

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年1月7日(07.01.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/001922 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 277/20 (2006.01) *C07D 277/32* (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01) *C07D 401/06* (2006.01)
A01N 43/50 (2006.01) *C07D 401/14* (2006.01)
A01N 43/60 (2006.01) *C07D 417/06* (2006.01)
A01N 43/78 (2006.01) *C07D 417/14* (2006.01)
A01P 7/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/062032
- (22) 国際出願日: 2009年7月1日(01.07.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-172259 2008年7月1日(01.07.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町3-3-2 Tokyo (JP). 国立大学法人岐阜大学(Gifu University) [JP/JP]; 〒5011193 岐阜県岐阜市柳戸1-1 Gifu (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 利部 伸三 (KAGABU, Shinzo) [JP/JP]; 〒5011193 岐阜県岐阜市柳戸1-1 国立大学法人岐阜大学内 Gifu (JP). 森 勝 (MORI, Masaru) [JP/JP]; 〒9748686 福島県いわき市錦町落合16 株式会社クレハ内 Fukushima (JP). 熊沢 智 (KUMAZAWA, Satoru)

[JP/JP]; 〒9748686 福島県いわき市錦町落合16 株式会社クレハ内 Fukushima (JP).

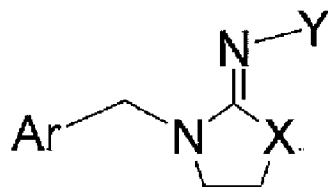
- (74) 代理人: 渡邊 薫(WATANABE Kaoru); 〒1080074 東京都港区高輪2丁目20番29号サクセス泉岳寺ビル3階薫風国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NOVEL IMINO DERIVATIVE, PROCESS FOR PRODUCTION OF THE SAME, AND PESTICIDE COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: 新規イミノ誘導体とその製造法、並びにこれを含有する殺虫剤



... 式(1)

(57) Abstract: Disclosed is a novel imino derivative which can be used as a pesticidal compound having excellent properties including long-acting efficacy and a broad spectrum. Specifically disclosed is an imino derivative represented by chemical formula (1) [wherein "Ar" represents a heterocyclic group which may have a substituent on the ring; "X" represents a sulfur atom, CH₂ or NR; "R" represents a hydrogen atom or an alkyl group; "Y" represents a group selected from COR₁, CONR₃R₄, CONHCOR₅ and CO₂R₉; and "R₁", "R₃", "R₄", "R₅" and "R₉" independently represent a hydrogen atom or a specific substituent].

(57) 要約: 【課題】効果の持続性やスペクトルの広さ等の特性に優れた殺虫性化合物となり得る新規イミノ誘導体の提供。【解決手段】下記化学式(1)で表されるイミノ誘導体を提供する。(式中、「Ar」は、環上に置換基を有しても良いヘテロ環基を表し、「X」は、硫黄原子又はCH₂、NRを表す。「R」は水素原子又はアルキル基を表す。「Y」は、CO R₁ 又は CONR₃R₄、CONHCOR₅、CO₂R₉から選択される。「R₁」、「R₃」、「R₄」、「R₅」、「R₉」は、各々、水素原子又は所定の置換基を表す。)



WO 2010/001922 A1

明 細 書

発明の名称：

新規イミノ誘導体とその製造法、並びにこれを含有する殺虫剤

技術分野

[0001] 本発明は、新規イミノ誘導体とその製造方法及び用途に関する。より詳しくは、新規イミノ誘導体、該誘導体の製造方法、及び該誘導体を有効成分として含有する殺虫剤に関する。

背景技術

[0002] 農業用分野で用いられる殺虫剤には、従来、多様な特性が求められている。殺虫剤に求められる特性としては、例えば、効果の持続性やスペクトルの広さ、使用時の安全性、他の薬剤や製剤補助剤との併用し易さ等が挙げられる。また、当然に、価格が安価であることが求められる。

[0003] 本発明に関連して、従来、イミノ構造を有する殺虫性化合物としては、カルボニルイミノチアゾリジンの合成例が報告されている（特許文献1参照）。また、特許文献2には、カルボニルイミノイミダゾリジン構造を有する殺虫性化合物が報告されている（特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭63-150275号公報

特許文献2：特表2007-506674号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 農業用分野で用いられる殺虫剤では、特定の薬剤を長期間使用することによる薬剤抵抗性を備えた害虫の出現が問題となっている。

[0006] 薬剤抵抗性を備えた害虫の出現を防止するため、また出現した薬剤抵抗性を備えた害虫を駆除するため、上述した種々の特性を備えた新規の殺虫剤の開発が今もなお求められている。

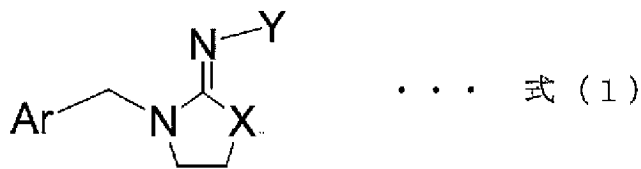
[0007] イミノ構造を有する殺虫性化合物としては、上記特許文献1に開示される2-トリフルオロメチルカルボニルイミノチアゾリジンと、特許文献2に開示される3-ピリジルカルボニルイミノイミダゾリジンの合成例が知られているものの、この他に有望な殺虫性化合物は見出されていない。

[0008] そこで、本発明は、効果の持続性やスペクトルの広さ等の特性に優れた殺虫性化合物となり得る新規イミノ誘導体を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題解決のため、本発明は、下記化学式(1)で表されるイミノ誘導体を提供する。

[化1]



(式中、「Ar」は、環上に置換基を有しても良いヘテロ環基を表し、「X」は、硫黄原子又はCH₂、NRを表す。「R」は水素原子又はアルキル基を表す。

「Y」がCO R₁の場合、「R₁」は水素原子又はC1~C5のアルキル基、トリフルオロメチル基を除くハロゲン化メチル、C2~C5のハロゲン化アルキル基、C2~C5のアルケニル基、C2~C5のハロゲン化アルケニル基、C3~C5のアルキニル基、置換又は無置換C6~C10のアリール基、置換又は無置換(C6~C10)アリール(C1~C3)アルキル基、(C1~C4)アルコキシ(C1~C5)アルキル基、C1~C3のアルコキシカルボニル基、(C1~C3)アルキルスルホニル(C1~C3)アルキル基、(C1~C3)アルキルチオ(C1~C3)アルキル基、C3~C7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環~7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、3員環~7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキルメチル基、シアノ(C1~C3)アルキル基、置換又は無置換フェノキシ(C1~C3)アルキル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、置換又は無置換イ

ミダゾリルメチル基、フラニル基、モルホリノ基、ノルボルネニル基、アダマンチル基、イソチオシアナトメチル基、あるいは置換又は無置換のヘテロ環又は芳香環を表す。

「Y」が CONR_3R_4 の場合、「R₃」と「R₄」はそれぞれ水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、C 3～C 5のアルキニル基、C 1～C 3のアルコキシ基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換(C 6～C 10)アリール(C 1～C 3)アルキル基、(C 1～C 3)アルコキシ(C 1～C 3)アルキル基、C 1～C 3のアルコキシカルボニルメチル基、C 3～C 7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、置換又は無置換ベンゼンスルホニル基を表す。「NR₃R₄」は環を形成しても良い。「Y」が CONHCOR_5 の場合、「R₅」は水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換(C 6～C 10)アリール(C 1～C 3)アルキル基、置換又は無置換フェニル基を表す。

「Y」が CO_2R_9 の場合、「R₉」は水素原子又はC 1～C 7のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、C 3～C 5のアルキニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換(C 6～C 10)アリール(C 1～C 3)アルキル基、(C 1～C 3)アルコキシ(C 1～C 3)アルキル基、(C 1～C 3)アルキルチオ(C 1～C 3)アルキル基、トリ(C 1～C 3アルキル)シリル(C 1～C 3)アルキル基、C 3～C 7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキルメチル基、置換又は無置換フェニル基、置換又は無置換フェニルメチル基、置換又は無置換フラニルメチル基、置換又は無置換チエニルメチル基、置換又は無置換ピリジ

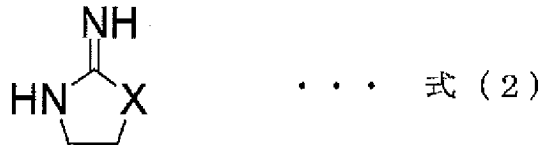
ルメチル基、スクシンイミド基、18-クラウン-6-メチル基を表す。
 また、以上の炭素鎖はハロゲンで置換されても良い。）

このイミノ誘導体は、広範な農業害虫又は衛生害虫に対する優れた殺虫活性を有する。

[0010] 本発明は、また、上記イミノ誘導体の製造方法を提供する。

この製造方法の第一工程は、下記化学式（2）で表される化合物と、下記化学式（3）で表される化合物（3）と、を反応させることによって、下記化学式（4）で表される化合物を製造する工程である。

[化2]



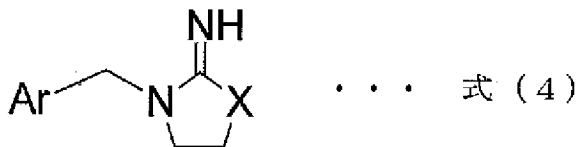
（式中、「X」は、硫黄原子又はCH₂、NRを表す。「R」は水素原子又はアルキル基を表す。）

[化3]



（式中、「Ar」は、環上に置換基を有しても良いヘテロ環基を表し、「Z」はCl又はBr、I、O SO₂ CH₃、OSO₂C₆H₅、O SO₂ C₆H₄ CH₃を表す。）

[化4]



（式中、「Ar」は、環上に置換基を有しても良いヘテロ環基を表し、「X」は、硫黄原子又はCH₂、NRを表す。「R」は水素原子又はアルキル基を表す。）

次に、この製造方法の第二工程は、下記化学式（5）で表される化合物（5）及び下記化学式（6）で表される無水物並びに下記化学式（7）で表さ

れるカルボン酸類から選択される化合物と、上記化学式（４）で表される化合物と、を反応させることによって、上記化学式（１）で表されるイミノ誘導体の内、「Y」の定義内容が「ACO」の定義内容と同じ化合物（１）を製造する工程（I）である。

[化5]



[化6]



[化7]



（式中、「B」はCl又はBr、Iのハロゲン原子、OCA基（酸素原子とA基とが各々カルボニル基（CO）と単結合して構成されている基）又は水酸基を表す。

「ACO」がCO R₁の場合、「R₁」は水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、トリフルオロメチル基を除くハロゲン化メチル、C 2～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、C 3～C 5のアルキニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換（C 6～C 10）アリール（C 1～C 3）アルキル基、（C 1～C 4）アルコキシ（C 1～C 5）アルキル基、C 1～C 3のアルコキシカルボニル基、（C 1～C 3）アルキルスルホニル（C 1～C 3）アルキル基、（C 1～C 3）アルキルチオ（C 1～C 3）アルキル基、C 3～C 7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキルメチル基、シアノ（C 1～C 3）アルキル基、置換又は無置換フェノキシ（C 1～C 3）アルキル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、置換又は無置換イミダゾリルメチル基、フラニル基、モルホリノ基、ノルボルネニル基、ア

