.98(m, 12H), 5.23(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.70(s, 3H), 2.25(s, 3H)	561(13), 340(24), 205(87), 145(100)
161	CH	O	CH ₃	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.60(s, 1H), 7.63-6.98(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.68(s, 3H), 2.20(s, 3H)	611(51), 593(32), 391(27), 205(48), 189(43), 145(100)
162	CH	O	CH ₃	3-Cl -C ₆ H ₄	7.58(s, 1H), 7.56-6.97(m, 12H), 5.17(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.16(s, 3H)	577(30), 356(10), 205(49), 189(42), 145(100)

10

20

30

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
163	CH	O	CH ₃	4-Cl -C ₆ H ₄	7.59(s, 1H), 7.56-6.95(m, 12H), 5.16(s, 2H), 3.76(s, 3H), 3.66(s, 3H), 2.17(s, 3H)	577(38), 356(36), 205(24), 189(39), 145(100), 77(21)
164	CH	O	CH ₃	3,5 -Cl ₂ -C ₆ H ₃	7.61(s, 1H), 7.60-7.00(m, 11H), 5.19(s, 2H), 3.80(s, 3H), 3.70(s, 3H), 2.23(s, 3H)	611(28), 520(30), 205(94), 190(32), 173(22), 145(100)
165	CH	O	CH ₃	4-Br -C ₆ H ₄	7.60(s, 1H), 7.59-6.97(m, 12H), 5.20(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.71(s, 3H), 2.24(s, 3H)	621(15), 400(12), 205(86), 189(46), 145(100)
166	CH	O	CH ₃	3,4 -OCH ₂ O -C ₆ H ₃	7.59(s, 1H), 7.57-6.78(m, 11H), 5.87(s, 2H), 5.19(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.65(s, 3H), 2.20(s, 3H)	587(31), 205(75), 189(29), 145(100)
167	CH	NH	CH ₃	C ₆ H ₅	7.56(s, 1H), 7.53-6.78(m, 13H), 5.15(s, 2H), 4.31(b, 1H), 3.63(s, 3H), 2.81(d, 3H), 2.22(s, 3H)	542(34), 354(26), 188(100), 144(94)
168	CH	NH	CH ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.60(s, 1H), 7.57-6.94(m, 12H), 5.17(s, 2H), 4.28(b, 1H), 3.62(s, 3H), 2.83(d, 3H), 2.38(s, 3H), 2.22(s, 3H)	556(42), 336(43), 188(100), 144(56)
169	CH	NH	CH ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.61(s, 1H), 7.59-6.78(m, 12H), 5.18(s, 2H), 4.25(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.93(d, 3H), 2.67(q, 2H), 2.23(s, 3H), 1.24(t, 3H)	570(16), 188(100), 144(48)
170	CH	NH	CH ₃	4-n -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.61(s, 1H), 7.60-6.92(m, 12H), 5.18(s, 2H), 4.27(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.87(d, 3H), 2.61(t, 2H), 2.34(s, 3H), 1.71-1.21(m, 4H), 0.91(t, 3H)	598(20), 188(100), 144(53)
171	CH	NH	CH ₃	3-CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.62(s, 1H), 7.60-6.80(m, 12H), 5.20(s, 2H), 4.23(b, 1H), 3.80(s, 3H), 3.61(s, 3H), 2.93(d, 3H), 2.21(s, 3H)	572(39), 188(100), 144(70)
172	CH	NH	CH ₃	4-CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.60(s, 1H), 7.58-6.81(m, 12H), 5.19(s, 2H), 4.24(b, 1H), 3.81(s, 3H), 3.62(s, 3H), 2.91(d, 3H), 2.22(s, 3H)	572(23), 188(45), 144(29), 84(100)