ダマンチル基、イソチオシアナトメチル基、あるいは置換又は無置換のヘテロ環又は芳香環を表す。

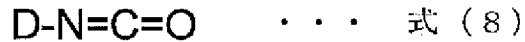
「AC0」がCONR₃R₄の場合、「R₃」と「R₄」はそれぞれ水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、C 3～C 5のアルキニル基、C 1～C 3のアルコキシ基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換（C 6～C 10）アリール（C 1～C 3）アルキル基、（C 1～C 3）アルコキシ（C 1～C 3）アルキル基、C 1～C 3のアルコキシカルボニルメチル基、C 3～C 7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、置換又は無置換ベンゼンスルホニル基を表す。「NR₃R₄」は環を形成しても良い。

「AC0」がCO₂R₉の場合、「R₉」は水素原子又はC 1～C 7のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、C 3～C 5のアルキニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換（C 6～C 10）アリール（C 1～C 3）アルキル基、（C 1～C 3）アルコキシ（C 1～C 3）アルキル基、（C 1～C 3）アルキルチオ（C 1～C 3）アルキル基、トリ（C 1～C 3アルキル）シリル（C 1～C 3）アルキル基、C 3～C 7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキルメチル基、置換又は無置換フェニル基、置換又は無置換フェニルメチル基、置換又は無置換フラニルメチル基、置換又は無置換チエニルメチル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、スクシンイミド基、18-クラウン-6-メチル基を表す。

また、この製造方法の第二工程は、下記化学式（8）で表されるイソシアネート化合物と、上記化学式（4）で表される化合物と、を反応させることによって、化学式（9）で表されるイミノ誘導体を製造する工程（II）とし

てもよい。

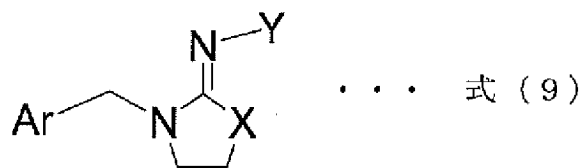
[化8]



(式中、「D」は水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、C 3～C 5のアルキニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換(C 6～C 10)アリール(C 1～C 3)アルキル基、(C 1～C 3)アルコキシ(C 1～C 3)アルキル基、C 1～C 3のアルコキシカルボニルメチル基、C 3～C 7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、置換又は無置換ベンゼンスルホニル基、COR₅を表す。

「R₅」は水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換(C 6～C 10)アリール(C 1～C 3)アルキル基、置換又は無置換フェニル基を表す。)

[化9]



(式中、「Ar」は、環上に置換基を有しても良いヘテロ環基を表し、「X」は、硫黄原子又はCH₂、NRを表す。「R」は水素原子又はアルキル基を表す。「Y」は「CONHD」を表し、「D」は水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、C 3～C 5のアルキニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換(C 6～C 10)アリール(C 1～C 3)アルキル基、(C 1～C 3)アルコキシ(C 1～C 3)アルキル基、

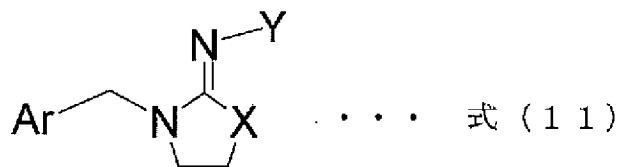
C 1 ~ C 3 のアルコキシカルボニルメチル基、C 3 ~ C 7 の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環~7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、置換又は無置換ベンゼンスルホニル基、又はCOR₅を表す。「R₅」は水素原子又はC 1 ~ C 5 のアルキル基、C 1 ~ C 5 のハロゲン化アルキル基、C 2 ~ C 5 のアルケニル基、C 2 ~ C 5 のハロゲン化アルケニル基、置換又は無置換C 6 ~ C 1 0 のアリール基、置換又は無置換 (C 6 ~ C 1 0) アリール (C 1 ~ C 3) アルキル基、置換又は無置換フェニル基を表す。)

さらに、この製造方法の第二工程は、下記化学式 (10) で表されるギ酸エステルと、上記化学式 (4) で表される化合物と、を反応させることによって、下記化学式 (11) で表されるイミノ誘導体を製造する工程 (III) としてもよい。

[化10]



[化11]



(式中、「Ar」は、環上に置換基を有しても良いヘテロ環基を表し、「X」は、硫黄原子又はCH₂、NRを表す。「R」は水素原子又はアルキル基を表す。「Y」はCHOを表す。)

[0011] 本発明は、さらに、上記イミノ誘導体を有効成分として含有する殺虫剤を提供する。

発明の効果

[0012] 本発明により、効果の持続性やスペクトルの広さ等の特性に優れた殺虫性化合物となり得る新規イミノ誘導体が提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明に係る新規イミノ誘導体の製造方法の第一工程の反応式を示す図である。

[図2]本発明に係る新規イミノ誘導体の製造方法の第二工程（I）の反応式を示す図である。

[図3]本発明に係る新規イミノ誘導体の製造方法の第二工程（II）の反応式を示す図である。

[図4]本発明に係る新規イミノ誘導体の製造方法の第二工程（III）の反応式を示す図である。

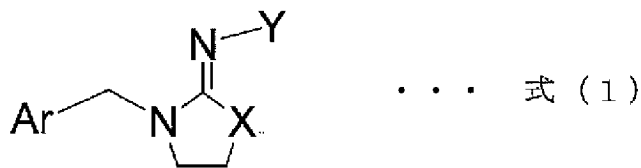
発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための好適な形態について図面を参照しながら説明する。なお、以下に説明する実施形態は、本発明の代表的な実施形態の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。

[0015] (A) 新規イミノ誘導体

本発明に係る新規イミノ誘導体は、下記化学式（1）で表される。以下、このイミノ誘導体について詳細に説明する。

[0016] [化12]



[0017] 化学式（1）において、「Ar」は、環上に置換基を有しても良いヘテロ環を表す。5員又は6員環のヘテロ環の具体例としては、ピリジン、チアゾール、テトラヒドロフラン、フラン、チアゾール等が挙げられる。特に好適には、3-ピリジル基、5-チアゾリル基、3-テトラヒドロフリル基とするのが望ましい。

[0018] また、ヘテロ環の置換基としては、特に限定されず、例えばハロゲン原子

(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のいずれであってもよい)、C1~C4のアルキル基、C1~C4のハロゲン化アルキル基、C1~C4のアルコキシ基、ジ(C1~C4のアルキル)アミノ基、ニトロ基等が挙げられる。好適には、塩素原子をヘテロ環の置換基とするのが好ましい。

[0019] 化学式(1)において、「X」は、硫黄原子又はCH₂、NRを表し、Rは水素原子、アルキル基を表す。アルキル基はC1~C4のアルキル基で、1級、2級、3級のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

[0020] 化学式(1)において、「Y」がCO R₁の場合、「R₁」は水素原子又はC1~C5のアルキル基、トリフルオロメチル基を除くハロゲン化メチル、C2~C5のハロゲン化アルキル基、C2~C5のアルケニル基、C2~C5のハロゲン化アルケニル基、C3~C5のアルキニル基、置換又は無置換C6~C10のアリール基、置換又は無置換(C6~C10)アリール(C1~C3)アルキル基、(C1~C4)アルコキシ(C1~C5)アルキル基、C1~C3のアルコキシカルボニル基、(C1~C3)アルキルスルホニル(C1~C3)アルキル基、(C1~C3)アルキルチオ(C1~C3)アルキル基、C3~C7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環~7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、3員環~7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキルメチル基、シアノ(C1~C3)アルキル基、置換又は無置換フェノキシ(C1~C3)アルキル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、置換又は無置換イミダゾリルメチル基、フラニル基、モルホリノ基、ノルボルネニル基、アダマンチル基、イソチオシアナトメチル基、あるいは置換又は無置換のヘテロ環又は芳香環を表す。

C1~C5のアルキル基は、1級、2級、3級のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。C2~C5のハロゲン化アルキル基のアルキル基は、1級、2級、3級

のいずれであってもよく、例えば、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。C3~C7の置換又は無置換シクロアルキル基は、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。置換基としては、特に限定されず、例えばハロゲン原子（塩素、臭素、フッ素、ヨウ素のいずれであってもよい）やC1~C3のアルキル基が挙げられる。3員環~7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基は、酸素原子あるいは硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子が1個~2個を含むヘテロシクロアルキル基が望ましい。置換基としては、特に限定されず、例えばハロゲン原子（塩素、臭素、フッ素、ヨウ素のいずれであってもよい）やC1~C3のアルキル基が挙げられる。置換フェノキシ（C1~C3）アルキル基のフェニル基に置換している置換基としては特に限定されず、例えばハロゲン原子（塩素、臭素、フッ素、ヨウ素のいずれであってもよい）やC1~C3のアルキル基が挙げられる。置換ピリジルメチル基のピリジン環や置換イミダゾリルメチル基のイミダゾール環に付いている置換基としては、特に限定されず、例えばハロゲン原子（塩素、臭素、フッ素、ヨウ素のいずれであってもよい）やC1~C3のアルキル基が挙げられる。5員環又は6員環のヘテロ環の具体例としては、キノリン環、インドール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、チオフェン環、チアゾール環、テトラヒドロフラン環、フラン環等が挙げられる。特に好適には、3-ピリジル基、5-チアゾリル基、3-テトラヒドロフリル基とするのが望ましい。また、ヘテロ環又は芳香環の置換基としては、特に限定されず、例えばハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のいずれであってもよい）、C1~C4のアルキル基、C1~C4のハロゲン化アルキル基、C1~C4のアルコキシ基、ジ（C1~C4のアルキル）アミノ基、ニトロ基、アセチルアミノ基等が挙げられる。

「R₁」は、特に、トリクロロメチル基、メチル基、クロロメチル基、ジフルオロメチル基、メトキシメチル基、2-メチルチオエチル基、シクロプロピ

ル基、2, 2-ジフルオロシクロプロピル基が好ましい。

[0021] 一般式(1)において、「Y」がCON R₃ R₄の場合、「R₃」と「R₄」はそれぞれ水素原子又はC1~C5のアルキル基、C1~C5のハロゲン化アルキル基、C2~C5のアルケニル基、C2~C5のハロゲン化アルケニル基、C3~C5のアルキニル基、C1~C3のアルコキシ基、置換又は無置換C6~C10のアリール基、置換又は無置換(C6~C10)アリール(C1~C3)アルキル基、(C1~C3)アルコキシ(C1~C3)アルキル基、C1~C3のアルコキシカルボニルメチル基、C3~C7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環~7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、置換又は無置換ベンゼンスルホニル基を表す。「NR₃R₄」は環を形成しても良い。

C1~C5のアルキル基は、1級、2級、3級のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が望ましい。C1~C5のハロゲン化アルキル基は、1級、2級、3級のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が望ましい。C3~C7の置換又は無置換シクロアルキル基は、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。置換基としては、特に限定されず、例えばハロゲン原子(塩素、臭素、フッ素、ヨウ素のいずれであってもよい)やC1~C3のアルキル基が挙げられる。3員環~7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基は、酸素原子あるいは硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子が1個~2個を含むヘテロシクロアルキル基が望ましい。置換基としては、特に限定されず、例えばハロゲン原子(塩素、臭素、フッ素、ヨウ素のいずれであってもよい)やC1~C3のアルキル基が挙げられる。置換ピリジルメチル基のピリジン環に付いている置換基としては、特に限定されず、例えばハロゲン原子(塩素、臭素、フッ素、ヨウ素のいずれであってもよい)やC1~C3のアル

キル基が挙げられる。置換ベンゼンスルホニル基のベンゼン環に付いている置換基としては、特に限定されず、例えばハロゲン原子（塩素、臭素、フッ素、ヨウ素のいずれであってもよい）やニトロ基、ジ（C 1～C 4のアルキル）アミノ基、アセチルアミノ基、C 1～C 3のアルキル基が挙げられる。

「NR₃R₄」が環を形成している場合、R₃とR₄はC 2～C 6の環状構造が望ましく、又はNR₃R₄の3員環から7員環の環に酸素原子あるいは硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子が1個～2個を含む3員環から7員環の環状構造が望ましい。

「CON R₃ R₄」は、「NHR₄」として、特にメトキシルアミノ基、エトキシルアミノ基が好ましい。

[0022] 一般式（1）において、「Y」がCONHCO R₅の場合、「R₅」は水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換（C 6～C 10）アリール（C 1～C 3）アルキル基、置換又は無置換フェニル基を表す。

C 1～C 5のアルキル基は、1級、2級、3級のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。C 1～C 5のハロゲン化アルキル基は、1級、2級、3級のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が望ましい。C 3～C 7の置換又は無置換シクロアルキル基は、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。置換基としては、特に限定されず、例えばハロゲン原子（塩素、臭素、フッ素、ヨウ素のいずれであってもよい）やC 1～C 3のアルキル基が挙げられる。置換フェニル基のベンゼン環に付いている置換基としては、特に限定されず、例えばハロゲン原子（塩素、臭素、フッ素、ヨウ素のいずれであってもよい）やニトロ基、ジ（C 1～C 4のアルキル）アミノ基

、アセチルアミノ基、C1～C3のアルキル基が挙げられる。

[0023] 一般式(1)において、「Y」がCO₂R₉の場合、「R₉」は水素原子又はC1～C7のアルキル基、C1～C5のハロゲン化アルキル基、C2～C5のアルケニル基、C2～C5のハロゲン化アルケニル基、C3～C5のアルキニル基、置換又は無置換C6～C10のアリール基、置換又は無置換(C6～C10)アリール(C1～C3)アルキル基、(C1～C3)アルコキシ(C1～C3)アルキル基、(C1～C3)アルキルチオ(C1～C3)アルキル基、トリ(C1～C3アルキル)シリル(C1～C3)アルキル基、C3～C7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキルメチル基、置換又は無置換フェニル基、置換又は無置換フェニルメチル基、置換又は無置換フラニルメチル基、置換又は無置換チエニルメチル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、スクシンイミド基、18-クラウン-6-メチル基を表す。C1～C7のアルキル基で、1級、2級、3級のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。C1～C5のハロゲン化アルキル基のアルキル基は、1級、2級、3級のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。C3～C7の置換又は無置換シクロアルキル基は、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。置換基としては、特に限定されず、例えばハロゲン原子(塩素、臭素、フッ素、ヨウ素のいずれであってもよい)やC1～C3のアルキル基が挙げられる。3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基は、酸素原子あるいは硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子が1個～2個を含むヘテロシクロアルキル基が望ましい。置換基としては、特に限定されず、例えばハロゲン原子(塩素、臭素、フッ素、ヨウ素のいずれであってもよ

い) やC 1 ~ C 3 のアルキル基が挙げられる。置換フェニル基のフェニル基に置換している置換基としては、特に限定されず、例えばハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のいずれであってもよい）、C 1 ~ C 4 のアルキル基、C 1 ~ C 4 のハロゲン化アルキル基、C 1 ~ C 4 のアルコキシ基、ジ（C 1 ~ C 4 のアルキル）アミノ基、ニトロ基、アセチルアミノ基等が挙げられる。置換フェニルメチル基や置換フラニルメチル基、置換チエニルメチル基、置換ピリジルメチル基、置換イミダゾリルメチル基のフェニル環、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、イミダゾール環に付いている置換基は、例えばハロゲン原子（塩素、臭素、フッ素、ヨウ素のいずれであってもよい）やC 1 ~ C 3 のアルキル基が望ましい。

「R₉」は、特に、n-プロピル基、i-プロピル基、2-クロロエチル基、エチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2-メトキシエチル基、2-メチルチオエチル基、3-フルオロプロピル基、2-プロペニル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、3-メチル-2-ブテニル基、n-ペンチル基、シクロプロピルメチル基、3-オキセタニル基、3-テトラヒドロフラニルメチル基、4-テトラヒドロピラニル基が好ましい。

[0024] 以上に説明した一般式（1）中の炭素鎖は、ハロゲンで置換されていてもよい。

[0025] 本発明に係る新規イミノ誘導体は、広範な農業害虫又は衛生害虫に対する優れた殺虫活性、殺ダニ活性等を有する。このため、これらの化合物を有効成分とする農業害虫又は衛生害虫の殺虫剤、殺ダニ剤、シロアリ等の家屋害虫防除剤、又は動物薬等として使用することができる。

[0026] (B) 新規イミノ誘導体の製造方法

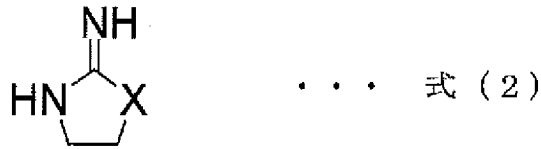
本発明に係る新規イミノ誘導体の製造方法について以下に説明する。

[0027] (1) 第一工程

まず、この製造方法の第一工程として、下記化学式（2）で表される化合物と、下記化学式（3）で表される化合物（3）と、を塩基の存在下で反応

させることによって、下記化学式（４）で表される化合物を製造する。第一工程の反応式を、図1に示す。

[0028] [化13]



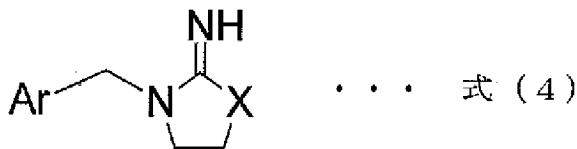
（式中、「X」は、硫黄原子又はCH₂、NRを表す。「R」は水素原子又はアルキル基を表す。）

[0029] [化14]



（式中、「Ar」は、環上に置換基を有しても良いヘテロ環基を表し、「Z」はCl又はBr、I、O SO₂ CH₃、OSO₂C₆H₅、O SO₂ C₆H₄ CH₃を表す。）

[0030] [化15]



（式中、「Ar」は、環上に置換基を有しても良いヘテロ環基を表し、「X」は、硫黄原子又はCH₂、NRを表す。「R」は水素原子又はアルキル基を表す。）

[0031] 第一工程において、化学式（２）で表される化合物１倍モルと、化学式（３）で表されるハロゲン化合物１．０～１．５倍モルとが反応することで、化合物（４）で表される化合物を１倍モル量生成することができる。

[0032] 第一工程において、化学式（３）で表される化合物（３）の添加量は、好適には前記化合物（２）１倍モルに対して１．０～１．１倍モルであることが好ましい。

[0033] なお、この化合物（４）は、公知の製造方法（例えば、Journal of Medical Chemistry, 1999, 42(12), 2227-2234）により、もしくはこれらに準じた

方法により、合成することもできる。

- [0034] 第一工程で用いる塩基は、その種類は特に限定されないが、好適には水素化ナトリウム (NaH) 等のアルカリ金属水素化物、炭酸カリウム (K_2CO_3) や炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 等の炭酸塩、水酸化カリウム (KOH)、水酸化ナトリウム (NaOH) 等のアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン [$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$] 等の第3級アミン類等を用いることができる。
- [0035] 第一工程では溶媒を用いることが望ましく、例えば、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド (DMSO) 等のスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン (THF) 等のエーテル類、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類、エタノール、プロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、水等の溶媒を1種類又は2種類以上組み合わせて用いることができる。
- [0036] また、反応混合物に、例えば、テトラブチルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩、クラウンエーテルとその類似物等の相間移動触媒を添加してこれらの反応を行うこともできる。この場合において、用いる溶媒は特に限定されないが、油相としてはベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、ヘキサン、トルエン等を用いることができる。
- [0037] 第一工程の反応温度は、好適には0~200℃であることが好ましい。反応温度が0℃未満の場合には反応速度が遅くなり、200℃より高温の場合には反応速度が速くなりすぎ、副反応が進行しやすくなるため好ましくない。そして、第一工程の反応時間は、温度条件や圧力条件等を考慮して適宜適当な時間とすることができるが、好適には30分~24時間の範囲で行うことが好ましい。
- [0038] (2-1) 第二工程 (I)
- 次に、この製造方法の第二工程として、下記化学式 (5) で表される化合

物（５）と、第一工程で得られた化学式（４）で表される化合物と、を塩基の存在下で反応させることによって、上記化学式（１）で表されるイミノ誘導体の内、「Ｙ」の定義内容が「ACO」の定義内容と同じ化合物（１）を製造する。第二工程（１）の反応式を、図2に示す。

[0039] [化16]

ACO-B . . . 式（５）

（式中、「B」はCl又はBr、Iのハロゲン原子、OCOA基（酸素原子とA基とが各々カルボニル基（CO）と単結合して構成されている基）又は水酸基を表す。

「ACO」がCO R₁の場合、「R₁」は水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、トリフルオロメチル基を除くハロゲン化メチル、C 2～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、C 3～C 5のアルキニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換（C 6～C 10）アリール（C 1～C 3）アルキル基、（C 1～C 4）アルコキシ（C 1～C 5）アルキル基、C 1～C 3のアルコキシカルボニル基、（C 1～C 3）アルキルスルホニル（C 1～C 3）アルキル基、（C 1～C 3）アルキルチオ（C 1～C 3）アルキル基、C 3～C 7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキルメチル基、シアノ（C 1～C 3）アルキル基、置換又は無置換フェノキシ（C 1～C 3）アルキル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、置換又は無置換イミダゾリルメチル基、フラニル基、モルホリノ基、ノルボルネニル基、アダマンチル基、イソチオシアナトメチル基、あるいは置換又は無置換のヘテロ環又は芳香環を表す。

「ACO」がCONR₃R₄の場合、「R₃」と「R₄」はそれぞれ水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、C 3～C 5のアルキニル基、C 1～C 3のアルコキシ基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置

換又は無置換（C6～C10）アリール（C1～C3）アルキル基、（C1～C3）アルコキシ（C1～C3）アルキル基、C1～C3のアルコキシカルボニルメチル基、C3～C7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、置換又は無置換ベンゼンスルホニル基を表す。「NR₃R₄」は環を形成しても良い。

「AC₀」がCO₂R₉の場合、「R₉」は水素原子又はC1～C7のアルキル基、C1～C5のハロゲン化アルキル基、C2～C5のアルケニル基、C2～C5のハロゲン化アルケニル基、C3～C5のアルキニル基、置換又は無置換C6～C10のアリール基、置換又は無置換（C6～C10）アリール（C1～C3）アルキル基、（C1～C3）アルコキシ（C1～C3）アルキル基、（C1～C3）アルキルチオ（C1～C3）アルキル基、トリ（C1～C3アルキル）シリル（C1～C3）アルキル基、C3～C7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキルメチル基、置換又は無置換フェニル基、置換又は無置換フェニルメチル基、置換又は無置換フラニルメチル基、置換又は無置換チエニルメチル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、スクシンイミド基、18-クラウン-6-メチル基を表す。