10

20

30

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
173	N	O	CH ₃	C ₆ H ₅	7.47-7.21(m, 13H), 5.12(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.78(s, 3H), 2.15(s, 3H)	544(24), 222(43), 131(60), 116(100), 59(49)
174	N	O	CH ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.49-6.97(m, 12H), 5.12(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.79(s, 3H), 2.31(s, 3H), 2.14(s, 3H)	558(36), 222(40), 131(64), 116(100), 59(41)
175	N	O	CH ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.47-6.99(m, 12H), 5.13(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.78(s, 3H), 2.32(s, 3H), 2.15(s, 3H)	558(31), 222(41), 131(62), 116(100), 59(42)
176	N	O	CH ₃	3,4 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.45-6.92(m, 11H), 5.12(s, 2H), 3.99(s, 3H), 3.76(s, 3H), 2.32(s, 3H), 2.26(s, 3H), 2.14(s, 3H)	572(21), 206(46), 131(66), 115(100)
177	N	O	CH ₃	3,5 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.47-6.93(m, 11H), 5.11(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.79(s, 3H), 2.33(s, 3H), 2.27(s, 3H), 2.15(s, 3H)	572(28), 206(52), 131(72), 115(100)
178	N	O	CH ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.50-6.97(m, 12H), 5.12(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.78(s, 3H), 2.62(q, 2H), 2.14(s, 3H), 1.22(t, 3H)	572(18), 222(49), 206(57), 131(69), 116(100), 83(94)
179	N	O	CH ₃	4-n -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.48-6.95(m, 12H), 5.11(s, 2H), 3.99(s, 3H), 3.77(s, 3H), 2.61(t, 2H), 2.13(s, 3H), 1.61-1.24(m, 4H), 0.92(t, 3H)	600(15), 206(67), 131(61), 116(100), 83(76), 58(81)
180	N	O	CH ₃	3 -CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.52-6.86(m, 12H), 5.14(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.82(s, 3H), 3.80(s, 3H), 2.17(s, 3H)	574(34), 222(43), 131(63), 116(100)
181	N	O	CH ₃	4 -CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.48-6.80(m, 12H), 5.10(s, 2H), 3.97(s, 3H), 3.77(s, 3H), 3.72(s, 3H), 2.12(s, 3H)	574(16), 206(47), 131(69), 115(100), 59(53)
182	N	O	CH ₃	3-F -C ₆ H ₄	7.49-6.97(m, 12H), 5.14(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.80(s, 3H), 2.17(s, 3H)	562(24), 222(48), 131(67), 116(100), 59(51)

10

20

30

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
183	N	O	CH ₃	4-F -C ₆ H ₄	7.50-6.98(m, 12H), 5.12(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.79(s, 3H), 2.16(s, 3H)	562(41), 222(51), 131(67), 116(100)
184	N	O	CH ₃	3-Cl -C ₆ H ₄	7.53-7.00(m, 12H), 5.13(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.78(s, 3H), 2.15(s, 3H)	578(53), 222(47), 131(64), 116(100)
185	N	O	CH ₃	4-Cl -C ₆ H ₄	7.50-6.96(m, 12H), 5.15(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.80(s, 3H), 2.17(s, 3H)	578(37), 131(60), 116(100), 59(60)
186	N	O	CH ₃	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	7.51-6.97(m, 11H), 5.14(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.81(s, 3H), 2.18(s, 3H)	612(31), 222(67), 131(76), 116(100), 59(60)
187	N	O	CH ₃	4-Br -C ₆ H ₄	7.59-6.96(m, 12H), 5.13(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.80(s, 3H), 2.16(s, 3H)	622(26), 222(79), 206(56), 130(100), 115(89)
188	N	O	CH ₃	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.72-6.95(m, 12H), 5.14(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.80(s, 3H), 2.15(s, 3H)	612(24), 131(55), 116(100), 105(93), 83(97)
189	N	O	CH ₃	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.66-7.00(m, 12H), 5.13(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.79(s, 3H), 2.16(s, 3H)	612(31), 131(58), 116(100), 59(64)
190	N	O	CH ₃	3,4 -OCH ₂ O -C ₆ H ₃	7.49-6.78(m, 11H), 6.77(s, 2H), 5.14(s, 2H), 4.03(s, 3H), 3.80(s, 3H), 2.17(s, 3H)	588(43), 131(63), 116(100), 59(97)
191	N	NH	CH ₃	C ₆ H ₅	7.52-6.97(m, 13H), 6.73(b, 1H), 5.14(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.84(d, 3H), 2.16(s, 3H)	543(35), 221(83), 132(88), 116(100), 58(82)
192	N	NH	CH ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.53-6.96(m, 12H), 6.72(b, 1H), 5.13(s, 2H), 3.95(s, 3H), 2.85(d, 3H), 2.39(s, 3H), 2.17(s, 3H)	557(27), 221(88), 205(54), 116(100), 58(80)
193	N	NH	CH ₃	3,4 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.51-6.98(m, 11H), 6.74(b, 1H), 5.14(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.84(d, 3H), 2.37(s, 6H), 2.15(s, 3H)	571(34), 221(60), 205(52), 132(86), 116(100), 58(76)