- [0040] 第二工程（I）において、化学式（4）で表される化合物1倍モルと、化学式（5）で表されるハロゲン化合物1倍モル～2倍モルとが反応することで、化学式（1）で表される新規イミノ誘導体1倍モル量生成することができる。
- [0041] 第二工程（I）において、化学式（5）で表される化合物（5）の添加量は、化学式（4）で表される化合物1倍モルに対して1.0～1.2倍モルであることが好ましい。
- [0042] 第二工程（I）で用いる塩基は、その種類は特に限定されないが、好適には水素化ナトリウム（NaH）等のアルカリ金属水素化物、炭酸カリウム（

K_2CO_3) や炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 等の炭酸塩、水酸化カリウム (KOH)、水酸化ナトリウム ($NaOH$) 等のアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン [$(C_2H_5)_3N$] 等の第3級アミン類等を用いることができる。

- [0043] 第二工程 (I) では溶媒を用いることが望ましく、例えばジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド (DMSO) 等のスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン (THF) 等のエーテル類、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類、エタノール、プロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、水等の溶媒を1種類又は2種類以上組み合わせて用いることができる。
- [0044] 第二工程 (I) の反応混合物に、例えば、テトラブチルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩、クラウンエーテルとその類似物等の相間移動触媒を添加してこれらの反応を行うこともできる。この場合において、用いる溶媒は特に限定されないが、油相としてはベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、ヘキサン、トルエン等を用いることができる。
- [0045] 第二工程 (I) の反応温度は、好適には0~200°Cであることが好ましい。反応温度が0°C未満の場合には反応速度が遅くなり、200°Cより高温の場合には反応速度が速くなりすぎ、副反応が進行しやすくなるため好ましくない。また、第二工程 (I) の反応は、減圧下、常温下若しくは加圧下のいずれでも行えるが、常温下において行うことが好ましい。そして、第二工程 (I) の反応時間は、温度条件や圧力条件等を考慮して適宜適当な時間とすることができるが、好適には30分~24時間の範囲で行うことが好ましい。
- [0046] さらに、この製造方法の第二工程 (I) においては、上記化学式 (5) で表されるハロゲン化合物に替えて、下記化学式 (6) で表される無水物又は

下記化学式（7）で表されるカルボン酸類を、第一工程で得られた化学式（4）で表される化合物と、塩基の存在下で反応させることによって、上記化学式（1）で表されるイミノ誘導体を製造することもできる。

[0047] [化17]



[0048] [化18]

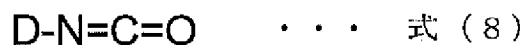


[0049] 化学式（7）で表されるカルボン酸類を用いる場合には、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-アルキル-2-ハロピリジニウム塩、1, 1-カルボニウムイミダゾール、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩などの脱水縮合剤を塩基下で使用する。

[0050] (2-2) 第二工程 (II)

また、この製造方法の第二工程としては、下記化学式（8）で表されるイソシアネート化合物と、上記化学式（4）で表される化合物と、を塩基の存在下で反応させることによって、化学式（9）で表されるイミノ誘導体を製造してもよい。第二工程 (II) の反応式を、図3に示す。

[0051] [化19]

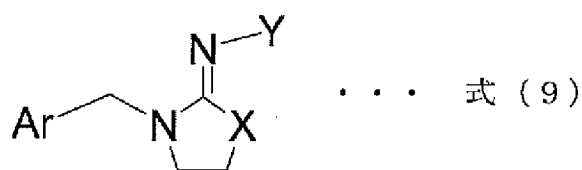


（式中、「D」は水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、C 3～C 5のアルキニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換（C 6～C 10）アリール（C 1～C 3）アルキル基、（C 1～C 3）アルコキシ（C 1～C 3）アルキル基、C 1～C 3のアルコキシカルボニルメチル基、C 3～C 7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、置換又は無

置換ピリジルメチル基、置換又は無置換ベンゼンスルホニル基、COR₅を表す。

「R₅」は水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換（C 6～C 10）アリール（C 1～C 3）アルキル基、置換又は無置換フェニル基を表す。）

[0052] [化20]



（式中、「Ar」は、環上に置換基を有しても良いヘテロ環基を表し、「X」は、硫黄原子又はCH₂、NRを表す。「R」は水素原子又はアルキル基を表す。「Y」はCONHDを表し、「D」は水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、C 3～C 5のアルキニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換（C 6～C 10）アリール（C 1～C 3）アルキル基、（C 1～C 3）アルコキシ（C 1～C 3）アルキル基、C 1～C 3のアルコキシカルボニルメチル基、C 3～C 7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、置換又は無置換ベンゼンスルホニル基、又はCOR₅を表す。「R₅」は水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換（C 6～C 10）アリール（C 1～C 3）アルキル基、置換又は無置換フェニル基を表す。）

[0053] 第二工程 (II) において、化学式 (4) で表される化合物 1 倍モルと、化学式 (8) で表されるイソシアネート化合物 1 倍モルとが反応することで、

化学式（9）で表される新規イミノ誘導体を1倍モル量生成することができる。

- [0054] 第二工程（II）において、化学式（8）で表されるイソシアネート化合物の添加量は、好適には前記化学式（4）の化合物1倍モルに対して1.0～1.2倍モルであることが好ましい。
- [0055] 第二工程（II）で用いる塩基については、その種類は特に限定されないが、好適には水素化ナトリウム（NaH）等のアルカリ金属水素化物、炭酸カリウム（ K_2CO_3 ）や炭酸ナトリウム（ Na_2CO_3 ）等の炭酸塩、水酸化カリウム（KOH）、水酸化ナトリウム（NaOH）等のアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン〔 $(C_2H_5)_3N$ 〕等の第3級アミン類等を用いることができる。
- [0056] 第二工程（II）では溶媒を用いることが望ましく、例えば、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド（DMSO）等のスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル類、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類、エタノール、プロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、水等の溶媒を1種類又は2種類以上組み合わせて用いることができる。
- [0057] 第二工程（II）の反応混合物に、例えば、テトラブチルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩、クラウンエーテルとその類似物等の相間移動触媒を添加してこれらの反応を行うこともできる。この場合において、用いる溶媒は特に限定されないが、油相としてはベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、ヘキサン、トルエン等を用いることができる。
- [0058] 第二工程（II）の反応温度は、好適には0～200℃であることが好ましい。反応温度が0℃未満の場合には反応速度が遅くなり、200℃より高温の場合には反応速度が速くなりすぎ、副反応が進行しやすくなるため好まし

くない。また、第二工程 (II) の反応は、減圧下、常温下若しくは加圧下のいずれでも行えるが、常温下において行うことが好ましい。そして、第二工程 (II) の反応時間は、温度条件や圧力条件等を考慮して適宜適当な時間とすることができるが、好適には30分～24時間の範囲で行うことが好ましい。

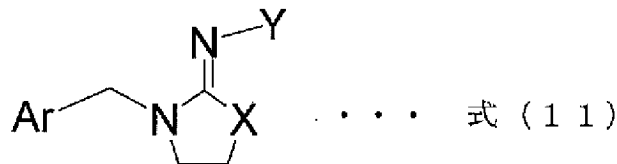
[0059] (2-3) 第二工程 (III)

さらに、この製造方法の第二工程としては、下記化学式 (10) で表されるギ酸エステルと、上記化学式 (4) で表される化合物と、を塩基の存在下で反応させることによって、下記化学式 (11) で表されるイミノ誘導体を製造してもよい。第二工程 (III) の反応式を、図4に示す。

[0060] [化21]



[0061] [化22]



(式中、「Ar」は、環上に置換基を有しても良いヘテロ環基を表し、「X」は、硫黄原子又は CH_2 、NRを表す。「R」は水素原子又はアルキル基を表す。「Y」はCHOを表す。)

[0062] 第二工程 (III) において、化学式 (4) で表される化合物1倍モルと、化学式 (10) で表されるギ酸エステル1倍モルとが反応することで、化学式 (11) で表される新規イミノ導体を1倍モル量生成することができる。

[0063] 第二工程 (III) において、化学式 (10) で表される蟻酸エステルの添加量は、好適には前記化学式 (4) の化合物1倍モルに対して1～1.2倍モルであることが好ましい。

[0064] 第二工程 (III) で用いる塩基については、その種類は特に限定されないが、好適には水素化ナトリウム (NaH) 等のアルカリ金属水素化物、炭酸カ

リウム (K_2CO_3) や炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 等の炭酸塩、水酸化カリウム (KOH)、水酸化ナトリウム (NaOH) 等のアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン [$(C_2H_5)_3N$] 等の第3級アミン類等を用いることができる。

[0065] 第二工程 (III) では溶媒を用いることが望ましく、例えば、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド (DMSO) 等のスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン (THF) 等のエーテル類、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類、エタノール、プロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、水等の溶媒を1種類又は2種類以上組み合わせて用いることができる。

[0066] 第二工程 (III) の反応混合物に、例えば、テトラブチルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩、クラウンエーテルとその類似物等の相間移動触媒を添加してこれらの反応を行うこともできる。この場合において、用いる溶媒は特に限定されないが、油相としてはベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、ヘキサン、トルエン等を用いることができる。

[0067] 第二工程 (III) の反応温度は、好適には0~200°Cであることが好ましい。反応温度が0°C未満の場合には反応速度が遅くなり、200°Cより高温の場合には反応速度が速くなりすぎ、副反応が進行しやすくなるため好ましくない。また、第二工程 (III) の反応は、減圧下、常温下若しくは加圧下のいずれでも行えるが、常温下において行うことが好ましい。そして、第二工程 (III) の反応時間は、温度条件や圧力条件等を考慮して適宜適当な時間とすることができるが、好適には30分~24時間の範囲で行うことが好ましい。

[0068] 第一工程と第二工程 (I) ~ (III) は、その間に中間体である化学式 (4) で表される化合物の単離工程を経ることなく、連続して行うこともできる

。この場合、第一工程終了後に、第二工程に用いる化学式（５）で表されるハロゲン化合物等及び塩基を一定量添加し、所定の反応温度とすることにより、引き続き第二工程の反応を行うことができる。

[0069] 化合物（１）において、「Ｙ」が「 CONR_3R_4 」 [R_3 が水素又は $\text{C}1\sim\text{C}5$ のアルキル基、 R_4 が $\text{C}1\sim\text{C}3$ アルコキシ基の CONR_3R_4 、好ましくは、 CON （水素又はメチル）（ $\text{C}1\sim\text{C}3$ アルコキシ）基、より好ましくは、メトキシルアミノカルボニル、エトキシルアミノカルボニル] は、「Ｙ」が「 CO_2R_9 」において、例えば、 R_9 が置換又は無置換フェニル基（例えば、４-ニトロフェニル基）と、 O -アルキルヒドロキシルアミン、 N 、 O -ジアルキルヒドロキシルアミン、又はそれらの塩とを、塩基（例えば、酢酸ナトリウム、又は炭酸カリウム）の存在下、溶媒（例えば、アセトニトリル）中で反応させることにより製造することができる。

[0070] 以上に説明した本発明に係る製造方法を用いることにより、比較的汎用性の高い物質を原料として用いて、本発明に係る一般式（１）で表される新規イミノ誘導体を製造することができる。

[0071] （Ｃ）殺虫剤

本発明に係る新規イミノ誘導体は、殺虫剤として好適に用いられる。以下に、上記化学式（１）で表される新規イミノ誘導体を有効成分として含有する農園芸用殺虫剤について、以下に説明する。

[0072] 本発明に殺虫剤が防除作用を有する農業害虫として以下の害虫が挙げられる。鱗翅目害虫として、例えば、アワノメイガ (*Ostrinia furnacalis*)、アワヨトウ (*Pseudaletia separata*)、イネヨトウ (*Sesamia inferens*)、オオタバコガ類 (*Heliothis* sp.)、カブラヤガ (*Agrotis segetum*)、キンモンホソガ (*Phyllonorycter ringoniella*)、コナガ (*Plutella xylostella*)、コブノメイガ (*Gnaphalocrocis medinalis*)、サンカメイガ (*Scirpophaga incertulas*)、シロイチモジヨトウ (*Spodoptera exigua*)、ニカメイガ (*C. hilo suppressalis*)、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、マメシンクイガ (*Leguminivora glycinivorella*)、モモシンクイガ (*Carposina nipone*)

nsis)、モンシロチョウ (*Pieris rapae crucivora*)、リンゴコカクモンハマキ (*Adoxophyes orana fasciata*)、ヨトウガ (*Mamestra brassicae*)、半翅目害虫として、例えば、オンシツコナジラミ (*Trialeurodes vaporariorum*)、タバココナジラミ (*Bemisia tabaci*)、ツマグロヨコバイ (*Nephotettix cincticeps*)、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、ニセダイコンアブラムシ (*Lipaphis erysimi*)、ミカンキジラミ (*Diaphorina citri*)、ミカンワタカイガラムシ (*Pulvinaria aurantii*)、モモアカアブラムシ (*Myzus persicae*)、ヤノネカイガラムシ (*Unaspis yanonensis*)、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*) 等が挙げられる。甲虫目害虫として、例えば、アズキゾウムシ (*Callosobruchus chinensis*)、イネドロオイムシ (*Oulema oryzae*)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、ウリハムシ (*Aulacophora femoralis*)、キスジノミハムシ (*Phyllotreta striolata*)、コクゾウムシ (*Sitophilus zeamais*)、タバコシバンムシ (*Lasioderma serricorne*)、ニジュウヤホシテントウ (*Epilachna vigintiotopunctata*)、ヒメコガネ (*Anomala rufocuprea*)、ヒラタキクイムシ (*Lyctus brunneus*)、マメコガネ (*Popillia japonica*)、総翅目害虫として、例えば、ネギアザミウマ (*Thrips tabaci*)、ミナミキロアザミウマ (*Thrips palmi*)、イネアザミウマ (*Stenchaetothrips biformis*)、双翅目害虫として、例えば、アカイエカ (*Culex pipiens*)、イエバエ (*Musca domestica*)、イネハモグリバエ (*Agromyza oryzae*)、ウリミバエ (*Dacus (Zeugodacus) cucurbitae*)、ダイズサヤタマバエ (*Asphondylia* sp.)、タマネギバエ (*Delia antiqua*)、タネバエ (*Delia platura*)、ミカンコミバエ (*Dacus (Bactrocera) dorsalis*)、網翅目害虫として、例えば、チャバネゴキブリ (*Batella germanica*)、イエシロアリ (*Coptotermes formosanus*)、ヤマトシロアリ (*Reticulitermes speratus*)、直翅目害虫として、例えば、トノサマバッタ (*Locusta migratoria*)、ダニ目害虫として、例えば、ナミハダニ (*Tetranychus urticae*)、カンザワハダニ (*Tetranychus kanzawai*)、ミカンハダニ (*Panonychus citri*)、動物に寄生するダニ類として、例えばヒメダニ (*Ornithodoros*)、ノミ類として、例え

ばネコノミ (*Ctenocephalides felis*) 及びイヌノミ (*Ctenocephalides canis*)、シラミ類として、例えばタンカクハジラミ (*Menopon*)、吸虫類、条虫類、線虫類、コクシジウム等が挙げられる。

- [0073] 本発明に係る殺虫剤の使用方法については特に限定されず、例えば、そのまま使用してもよいし、水等の希釈剤により所望の濃度に希釈して使用してもよい。また、複数種類の本発明に係るヘテロ六員環誘導体を混用してもよいし、殺虫剤の効果を阻害しない範囲で他の薬剤等と混用してもよい。混用できる薬剤としては、特に限定されず、例えば、他の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、植物生長調節剤、肥料等を用いることができる。
- [0074] 本発明に係る殺虫剤を希釈して使用するときの新規イミノ誘導体の濃度は、0.001~1.0%の範囲が好ましい。また、本発明に係る殺虫剤の使用量は、畑、田、果樹園、温室等の農園芸用地1haあたり、好ましくは、新規イミノ誘導体を20~5000g、より好ましくは50~1000gである。これらの使用濃度及び使用量は、剤形や使用時期、使用方法、使用場所、対象作物等に応じて、上記範囲に限定されず、適宜増減される。
- [0075] 本発明に係る殺虫剤は、新規イミノ誘導体と担体を混合し、製剤化して使用する。また、必要に応じて、さらに各種の製剤用補助剤、例えば、界面活性剤、湿展剤、固着剤、増粘剤、安定剤等を添加して、水和剤、粉剤、フロアブル剤等の剤型に製剤して用いることができる。
- [0076] 本発明に係る殺虫剤において、新規イミノ誘導体を担体と混合する場合、担体の含量は、通常、重量比で0.1~80%の範囲である。上記製剤の担体としては、カオリン、アッタパールジャイト、ベントナイト、酸性白土、バイロフィライト、タルク、珪藻土、方解石、クルミ粉、尿素、硫酸アンモニウム、合成含水酸化ケイ素等の、微粉末あるいは粒状物等の固体担体、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素、イソプロパノール、エチレングリコール、セルソルブ等のアルコール、アセトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、水等の、液体担体があげられる。

[0077] 乳化、分散、湿展等のために用いられる界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、アルキル（アリール）スルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、ポリカルボン酸型高分子等の、陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体、ソルビタン脂肪酸エステル等の、非イオン性界面活性剤等があげられる。製剤用補助剤としては、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリビニルアルコール、アラビアガム、CMC（カルボキシメチルセルロース）、PAP（酸性リン酸イソプロピル）、キサンタンガム等があげられる。

[0078] 本発明に係る殺虫剤と混用可能な殺虫剤としては、有機リン系殺虫剤（フェントロチオン、マラチオン、アセフェート、ダイアジノンなど）、カーバメート系殺虫剤（ベンフラカルブ、メソミル、カルボスルファンなど）、ピレスロイド系殺虫剤（アレスリン、ペルメトリン、フェンバレレート、エトフェンプロックス、シラフルオフェンなど）、ネライストキシシン系殺虫剤（カルタップ、チオシクラムなど）、ネオニコチノイド系殺虫剤（イミダクロプリド、アセタミプリド、チアメトキサム、ジノテフランなど）、IGR剤（ジフルベンズロン、シロマジンなど）、フィプロニル、エマメクチン安息香酸塩、ピリダリル、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、BT剤などが挙げられ、混用可能な殺菌剤としては、銅殺菌剤（無機銅、有機銅、ノニルフェニルエーテルスルホン酸銅など）、無機硫黄剤、有機硫黄殺菌剤（マンネブ、マンゼブ、アンバム、プロピネブ、チウラムなど）、有機リン系殺菌剤（ホセチル、トルクロホスメチルなど）、メラニン生合成阻害剤（フサライド、トリシクラゾール、ピロキロン、カルプロパミド、ジクロシメット、フェニキサニル）、ベンズイミダゾール系殺菌剤（チオファネートメチル、ベノミル、ジエトフェンカルブなど）、ジカルボキシイミド剤（イプロジオン、プロシミドンなど）、酸アミド系殺菌剤（メプロニル、フルトラニル、ボ

スカリド、フルメトピル、チフルザミド、メタラキシルなど)、ステロール生合成阻害剤(トリフルミゾール、テブコナゾール、イプコナゾール、メトコナゾール、エポキシコナゾールなど)、ストロビルリン系殺菌剤(アゾキシストロビン、クレソキシムメチル、トリフロキシストロビンなど)、アニリノピリミジン系殺菌剤(メパニピリム、シプロジニルなど)、抗細菌剤(オキシリニック酸、テクロフタラムなど)、抗生物質殺菌剤(カスガマイシン、ポリオキシン、ストレプトマイシンなど)、プロベナゾール、フェリムゾン、TPN、フルジオキソニル、イミノクタジン酢酸塩、シアゾファミド、シフルフェナミドなどが挙げられ、混用可能な殺ダニ剤としてはビフェナゼート、ミルベメクテン、エトキサゾールなどが挙げられ、混用可能な除草剤としては、フェノキシ酸系除草剤(2,4-D、クロメプロップ、フルアジホップなど)、カーバメート系除草剤(ベンチオカーブ、モリネート、ピリブチカルブなど)、酸アミド系除草剤(プレチラクロール、ダイフルフェニカン、メフェナセット、カフェンストロール、アシュラムなど)、尿素系除草剤(ダイムロン、イソウロンなど)、スルホニルウレア系除草剤(イマゾスルフロロン、チフェンスルフロロンメチル、ニコスルフロロン、ハロスルフロロンメチルなど)、トリアジン系除草剤(アトラジン、シメトリン、シマジン、トリアジフラムなど)、ダイアジン系除草剤(ベンタゾン、ブロマシルなど)、ダイアゾール系除草剤(ピラゾレート、オキサジアゾンなど)、ビピリジリウム系除草剤(パラコートなど)、ジニトロアニリン系除草剤(トリフルラリン、ペンディメタリン、オリザリンなど)、芳香族カルボン酸系除草剤(フェントラザミド、イマザピルなど)、ピリミジルオキシ安息香酸系除草剤(ビスピリバックナトリウム塩など)、脂肪酸系除草剤(テトラピオンなど)、アミノ酸系除草剤(グリホサート、グルホシネートなど)、ニトリル系除草剤(クロールチアミドなど)、シクロヘキサジオン系除草剤(セトキシジム、クレトジムなど)、フェニルフタルイミド系除草剤(クロールフタリムなど)、ブタミホス、ペントキサゾン、ベンゾビスクロロンなどが挙げられ、混用可能な植物生長調節剤としては、ウニコナゾールP、ダミノジット、パラフィ

ン、ワックス、ベンジルアミノプリンなどが挙げられるが、本発明の植物炭疽病防除剤に混用あるいは混合剤として可能な薬剤はこれらに限定されるものではない。

実施例

[0079] 以下、本発明に係る新規イミノ誘導体及び殺虫剤の製造例及び製剤例、試験例を示し、本発明について具体的に説明する。本発明はその要旨を超えない限り、以下に示す製造例等に限定されない。以下の製造例等で使用される化合物は、適宜、市販品を用いることができる。各実施例で得られた目的化合物の物性値の測定は、以下の「表1」に示す条件で行った。