10

20

30

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
194	N	NH	CH ₃	3,5 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.59-6.94(m, 11H), 6.81(b, 1H), 5.18(s, 2H), 3.64(s, 3H), 3.80(d, 3H), 2.38(s, 3H), 2.33(s, 3H), 2.20(s, 3H)	571(43), 221(50), 205(38), 132(100), 116(95), 58(46)
195	N	NH	CH ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.50-6.97(m, 12H), 6.73(b, 1H), 5.12(s, 2H), 3.92(s, 3H), 2.83(d, 3H), 2.64(q, 2H), 2.14(s, 3H), 1.21(t, 3H)	571(27), 221(77), 205(55), 132(91), 116(100), 58(91)
196	N	NH	CH ₃	4-n -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.53-7.02(m, 12H), 6.77(b, 1H), 5.18(s, 2H), 3.91(s, 3H), 2.80(d, 3H), 2.60(t, 2H), 2.18(s, 3H), 1.64-1.20(m, 4H), 0.89(t, 3H)	599(21), 221(55), 132(100), 116(81), 58(41)
197	N	NH	CH ₃	3-CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.48-6.82(m, 12H), 6.74(b, 1H), 5.11(s, 2H), 3.91(s, 3H), 3.74(s, 3H), 2.82(d, 3H), 2.13(s, 3H)	573(31), 221(87), 205(50), 132(87), 116(100), 58(84)
198	N	NH	CH ₃	4-CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.51-6.80(m, 12H), 6.68(b, 1H), 5.09(s, 2H), 3.89(s, 3H), 3.74(s, 3H), 2.81(d, 3H), 2.11(s, 3H)	573(14), 221(83), 205(63), 132(80), 116(100)
199	N	NH	CH ₃	4-F -C ₆ H ₄	7.47-6.93(m, 12H), 6.72(b, 1H), 5.12(s, 2H), 3.93(s, 3H), 2.87(d, 3H), 2.15(s, 3H)	561(42), 221(49), 132(77), 116(100), 58(97)
200	N	NH	CH ₃	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.65-6.95(m, 12H), 6.73(b, 1H), 5.11(s, 2H), 3.93(s, 3H), 2.85(d, 3H), 2.14(s, 3H)	611(33), 221(94), 205(60), 132(97), 116(100), 58(65)
201	N	NH	CH ₃	3-Cl -C ₆ H ₄	7.48-6.93(m, 12H), 6.74(b, 1H), 5.12(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.84(d, 3H), 2.16(s, 3H)	577(37), 221(72), 205(49), 132(77), 116(100), 58(76)
202	CH	O	CF ₃	C ₆ H ₅	7.51(s, 1H), 7.45-7.00(m, 13H), 5.18(s, 2H), 3.68(s, 3H), 3.56(s, 3H)	597(51), 205(50), 189(87), 145(100), 131(34), 103(37)

10

20

30

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
203	CH	O	CF ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.52(s, 1H), 7.51-7.03(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.68(s, 3H), 3.59(s, 3H), 2.38(s, 3H)	611(39), 205(31), 189(57), 145(100)
204	CH	O	CF ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.51(s, 1H), 7.37-6.86(m, 12H), 5.17(s, 2H), 3.67(s, 3H), 3.56(s, 3H), 2.36(s, 3H)	611(46), 205(41), 189(100), 145(93)
205	CH	O	CF ₃	3,4 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.53(s, 1H), 7.52-6.98(m, 11H), 5.17(s, 2H), 3.69(s, 3H), 3.60(s, 3H), 2.28(s, 3H), 2.22(s, 3H)	625(21), 205(39), 188(75), 144(100)
206	CH	O	CF ₃	3,5 -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.54(s, 1H), 7.52-6.85(m, 11H), 5.19(s, 2H), 3.68(s, 3H), 3.58(s, 3H), 2.28(s, 6H)	625(13), 221(50), 205(97), 190(60), 173(20), 145(100)
207	CH	O	CF ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.50(s, 1H), 7.49-7.00(m, 12H), 5.20(s, 2H), 3.66(s, 3H), 3.52(s, 3H), 2.61(q, 2H), 1.13(t, 3H)	625(54), 222(21), 205(73), 190(32), 145(100)
208	CH	O	CF ₃	4-n -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.55(s, 1H), 7.53-7.01(m, 12H), 5.21(s, 2H), 3.68(s, 3H), 3.57(s, 3H), 2.64(t, 2H), 1.76-1.19(m, 4H), 0.97(t, 3H)	653(30), 207(15), 189(98), 145(100)
209	CH	O	CF ₃	3 -CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.52(s, 1H), 7.51-6.79(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.74(s, 3H), 3.58(s, 3H)	627(22), 188(79), 145(100)
210	CH	O	CF ₃	4-CH ₃ O -C ₆ H ₄	7.46(s, 1H), 7.44-6.78(m, 12H), 5.08(s, 2H), 3.57(s, 3H), 3.56(s, 3H), 3.48(s, 3H)	627(31), 337(61), 205(33), 189(56), 145(100)
211	CH	O	CF ₃	3-F -C ₆ H ₄	7.50(s, 1H), 7.49-7.91(m, 12H), 5.20(s, 2H), 3.66(s, 3H), 3.54(s, 3H)	615(53), 221(94), 206(40), 189(95), 173(47), 145(100)
212	CH	O	CF ₃	4-F -C ₆ H ₄	7.51(s, 1H), 7.48-6.86(m, 12H), 5.17(s, 2H), 3.68(s, 3H), 3.54(s, 3H)	615(24), 221(37), 205(98), 190(60), 145(100)