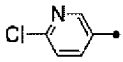
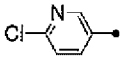
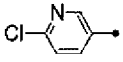
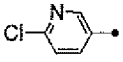
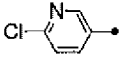
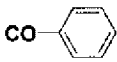
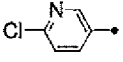
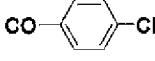
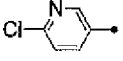
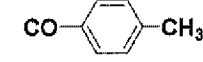
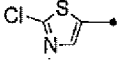
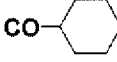
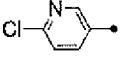
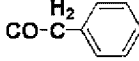
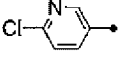
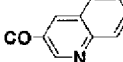
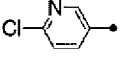
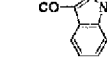
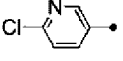
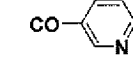
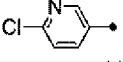
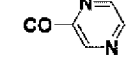
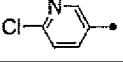
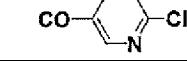
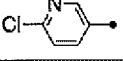
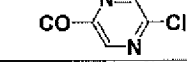
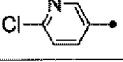
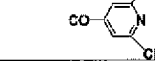
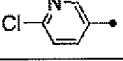
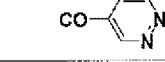
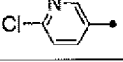
[0080] [表1]

融点	BUECHI社製B-545を用いて測定した。
IR (赤外分光)	測定装置日立社製270-30を用いて、KBr錠剤法により測定した。
¹ H-NMR (プロトン核磁気共鳴分光)	測定装置日本電子社製(400MHz)を用いて測定した。 内部標準TMS(テトラメチルシラン)、溶媒DMSO-d ₆ 。(重ジメチルスルホキシド)を用いた。

[0081] 上記一般式(1)で表される新規イミノ誘導体の実施例で得られた目的化合物について、その化学構造と融点を「表2」～「表11」に、IRスペクトルとNMRスペクトルの測定値を「表12」～「表22」に示した。これらの中から一部実施例について、以下、製造例、製剤例、試験例を詳細に説明する。

[0082]

[表2]

化合物 番号	Y	Ar	X	融点 (°C)
1	$-\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$		S	油状物
2	$-\text{COCH}_2\text{CF}_3$		S	88-90
3	$-\text{COC}(\text{CH}_3)_3$		S	45
4	$-\text{COC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_3$		S	114-116
5	$-\text{COCCl}_3$		S	90
6			S	133
7			S	185
8			S	175
9			S	196
10			S	157-158
11			S	180-182
12			S	185-188
13			S	117-118
14			S	157-158
15			S	160-162
16			S	134-136
17			S	165-166
18			S	204-206

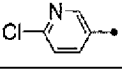
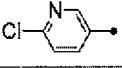

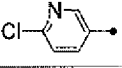

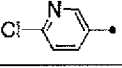

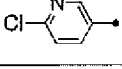

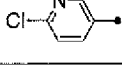

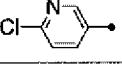
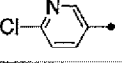

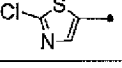
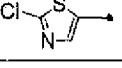

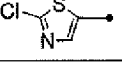
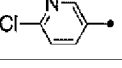
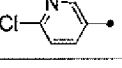
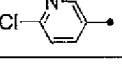
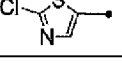
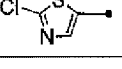

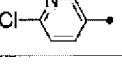


[0083]

[表3]

1 9			S	128
2 0			S	156-158
2 1			S	123-125
2 2			S	180-181
2 3			S	179-182
2 4			S	233
2 8	CONH ₂		S	158-159
2 9	CONHCH ₃		S	175-177
3 0	CONHCH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃		S	166-167
3 1	CONHCOCH ₂ Cl		S	165-166
3 2	CONHCO-		S	179-181
3 3	CONH-S(=O) ₂ -		S	191-193
3 4	CONHCH(CH ₃) ₂		S	85
3 5	CO-N		S	133-134
3 6	CONH-		S	170-172
3 7	CONH-		S	74-76
4 2	CO ₂ CH ₃		S	128-130
4 3	CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		S	97-99
4 4	CO ₂ CH(CH ₃) ₂		S	141-143

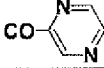
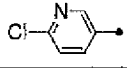
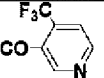
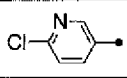
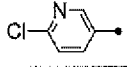
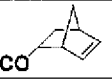
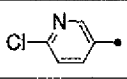
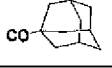
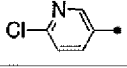
[0084]

[表4]

4 5	CO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl		S	106-108
4 6	CO ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃		S	69-71
4 7	CO ₂ CH ₂ - 		S	94-95
4 8	CO ₂ - 		S	114-115
4 9	CO ₂ - 		S	油状物
5 0			S	207-209
5 1	CO ₂ - 		S	169
5 2	CO ₂ C ₆ H ₁₃		S	43
5 3	CO ₂ - 		S	193
5 6	COCCl ₃		S	油状物
5 7	CO- 		S	120
5 8	CHO		S	99-100
5 9	CHO		CH ₂	油状物
6 0	CHO		NH	油状物
6 1	CHO		S	76
6 2	CHO		CH ₂	油状物
6 3	CO- 		CH ₂	104-106
6 4			CH ₂	79-80

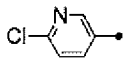
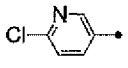
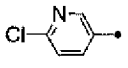
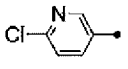
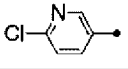
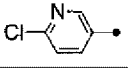
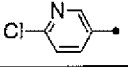
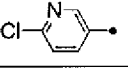
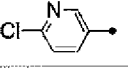
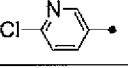
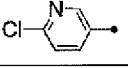
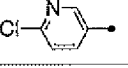
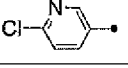
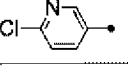
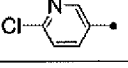
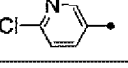
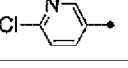

[0085]

[表5]

6 5			NH	172-174
6 6			NH	137-139
6 7	$-\text{COCH}(\text{CF}_3)_2$		S	118-119
7 0			S	油状物
7 1			S	138

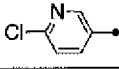
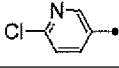

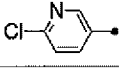

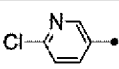

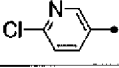
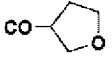
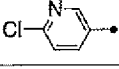

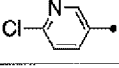
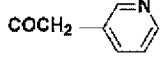
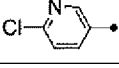
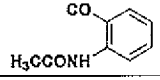
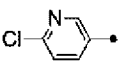
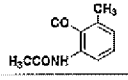
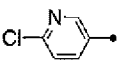
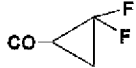
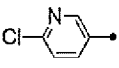
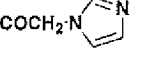
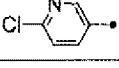
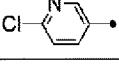
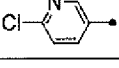
[0086]

[表6]

化合物 番号	Y	Ar	X	融点 (°C)
7 2	-COCH ₃		S	108-110
7 3	-COCH ₂ Cl		S	111-112
7 4	-COCHCl ₂		S	124-126
7 5	-COCH ₂ Br		S	95-97
7 6	-COCHF ₂		S	61
7 7	-COCClF ₂		S	86-88
7 8	-COCH ₂ OCH ₃		S	103-104
7 9	-COCH ₂ CN		S	122
8 0	-COCH ₂ OC ₆ H ₅		S	167
8 1	-COCH ₂ CH ₂ OCH ₃		S	56-57
8 2	-COCH ₂ NCS		S	147-149
8 3	-COCH=CH ₂		S	92-93
8 4	-COCCl=CCl ₂		S	98-100
8 5	-COCH ₂ CH=CHCH ₃		S	75-77
8 6	COCH₂C≡CCH₃		S	132-134
8 7	-COCCH ₃ (CF ₃) ₂		S	114-116
8 8	-COCO ₂ CH ₂ CH ₃		S	88-89
8 9	-COCH ₂ SCH ₃		S	油状物


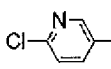
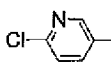
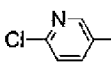
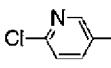
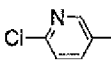
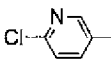
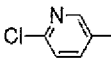
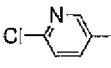
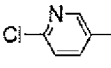
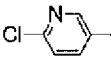
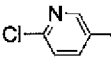
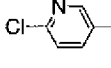
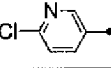
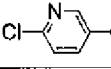
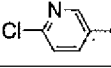
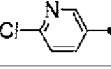
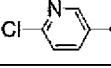
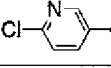
[0087]

[表7]

9 0	-COCH ₂ CH ₂ SCH ₃		S	88-89
9 1	-COCH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃		S	139-141
9 2			S	83-84
9 3			S	92-93
9 4			S	56-59
9 5			S	72-74
9 6			S	123-125
1 0 0			S	156-157
1 0 1			S	157-158
1 0 2			S	153-155
1 0 3			S	102-103
1 0 4			S	172-173
1 0 6	-CONHOCH ₃		S	124-126
1 0 7	-CONHOCH ₂ CH ₃		S	93-94

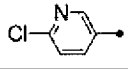
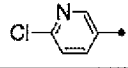
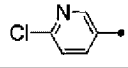
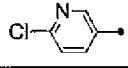
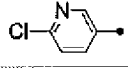
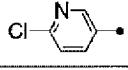
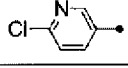
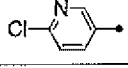
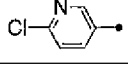
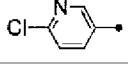

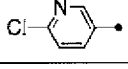

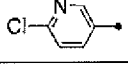

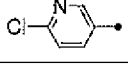

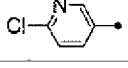

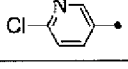

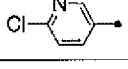

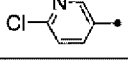

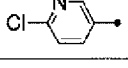

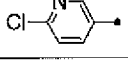
[0088]

[表8]

1 1 0	CONHCH_2 - 		S	
1 1 1	$-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$		S	151-152
1 1 3	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		S	112-114
1 1 4	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$		S	144
1 1 5	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$		S	113
1 1 6	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$		S	88-90
1 1 7	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$		S	112-114
1 1 8	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$		S	69-71
1 1 9	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$		S	75-76
1 2 0	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$		S	185-186
1 2 1	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$		S	48
1 2 2	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$		S	73
1 2 3	$-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{F})_2$		S	138-140
1 2 4	$-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_3$		S	130-132
1 2 5	$-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$		S	161-163
1 2 6	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$		S	81-83
1 2 7	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CCl}_2$		S	125-127
1 2 8	$-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$		S	95-96


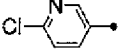
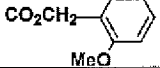
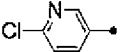
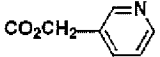
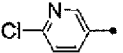
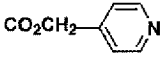
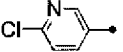
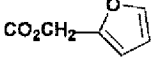
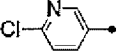
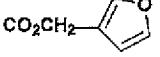
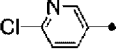
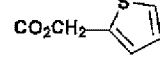
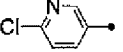
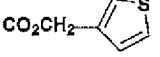
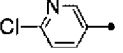
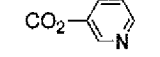
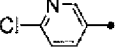