10

20

30

実施例	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	MS(m/e) (M, int)
213	CH	O	CF ₃	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.55(s, 1H), 7.54-7.04(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.69(s, 3H), 3.58(s, 3H)	665(19), 189(86), 145(100)
214	CH	O	CF ₃	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.53(s, 1H), 7.52-7.07(m, 12H), 5.17(s, 2H), 3.70(s, 3H), 3.58(s, 3H)	665(12), 189(84), 145(100)
215	CH	O	CF ₃	3-Cl -C ₆ H ₄	7.54(s, 1H), 7.53-7.08(m, 12H), 5.19(s, 2H), 3.70(s, 3H), 3.59(s, 3H)	631(32), 205(46), 189(100), 145(72)
216	CH	O	CF ₃	4-Cl -C ₆ H ₄	7.43(s, 1H), 7.40-6.91(m, 12H), 5.07(s, 2H), 3.59(s, 3H), 3.47(s, 3H)	631(27), 273(26), 253(23), 84(100), 43(66)
217	CH	O	CF ₃	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	7.50(s, 1H), 7.49-6.94(m, 11H), 5.19(s, 2H), 3.69(s, 3H), 3.57(s, 3H)	665(29), 221(32), 189(89), 161(22), 145(100)
218	CH	O	CF ₃	4-Br -C ₆ H ₄	7.53(s, 1H), 7.52-6.97(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.67(s, 3H), 3.56(s, 3H)	675(21), 387(22), 221(32), 198(95), 173(26), 145(100)
219	CH	O	CF ₃	3,4 -OCH ₂ O -C ₆ H ₃	7.53(s, 1H), 7.52-6.71(m, 11H), 5.91(s, 2H), 5.20(s, 2H), 3.69(s, 3H), 3.59(s, 3H)	641(18), 188(50), 144(100)
220	CH	NH	CF ₃	4-Cl -C ₆ H ₄	7.97(s, 1H), 7.67-6.78(m, 12H), 5.19(s, 2H), 4.10(b, 1H), 3.74(s, 3H), 2.81(d, 3H)	630(51), 408(45), 188(100), 144(57)
221	N	O	CF ₃	C ₆ H ₅	7.52-7.00(m, 13H), 5.15(s, 2H), 3.91(s, 3H), 3.71(s, 3H)	598(43), 376(45), 222(81), 206(45), 131(63), 116(100)
222	N	O	CF ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.54-6.97(m, 12H), 5.17(s, 2H), 3.98(s, 3H), 3.76(s, 3H), 2.32(s, 3H)	612(42), 222(20), 206(74), 131(67), 116(100), 59(49)
223	N	O	CF ₃	4-Cl -C ₆ H ₄	7.41-6.87(m, 12H), 5.05(s, 2H), 3.84(s, 3H), 3.61(s, 3H)	632(32), 222(56), 206(50), 131(76), 116(100), 59(53)
224	N	NH	CF ₃	4-Cl -C ₆ H ₄	7.84(b, 1H), 7.56-6.80(m, 12H), 5.12(s, 2H), 3.96(s, 3H), 2.87(s, 3H)	631(48), 205(28), 137(26), 116(75), 58(100)

10

20

30

殺菌活性試験

本発明の化合物の殺菌活性を調査するために、表3および4に示す化合物の各々を10%アセトンに250ppmの濃度で溶かした後、これにツイーン20を250ppmまたは500ppmの濃度で加えた。生成溶液50mLを宿主(Host)植物の葉に噴霧した。この植物を室温で24時間放置して溶媒を蒸発させた後、病原菌を接種した。この植物を24時間湿室(Humidity chamber)で保持し、20ないし27および相対湿度60ないし80に保たれた植物成長室に移して疾病を誘発させた。次いで、病原菌によって攻撃された移病面積率(lesion area; L.A.)を、チョ(Cho)の方法(文献[Cho, K.Y., 韓国化学研究所の調査報告書(1989)参照])に従って測定した。各試験ごとにこの過程を2回繰り返した。ツイーン20 250ppmを含有する10%アセトン溶液をコントロール(control)として用いた。