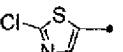
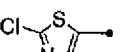
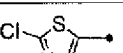
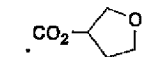
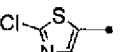
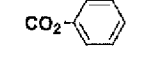
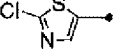
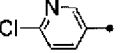
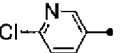
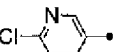
[0089]

[表9]

1 2 9	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		S	62-63
1 3 0	$-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$		S	77-78
1 3 1	$-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$		S	156
1 3 2	$-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_4\text{F}$		S	93-94
1 3 3	$-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CF}_3$		S	87-88
1 3 4	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$		S	75
1 3 5	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$		S	59-61
1 3 6	$-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$		S	59-61
1 3 7	$-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$		S	43
1 3 8	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$		S	162-163
1 3 9	CO_2CH_2 		S	117-118
1 4 0	CO_2CH_2 		S	70-71
1 4 1	CO_2 		S	123
1 4 2	CO_2 		S	124-125
1 4 3	CO_2 		S	102-103
1 4 4	CO_2CH_2 		S	103
1 4 5	CO_2CH_2 		S	油状物
1 4 6	CO_2 		S	101-102
1 4 7	CO_2CH_2 		S	101-102

[0090]

[表10]

148			S	167-168
149			S	98-100
150			S	87-89
151			S	油状物
152			S	77-79
153			S	94-96
154			S	50-52
155			S	90-92
156			S	104-105
158	-CO2CH3		S	120-121
159	-CO2CH2CH3		S	131-133
160	-CO2CH(CH3)2		S	102-105
161	-CO2(CH2)3CH3		S	78-79
162			S	油状物
163			S	127-129
167	-CO2CH(CH3)2		CH2	油状物
168	-COCF3		CH2	58-59
169	-CO2CH3		NH	164-166

[0091]

[表11]

170	-CO ₂ CH ₃		NCH ₃	82-83
171	-CO ₂ CH ₂ C≡CH		S	116-118
172			S	油状物
173	-CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂		S	88-90

[0092] [表12]

化合物 番号	IR (KBr, v, cm ⁻¹)	NMR (DMSO-d ₆ , δ, ppm)
1	1656, 1542, 1462, 1422	3.29(2H,t), 3.75(2H,t), 4.86(2H,s), 7.35(1H,d), 7.68(1H,dd), 8.35(1H,d)
2	1638, 1536, 1463, 1410	3.18(2H,t), 3.68(2H,q), 3.63(2H,t), 4.82(2H,s), 7.34(1H,d), 7.66(1H,dd), 8.34(1H,d)
3	1630, 1602, 1527, 1462, 1402	1.23(9H,s), 3.1(2H,dd), 3.74(2H,dd), 4.82(2H,s), 7.32(1H,d), 7.67(1H,dd), 8.38(1H,d)
4	1640, 1534, 1426, 1402	1.70(3H,s), 3.22(2H,t), 3.67(2H,t), 4.84(2H,s), 7.34(1H,d), 7.65(1H,d), 8.33(1H,d)
5	1657, 1536, 1460, 1402, 838	3.27(2H,dd), 3.74(2H,dd), 4.87(2H,s), 7.34(2H,d), 7.78(1H,dd), 8.40(2H,d)
6	1615, 1522, 1455, 1401	3.19(2H,dd), 3.62(2H,dd), 4.98(2H,s), 7.32(1H,d), 7.43(2H,m), 7.50(1H,m), 7.72(1H,dd), 8.26(2H,m), 8.40(1H,d)
7	1618, 1527, 1457, 1402	3.20(2H,dd), 3.63(2H,dd), 4.97(2H,s), 7.33(1H,d), 7.39(2H,d), 7.68(1H,dd), 8.19(2H,d), 8.39(1H,d)
8	1620, 1531, 1457, 1408	2.40(3H,s), 3.18(2H,t), 3.60(2H,t), 4.97(2H,s), 7.22(2H,d), 7.32(1H,d), 7.73(1H,dd), 8.16(2H,d), 8.39(1H,d)
9	1630, 1528, 1460, 1406	1.25-2.00(10H,m), 2.39(1H,m), 3.10(2H,dd), 3.53(2H,dd), 4.82(2H,s), 7.32(2H,d), 7.64(1H,dd), 8.35(2H,d)
10	1726, 1631, 1531, 1397	3.08(2H,dd), 3.51(2H,dd), 3.78(2H,s), 4.71(2H,s), 7.18(1H,d), 7.21-7.32(5H,m), 7.38(1H,dd), 8.24(1H,d)
11	1728, 1626, 1614, 1589, 1529, 1457	3.24(2H,dd), 3.68(2H,dd), 5.03(2H,s), 7.34(1H,d), 7.58(1H,m), 7.74(1H,dd), 7.78-7.81(2H,m), 7.93-8.18(1H,m), 8.42(1H,d), 8.99(1H,d), 9.73(1H,d)
12	1587, 1551, 1506, 1459, 1425, 1402	3.15(2H,dd), 3.57(2H,dd), 4.94(2H,s), 7.17(1H,m), 7.30(1H,d), 7.42(1H,d), 7.73(1H,dd), 8.04(1H,d), 8.41(1H,d), 10.8(1H,bs)
13	1625, 1524, 1460, 1402, 1282	3.22(2H,t), 3.66(2H,t), 4.98(2H,s), 7.32(1H,d), 7.36(1H,m), 7.71(1H,bd), 8.39(1H,bs), 8.47(1H,m), 8.72(1H,m), 8.48(1H,s)
14	1717, 1680, 1637, 1530, 1460, 1410	3.25(2H,dd), 3.68(2H,dd), 5.00(2H,s), 7.33(1H,d), 7.75(1H,dd), 8.42(1H,d), 8.68(1H,d), 8.74(1H,d), 9.49(1H,d)

[0093] [表13]

1 5	1627,1528,1461,1405,1352,1297	3.23(2H,dd),3.67(2H,dd),4.96(2H,s),7.32(1H,d),7.39(1H,d),7.67(1H, bd),8.37(1H,bs),8.40(1H,d),9.22(1H,s)
1 6	1720,1639,1523,1430,1407,1384	3.23(2H,dd),3.73(2H,dd),4.97(2H,s),7.34(1H,d),7.75(1H,dd),8.42(1H, d),8.69(1H,s),9.34(1H,s)
1 7	1727,1622,1530,1458,1400	3.26(2H,dd),3.70(2H,dd),4.98(2H,s),7.37(1H,d),7.65(1H,dd),7.96(2H,s),8.36(1H,d)
1 8	1727, 1626,1534,1461,1406	3.30(2H,dd),3.82(2H,dd),5.05(2H,s),7.52(1H,d),7.87(1H,dd),8.19(1H, m),8.48(1H,d),9.44(1H,m),9.74(1H,d)
1 9	1634,1561,1531,1460,1412	3.22(2H,dd),3.69(2H,dd),4.95(2H,s),7.35(1H,d),7.44(1H,d),7.77(1H,dd),8.01(1H,dd),8.17(1H,d),8.40(1H,d)
2 0	1725,1624,1531,1462,1402	3.24(2H,dd),3.67(2H,dd),4.98(2H,s),7.35(1H, d), 7.68 (1H,bd), 8.38(1H, bs), 8.59 (1H, bs),8.77(1H,bs),9.35(1H,bs)
2 1	1720,1630,1532,1461,1402	3.24(2H,dd),3.65(2H,dd),4.89(2H,s),7.34(1H,d),7.59(1H,dd),7.62(1H,dd),8.34(1H,d),8.83(1H,d),9.18(1H,d)
2 2	1629,1524,1458,1402	3.24(2H,dd),3.68(2H,dd),4.97(2H,s),7.34(1H,d),7.67(1H,dd),8.38(1H,d),8.50(1H,d),9.09(1H,d)
2 3	1727,1634,1566,1527,1459,1402	3.24(2H,dd),3.68(2H,dd),4.92(2H,s),7.31-7.35(2H,m),7.56(1H,dd),8.25(1H, d),8.36(1H,d)
2 4	1648,1622,1529,1496,1404	3.25(2H,t),3.68(2H,t),4.85(2H,s),7.35(2H,d),7.68(1H,dd), 8.34 (2H, d)
2 8	1655,1611,1558,1380,1312	3.10(2H,t),3.54(2H,t),4.75(2H,s),7.33(2H,d),7.68(1H,d),8.35(1H d)
2 9	1620,1611,1578,1525,1459,1435	2.87(3H,d),3.09(2H,t),3.48(2H,t),4.70(2H,s),5.23(1H,bs), 7.30(2H, d),7.60(1H,dd),8.31(1H,d),
3 0	1742,1610,1578,1531,1460,1290	1.22(3H,t),3.10(2H,m),3.56(2H,m),3.82(2H,s),4.10(2H,q),4.74 (2H, s),7.20 (1 H,bs),7.40 (1H,m),7.78(1H,m),8.41(1H,bs)
3 1	1726,1700,1655,1552,1475,1459	3.18(2H,m),3.71(2H,m),4.60(2H,s),4.78(2H,s),7.46(1H,bs),7.91(1H ,m),8.51(1H, bs),10.44(1H,bs)
3 2	1718,1549,1497,1483,1469,1438	3.17(2H,dd),3.61(2H,dd),4.79(2H,s),7.34(1H,m),7.44-7.46(2H,m),7.53(1H,m),7.68(1H,m), 7.83(2H,m),8.35(1H,bs),8.65(1H,bs)
3 3	1661,1628,1551,1449,1423,1400	3.07(2H,m),3.58(2H,m),4.59(2H,s),7.18-7.58(5H,m),7.70(1H,m),7.85(1H,m),8.36(1H,bs)

[0094]

[表14]