40

【0111】

本発明の化合物の殺菌活性は下記数式によって求められる防除値(control value; C.V.)として表される。

50

【 0 1 1 2 】

防除値(C.V.)(%) = { (コントロールの移病面積率 - 試験化合物の移病面積率) / コントロールの移病面積率 } × 100

試験例 1 : 稲熱病 (Rice Blast, RCB) に対する殺菌活性

ピリキュラリア・オリゼ・カルバラ (Pyricularia oryzae Carvara) KA301 菌株をヌカ寒天培地 (ヌカ 20 g、デキストロース 10 g、寒天 15 g および蒸留水 1 l) に接種し、26 で一週間培養した。培地の表面をラバーポリスマン (rubber polishman) で掻いて気中菌糸 (aerial mycelia) を除去し、蛍光下で 48 時間培養して孢子を形成させた。孢子を滅菌水に $2 / 3 \quad 1 \times 10^6$ 個孢子 / mL の濃度で懸濁した。稲熱病に敏感なナックドン (Nakdong) 稲 3 - 4 葉期に前記孢子懸濁液を流れるほどに十分に噴霧した。このイネを湿った暗室で 24 時間置いた後、24 ないし 28 および相対湿度 80 % 以上のインキュベーターに移し、5 日間置いて稲熱病を誘発させた。最上葉直下の完全展開された葉に形成された移病面積率を調査して防除値を算出した。

10

【 0 1 1 3 】

試験例 2 : 紋枯病 (Rice Sheath Blight, RSB) に対する殺菌活性

PDA 培地 (ジャガイモ 200 g、デキストロース 20 g、寒天 20 g および蒸留水 1 l) 上でライゾクトニア・ソラニ (Rhizoctonia solani) AG - 1 を 3 日間培養した後、1 l の瓶で滅菌されたフスマ培地上に前記寒天ディスク (agardisc) (0.6 cm の直径) を接種した後、26 ないし 28 で 7 日間培養した。ホモゲナイザ (homogenizer) で菌糸塊を粉碎して、2 または 3 葉期の 5 cm 成長したナックドン稲のあるポットの土壤に均一に接種し、ポリビニル温室で 5 日間維持して紋枯病を誘発させた。葉鞘上の移病面積率を測定して防除値を算出した。

20

【 0 1 1 4 】

試験例 3 : キュウリ灰色黴病 (Cucumber Gray Mold Rot, CGM) に対する殺菌活性

感染されたキュウリから分離したボトリチス・シネレア (Botrytis cinerea) を PDA 寒天培地に接種し、25 で 15 日間 12 L / 12 D サイクルで培養して孢子を形成した。孢子を掻き集めてガーゼに通して濾過した後ジャガイモデキストロース液体培地に 1×10^6 個孢子 / mL の濃度で懸濁した。この孢子懸濁液を 1 葉期キュウリに噴霧した。接種されたキュウリを 20 温室で 3 日間保持した。葉に形成された移病面積率を測定して防除値を算出した。

30

【 0 1 1 5 】

試験例 4 : トマト疫病 (Tomato Late Blight, TLB) に対する殺菌活性

疫病菌 (Phytophthora infestans) をジュース寒天培地 (V - 8 ジュース 200 mL、CaCO₃ 4.5 g、寒天 15 g および蒸留水 800 mL) 上、20 で 16 L / 8 D サイクルで 14 日間培養した。これに滅菌水を加えた後、容器を振盪して遊走子嚢 (free zoospore sacs) を菌塊 (fungus mass) から剥がした後、4 重ガーゼを用いてこの遊走子嚢を取り集めた。

【 0 1 1 6 】

1×10^5 個孢子 / mL 濃度の遊走子嚢懸濁液をトマトの若い苗に噴霧した。このトマトの若い苗を 20 温室で 24 時間保持した後、温度 20 および相対湿度 80 % 以上のインキュベーターに移して 4 日間保持し、培養して、トマト疫病を発病させた。第 1 葉と第 2 葉上の移病面積率を測定して防除値を算出した。

40

【 0 1 1 7 】

試験例 5 : コムギ赤さび病 (Wheat Leaf Rust, WLR) に対する殺菌活性

ブクシニア・レコンジタ (Puccinia recondita) を実験室でコムギ上に継代培養した。ポット (直径 6.5 cm) にコムギ種子 15 g を播種し、温室で 7 日間栽培して第 1 葉のみを有するコムギを得た。このコムギを、感染させた他のコムギの孢子で接種した。接種したコムギを 20 の温室で 24 時間保持した後、温度 20 および相対湿度 70 % のインキュベーターに移して 10 日間培養してコムギ赤さび病を誘発させた。第 1 葉上の移病面積率を測定して防除値を算出した。

50

【 0 1 1 8 】

試験例 6 : ムギウドンコ病 (Barley Powdery Mildew, BPM) に対する活性試験
エリシブ・グラミニス (Erysiphe graminis) を実験室で植物体上に継代培養した。ポット (直径 6 . 5 c m) にムギ種子 1 5 g を播種し、温室で 7 日間栽培して第 1 葉期のみを有するムギを得た。ムギウドンコ病に感染された他のムギの胞子を払ってこのムギに接種した。接種したムギを、温度 2 2 ないし 2 4 および相対湿度 5 0 % に保たれたインキュベータで 7 日間保持してムギウドンコ病を誘発させた。葉に形成された移病面積率を測定して防除値を算出した。

【 0 1 1 9 】

本発明の化合物を 2 5 0 p p m の濃度で試験例 1 ~ 6 に適用した結果、大部分の場合 9 0 % 以上であった。したがって、9 0 % 以上の防除値を有するこれらの化合物を 5 0、1 0 および 2 p p m の減少された濃度水準までまた他の一連の試験に適用した。その結果を表 9 に示す。

10

【 0 1 2 0 】

【 表 9 】

表9 殺菌活性

化合物 番号	濃度 (ppm)	RCV	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
1	50	100	65	69	12	100	100
	10	86	-	-	-	100	100
	2	71	-	-	-	96	99
2	50	93	60	17	85	100	100
	10	86	-	-	-	100	99
	2	33	-	-	-	97	98
3	50	100	60	46	84	100	100
	10	80	-	-	-	98	99
	2	0	-	-	-	96	86
5	50	41	55	17	28	100	100
	10	-	-	-	-	100	100
	2	-	-	-	-	96	98
6	50	99	75	44	33	100	100
	10	58	-	-	-	100	99
	2	8	-	-	-	98	97
9	50	100	50	53	12	100	100
	10	83	-	-	-	98	99
	2	8	-	-	-	95	55
11	50	100	40	17	85	100	100
	10	86	-	-	-	100	99
	2	33	-	-	-	97	98
12	50	98	70	52	83	100	100
	10	93	-	-	-	100	100
	2	33	-	-	-	100	98
13	50	93	70	36	46	100	100
	10	86	-	-	-	100	100
	2	41	-	-	-	99	99
14	50	100	75	7	12	100	100
	10	86	-	-	-	99	100
	2	58	-	-	-	96	99
24	50	97	95	50	33	99	100
	10	88	72	-	-	97	100
	2	28	44	-	-	95	95
25	50	98	40	9	99	100	100
	2	66	15	-	75	95	93
26	50	95	77	77	90	93	100
27	50	100	25	0	69	86	91
28	50	99	50	9	38	100	95
	2	66	0	-	50	97	86

10

20

30

40

化合物 番号	濃度 (ppm)	RCV	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
29	50	100	35	0	84	88	80
	2	93	20	-	78	96	41
31	50	100	52	25	8	100	100
	2	97	-	-	-	83	8
32	50	100	41	8	0	99	100
	2	90	-	-	-	3	0
33	50	96	17	0	0	96	100
	2	97	-	-	-	10	0
35	50	100	52	0	0	97	100
	2	97	-	-	-	83	0
36	50	100	0	0	0	93	100
	2	88	-	-	-	0	0
37	50	100	29	0	0	98	100
	2	98	-	-	-	37	42
38	50	100	64	0	0	100	100
	2	97	-	-	-	99	87
39	50	100	58	0	83	100	100
	2	93	-	-	-	0	0
40	50	100	95	75	97	100	100
	10	100	75	-	68	100	100
	2	99	70	-	12	99	100
41	50	100	95	51	96	100	100
	10	100	70	-	25	100	100
	2	98	55	-	6	99	100
42	50	100	70	64	97	100	100
	10	96	-	-	-	100	100
	2	58	-	-	-	98	100
44	50	100	75	5	71	100	100
	10	95	-	-	-	100	100
	2	85	-	-	-	96	100
45	50	97	65	17	85	100	100
	10	93	-	-	-	100	100
	2	41	-	-	-	95	99
48	50	100	75	64	95	100	100
	10	96	-	-	-	100	100
	2	41	-	-	-	99	100
51	50	100	90	52	97	100	100
	10	99	88	-	-	100	100
	2	93	70	-	-	100	100

10

20

30

40

化合物 番号	濃度 (ppm)	RCV	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
52	50	97	65	52	42	100	100
	10	80	-	-	-	96	100
	2	8	-	-	-	94	98
54	50	100	90	51	84	100	100
	10	99	80	-	-	100	100
	2	97	50	-	-	97	99
56	50	95	70	5	57	100	100
	10	80	-	-	-	100	100
	2	25	-	-	-	95	100
57	50	99	47	8	0	98	98
	2	95	-	-	-	27	0
58	50	100	23	8	0	98	98
59	50	100	47	0	0	73	91
60	50	100	29	8	0	66	100
61	50	91	23	33	0	43	86
62	50	96	0	25	0	99	100
	2	92	-	-	-	83	0
63	50	96	11	33	0	90	97
64	50	100	85	75	95	100	100
	10	100	65	-	90	100	100
	2	100	45	-	87	99	100
65	50	100	100	71	0	100	100
	10	100	60	-	-	100	100
	2	100	30	-	-	99	99
66	50	100	100	75	0	100	100
	10	100	65	-	-	100	100
	2	100	20	-	-	99	100
67	50	100	100	37	0	100	100
	10	100	43	-	-	100	100
	2	100	10	-	-	99	99
68	50	100	100	56	20	100	100
	10	100	70	-	-	100	100
	2	100	30	-	-	99	100
69	50	100	100	25	60	100	100
	2	100	30	-	25	97	99
70	50	100	85	50	0	97	100
	2	99	20	-	12	93	83
71	50	100	100	25	50	100	100
	2	100	35	-	25	98	100

10

20

30

40

化合物	濃度 (ppm)	RCV	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
72	50	98	65	0	66	100	100
	2	100	25	-	0	98	100
73	50	95	100	0	60	100	100
	2	100	25	-	0	98	100
74	50	100	100	72	56	100	100
	2	100	25	-	12	99	100
75	50	100	100	0	66	100	100
	2	100	25	-	0	98	100
76	50	100	100	62	0	100	100
	2	100	35	-	0	100	100
77	50	100	100	85	80	100	100
	10	100	57	36	88	100	100
	2	100	40	21	50	100	100
	0.40	93	29	14	0	100	100
	0.08	0	0	7	0	80	97
78	50	100	90	82	94	100	100
	2	100	45	-	50	100	100
79	50	100	65	80	82	100	100
	2	99	35	-	43	98	100
80	50	100	100	77	72	100	100
	2	100	45	-	12	96	100
81	50	100	100	83	64	100	100
	2	100	30	-	12	99	100
82	50	96	85	82	84	100	100
	2	100	55	-	85	100	100
85	50	93	40	7	0	96	99
	10	16	-	-	-	93	92
89	50	80	50	0	12	96	100
	10	-	-	-	-	70	99
90	50	76	35	9	27	86	99
	10	-	-	-	-	-	97
94	50	100	60	54	68	100	100
	10	100	-	-	-	96	100
	2	99	-	-	-	93	100
102	50	99	50	23	0	99	100
	10	86	-	-	-	96	100
	2	71	-	-	-	94	97
104	50	96	45	0	0	97	100
	10	75	-	-	-	93	99
	2	25	-	-	-	66	80

10

20

30

40

化合物	濃度 (ppm)	RCV	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
105	50	0	20	0	0	100	100
	10	-	-	-	-	98	99
	2	-	-	-	-	86	98
111	50	0	0	17	0	98	100
	10	-	-	-	-	95	100
	2	-	-	-	-	80	95
113	50	0	20	0	21	100	100
	10	-	-	-	-	98	96
	2	-	-	-	-	86	86
116	50	0	15	0	14	96	100
	10	-	-	-	-	96	96
	2	-	-	-	-	53	33
118	50	33	30	36	0	100	100
	10	-	-	-	-	98	96
	2	-	-	-	-	91	88
131	50	80	55	42	4	100	100
	2	43	-	-	-	98	76
135	50	86	61	71	0	100	100
	2	43	20	-	-	94	93
139	50	100	20	0	46	98	98
	2	53	10	-	-	93	97
140	50	97	64	0	0	100	86
	2	86	-	-	-	0	-
143	50	100	58	0	0	90	93
	2	83	-	-	-	36	0
144	50	96	47	0	0	86	95
	2	88	-	-	-	-	0
145	50	100	64	0	0	100	100
	2	83	-	-	-	83	33
150	50	100	92	44	50	100	100
	10	100	65	-	-	100	100
	2	83	55	-	-	95	100
151	50	100	95	24	12	100	100
	10	99	55	-	-	95	100
	2	93	35	-	-	86	98
152	50	100	90	44	0	100	100
	10	97	60	-	-	98	100
	2	86	45	-	-	86	95

10

20

30

化合物	濃度 (ppm)	RCV	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
153	50	86	55	20	13	100	100
	10	25	-	-	-	100	99
	2	0	-	-	-	91	83
154	50	16	90	58	12	98	100
	10	-	35	-	-	96	98
	2	-	25	-	-	73	68
155	50	80	60	52	6	100	100
	10	-	-	-	-	99	99
	2	-	-	-	-	83	95
156	50	33	20	36	0	93	92
	10	-	-	-	-	95	91
157	50	93	60	68	6	100	100
	10	76	-	-	-	100	99
	2	33	-	-	-	98	97
158	50	41	70	44	0	100	100
	10	-	-	-	-	98	100
	2	-	-	-	-	91	98
159	50	96	65	52	20	100	100
	10	91	-	-	-	100	100
	2	25	-	-	-	94	99
160	50	100	70	36	92	100	100
	10	100	-	-	-	100	100
	2	86	-	-	-	99	99
163	50	90	92	51	12	100	100
	10	86	40	-	-	98	100
	2	58	40	-	-	86	94
164	50	41	20	36	0	96	100
	10	-	-	-	-	95	99
	2	-	-	-	-	60	71
165	50	80	45	68	6	100	100
	10	-	-	-	-	96	99
	2	-	-	-	-	86	71
173	50	97	100	25	20	100	100
	2	93	30	-	-	99	99
174	50	96	60	0	0	100	100
	2	86	25	-	-	90	99
175	50	96	65	12	0	100	100
	2	76	10	-	-	86	83
176	50	86	60	12	70	100	100
	2	83	20	-	-	60	80

10

20

30

40

化合物	濃度 (ppm)	RCV	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
180	50	100	60	56	56	100	100
	2	86	25	-	-	97	98
181	50	95	45	77	30	99	100
	2	98	35	-	68	83	83
182	50	95	50	77	40	100	100
	2	95	30	-	62	95	96
183	50	100	100	56	50	100	100
	2	99	20	-	12	99	100
184	50	96	85	0	50	99	100
	2	90	20	-	0	98	99
185	50	96	75	0	50	100	100
	2	73	25	-	25	95	98
186	50	83	50	25	0	99	100
	2	73	15	-	0	66	86
187	50	83	85	0	0	100	98
	2	97	20	-	25	95	97
188	50	71	55	0	40	95	100
	2	76	0	-	0	66	91
190	50	93	65	0	0	100	100
	2	66	15	-	0	93	91
191	50	100	75	68	60	100	100
	2	100	35	-	0	99	100
192	50	100	100	75	40	100	100
	2	100	40	-	37	98	100
193	50	96	80	75	40	100	100
	2	93	30	-	12	98	90
194	50	100	64	16	0	98	98
	2	95	-	-	-	20	0
195	50	96	80	82	50	100	100
	2	100	25	-	25	98	99
197	50	100	80	85	50	100	100
	2	100	35	-	0	98	100
198	50	100	58	16	0	100	100
	2	95	-	-	-	53	41
199	50	100	100	80	60	100	100
	2	100	35	-	12	99	100
200	50	96	85	81	50	100	100
	2	95	15	-	12	93	99
201	50	97	85	85	50	100	100
	2	98	20	-	25	97	100

10

20

30

40

化合物	濃度 (ppm)	RCV	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
221	50	41	30	0	0	100	100
	10	-	-	-	-	91	96
	2	-	-	-	-	46	55
ORIBRI GHT ¹⁾	10	90	70	7	40	60	83
	2	60	15	20	0	15	50
	0.40	8	0	7	0	15	0
	0.08	0	0	0	0	10	0
FENARI モル ²⁾	10	0	85	7	80	100	100
	2	0	40	7	75	80	100
	0.40	0	30	7	60	15	95
	0.08	0	14	0	0	15	50

1): 日本塩野義社製

2): 米国 Dow Elanco 社製

表9から分かるように、本発明の化合物はORIBRIGHTTMおよびFENARIモルTMのような対照化合物に比べて標的真菌に対して広い殺菌活性スペクトルを有する。特に、本発明の化合物はRCB、RSB、WLRおよびBPMに対して優れた殺菌活性を示す。

【0121】

本発明を前記特定実施態様と関連して記述したが、添付した特許請求範囲によって定義される本発明の範囲内で、当該分野の熟練者が本発明を多様に变形および変化させ得ることは勿論である。

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 キム、ブム・タエ
大韓民国、301-120 デージョン、ジュン-グ、オーリユー-ドン 15-806、サムスン・アパートメント、ナンバー175-1
- (72)発明者 パク、ノー・キュン
大韓民国、302-162 デージョン、ソー-グ、ドマ-2-ドン 111-302、キュンナム・アパートメント、ナンバー409
- (72)発明者 チョイ、ギユン・ジャ
大韓民国、305-390 デージョン、ユソン-グ、ジョンミン-ドン 104-1005、ナラエ・アパートメント、ナンバー462-4
- (72)発明者 キム、ジン・チョル
大韓民国、305-340 デージョン、ユソン-グ、ドリヨン-ドン 8-202、コンドンクァンリ・アパートメント、ナンバー431
- (72)発明者 パク、チュワン・シク
大韓民国、305-340 デージョン、ユソン-グ、ドリヨン-ドン、ナンバー383-6

審査官 安藤 達也

- (56)参考文献 国際公開第97/00011(WO, A1)
国際公開第97/00012(WO, A1)
国際公開第92/18487(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C251/60
A01N 37/36
CA(STN)
REGISTRY(STN)