3 4	1632,1615,1580,1531,1457,1280	1.18(6H,d),3.08(2H,t),3.47(2H,t),4.71(2H,s),5.14(1H,bs),7.30(2H,d),7.60(1H,d),8.32(1H,d)
3 5	1634,1557,1457,1418,1273,1233	3.10(2H,dd),3.52(2H,dd),3.63-3.72(8H,m),4.75(2H,s),7.32(1H,d),7.61(1H,dd),8.33(1H,d)
3 6	1648,1562,1513,1466,1437,1311	3.13(2H,dd),3.50(2H,dd),4.76(2H,s),5.21(1H,bs),7.03(1H,m),7.20(1H,bs),7.26-7.40(3H,m),7.50-7.65(3H,m),8.32(1H,bs)
3 7	1684,1628,1562,1508,1460,1385	1.1-2.1(10H,m),3.09(2H,m),3.47(2H,m),3.66(1H,m),4.73(2H,s),5.19(2H,bs),7.30(1H,m),7.62(1H,m),8.34(1H,bs)
4 2	1662,1555,1459,1440,1264	3.18(H,dd),3.60(2H,dd),3.79(3H,s),4.81(2H,s),7.32(1H,d),7.67(1H,dd),8.31(1H,d)
4 3	1564,1543,1463,1429,1415,1260	0.97(3H,t),1.74(2H,tq),3.15(2H,t),3.56(2H,t),4.12(2H,t),4.81(2H,s),7.32(1H,d),7.65(1H,dd),8.31(2H,d)
4 4	1652,1545,1465,1415,1262,1239	1.32(6H,d),3.14(2H,t),3.54(2H,t),4.82(2H,s),5.01(1H,sep),7.35(1H,d),7.62(1H,dd),8.31(1H,d)
4 5	1657,1563,1434,1265	3.18(2H,dd),3.60(2H,dd),3.75(2H,t),4.41(2H,t),4.82(2H,s),7.32(1H,bs),7.65(1H, bd),8.32(1 H,bs)
4 6	1657,1572,1558,1460,1436,1420,	3.16(2H,dd),3.39(3H,s),3.57(2H,dd),3.67(2H,t),4.32(2H,t),4.81(2H,s),7.32(1H,d),7.65(4H, dd),8.30(1H, d)
4 7	1686,1664,1541,1470,1455,1428	3.15(2H,t),3.55(2H,t),4.78(2H,s),5.20(2H,s),7.26-7.43(6H,m),7.63(1H,dd),8.29(1H,d)
4 8	1692,1551,1214	3.20(2H,t),3.64(2H,t),4.83(2H,s),7.14(2H,d),7.31-7.36(3H,m),7.66(1H,dd),8.35(1H,d)
4 9	1684,1548,1420,1213,1141	3.20(2H,dd),3.64(2H,dd),4.80(2H,s),7.16(1H,m),7.24-7.34(3H,m),7.42(1H,m),7.65(1H,m),8.31(1H,d)
5 0	1730,1717,1551,1420,1221	2.53(2H,m),2.76(4H,s),3.85(2H,m),4.81(2H,s),7.53(1H,d),7.78(1H, bd),8.39(1H,bs)
5 1	1637,1570,1460,1445,1423,1265	3.19(2H,dd),3.62(2H,dd),4.84(2H,s),7.19-7.25(3H,m),7.34-7.40(1H ,m),7.64(1H,dd),8.33(1H,d)
5 2	1656,1552,1464,1446,1426,1266	0.88(3H,t),1.30-1.40(6H, m),1.68-1.72(2H,m),3.15(2H,t),3.56 (2H,t),4.16 (2H,t),4.81(2H,s),7.32 (1H, d),7.64(1H,dd),8.31(1H,t)
5 3	1664,1546,1271,1232,1209,1157	3.25(2H,dd),3.74(2H,dd),4.80(2H,s),7.29-7.35(2H,m),7.46-7.55(2H ,m),7.61-7.70(2H,m),7.84-7.88(3H,m),8.37(1H,bs)

[0095]

[表15]

5 6	1656,1535,1524,1408	3.29(2H,t),3.79 (2H,t),4.96(2H,s),7.53(1H,s)
5 7	1617,1522,1445,1407	3.20(2H,dd),3.68(2H,dd),5.02(2H,s),7.40-7.54(3H,m),7.51(1H,s), 8.32(2H,m)
5 8	1617,1536,1401,1380	3.25(2H,dd),3.64(2H,t),4.85(2H,s),7.34(1H,d),7.69(1H,dd),8.33(1H, d),8.97(1H,s)
5 9	1687,1639,1593,1459,1386	2.17(2H,m),3.06(4H,m),3.60(2H,t),4.82(2H,s),7.37(1H,d),7.72(1H, dd),8.30(1H,s),8.35(1H,d)
6 0	1730,1690,1567,1462,1388,1371, 1286	3.39(2H,t),3.69(2H,t),4.58(2H,s),7.33(1H,d),7.67(1H,d),8.32(1H,s), 8.58(1H s),8.61(1H, bs)
6 1	1620,1520,1411,1383	3.25(2H,t),3.69(2H, dd),4.89(2H,s),7.48(1H,s),8.97(1H,s)
6 2	1684,1600,1416,1352	2.18(2H,m),3.06(2H m),3.67(2H,t),5.07 2H, s),7.63(1H,s),8.36(1H, s)
6 3	1729,1650,1555,1479,1469	2.14(2H,m),3.29(2H,t),3.71(2H,t),4.84(2H,s),7.33(1H,d),7.73(1H,d d),8.39 (1H,d),8.66(1H,d),8.71(1H,bs),9.47(1H,s)
6 4	1637,1560,1489,1460,1318	3.14(2H,m),3.27(2H,t),3.44(2H,t),4.74(2H,s),7.32(1H,d),7.56(1H,d) ,7.62(1H,dd),8.32(1H,d),8.79(1H,d),9.11(1H,s)
6 5	1627,1606,1576,1551,1459	3.47(2H,t),3.78(2H,dd),4.72(2H,s),7.33(1H,d),7.72(1H,bd),8.38(1H ,bs),8.64(1H,d),8.65(1H,bs),8.71(1H,d),8.91(1H,bs),9.52(1H,s)
6 6	1611,1567,1463,1380,1347	3.45(2H,t),3.76(2H,t),4.62(2H,s),7.33(1H,d),7.56(1H,d),7.64(1H,d d),8.32(1H,d),8.71(1H,bs),8.77(1H,d),9.12(1H,s)
6 7	1639,1531,1412,1305	3.23(2H,t),3.62(2H,t),4.04(1H, m) 4.83(2H, s),7.34 (1H,d),7.65(1 H,dd),8.33 (1H, d)
7 0	1632,1525,1463,1401	1.31-2.05(4H,m),2.90(1H,m),3.08-3.28(3H,m),3.28(1H,m),3.54(2H ,t),4.82(2H,s),5.90(1H,m),6.15(1H,m),7.33(1H,m),7.66(1H,m),8.36 (1H,m)
7 1	2903,2848,1637,1525,1455	1.68-2.04(15H,m),3.11(2H,dd),3.54(2H,dd),4.83(2H,s),7.32(1H,d), 7.67(1H, dd),8.37(1H,d)

[0096]

[表16]

化合物 番号	IR (KBr, ν , cm^{-1})	NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm)
7 2	1627,1525,1396,1270	2.23(3H,t),3.11(2H,t),3.51(2H,t),4.79(2H,s),7.30(1H,d),7.63(1H,dd),8.32(1H,d)
7 3	1644,1533,1419,793	3.18(2H,t),3.64(2H,t),4.21(2H,s),4.83(2H,s),7.33(1H,d),7.69(1H,bd),8.35(1H,bs)
7 4	1646,1534,1427,818	3.23(2H,dd),3.70(2H,dd),4.86(2H,s),6.06(1H,s),7.34(1H,d),7.76(1H,dd),8.39(1H,d)
7 5	1640,1532,1416,1290,1250,1183	3.17(2H,t),3.63(2H,t),4.02(2H,s),4.83(2H,s),7.34(2H,d),7.32(1H,d),7.72(1H,dd),8.36(1H,d)
7 6	1654,1548,1431,1241,1109	3.24(2H,t),3.68(2H,t),4.87(2H,s),5.94(1H,t),7.35(2H,d),7.68(1H,bd),8.34(1H,bs)
7 7	1660,1541,1418,1141,1112,959	3.28(2H,t),3.75(2H,t),4.86(2H,s),7.34(2H,d),7.73(1H,dd),8.38(2H,d)
7 8	1653,1538,1456,1423,1238	3.15(2H,t),3.48(3H,s),3.57(2H,t),3.78(2H,s),4.16(2H,s),4.80(2H,s),7.33(1H,d),7.63(1H,d),8.24(1H,s)
7 9	2361,1642,1529,1409,1389	3.21(2H,t),3.52(2H,s),3.67(2H,t),4.85(2H,s),7.35(1H,d),7.39(1H,bd),7.67(1H,bs),8.37(1H,bs)
8 0	1662,1542,1417,1239,754	3.13(2H,t),3.56(2H,t),4.73(2H,s),4.74(2H,s),6.90-6.95(3H,m),7.22-7.27(3H,m),7.45(1H,dd),8.27(1H,d)
8 1	1726,1635,1531,1460,1406,1289	2.75(2H,t),3.12(2H,t),3.35(3H,s),3.56(2H,t),3.74(2H,t),4.82(2H,s),7.31(1H,m),7.68(1H,dd),8.34(1H,d)
8 2	2152,1615,1530,1429,1191,1129	3.21(2H,t),3.65(2H,t),3.95(2H,s),4.86(2H,s),7.35(1H,d),7.67(1H,dd),8.35(1H,d)
8 3	1640,1592,1537,1405,1241	3.16(2H,t),3.59(2H,t),4.87(2H,s),5.79(1H,dd),6.40(1H,dd),6.47(1H,dd),7.33(1H,d),7.68(1H,bd),8.37(1H,bs)
8 4	1626,1528,1462,1410,1386,1242	3.22(2H,t),3.67(2H,t),4.86(2H,s),7.34(1H,d),7.68(1H,dd),8.38(1H,d)
8 5	1634,1530,1464,1437,1403,1233	1.69(3H,d),3.11(2H,t),3.19(2H,m),3.54(2H,t),4.80(2H,s),5.56(1H,m),5.67(1H,m),7.31(1H,d),7.67(1H,dd),8.34(1H,d)
8 6	2235,1598,1530,1413,1279,1248	2.01(3H,s),3.17(2H,t),3.62(2H,t),4.86(2H,s),7.34(1H,d),7.69(1H,dd),8.35(1H,d)

[0097]

[表17]

8 7	1640,1543,1462,1402	1.70(3H,s),3.22(2H,t),3.67(2H,t),4.84(2H,s),7.34(1H,d),7.65(1H,dd),8.33(1H,d)
8 8	1733,1634,1540,1460,1411,1390	1.38(3H,t),3.22(2H,t),3.69(2H,t),4.33(2H,q),4.89(2H,s),7.34(1H,d),7.77(1H,dd),8.37(1H, d)
8 9	1628,1530,1460,1406,1281,1246	2.19(3H,s),3.16(2H,t),3.36(2H,s),3.60(2H,t),4.83(2H,s),7.32(1H,d),7.74(1H,dd),8.36(1H,d)
9 0	1635,1533,1401,1243,1130,1104	2.13(3H,s),2.80(2H,m),2.83(2H,m),3.13(2H,t),3.55(2H,t),4.82(2H,s),7.32(1H,d),7.65(1H,dd),8.34(1H,d)
9 1	1651,1557,1456,1442,1289,1237	3.01(3H,s),3.21(2H,t),3.39(2H,t),3.61(2H,t),4.57(2H,t),4.78(2H,s),7.33(1H,d),7.63(1H,dd),8.31(1H,d)
9 2	1619,1535,1458,1405	0.85(2H,m),1.05(2H,m),1.84(1H,m),3.11(2H,t),3.54(2H,t),4.81(2H, s), 7.33 (1H, d),7.65(1H,dd),8.34(1H,d)
9 3	1620,1532,1460,1407,1125	0.70(2H,m),1.30(2H,m),1.35(3H,s),3.10(2H,t),3.53(2H,t),4.75(2H,s),7.32(1H,d),7.65(1H,dd),8.32(1H,d)
9 4	1622,1532,1460,1407	0.68(1H,m),1.12(3H,d),1.24(1H,m),1.45(1H,m),1.58(1H,m),3.09(2H,t),3.52(2H,t),4.78(1H,d),4.82(1H,d),7.33(1H,d),7.64(1H,dd),8.34(1H,d)
9 5	1629,1529,1411,1238,1222	2.14(1H,m),2.28(1H,m),3.15(2H,t),3.24(1H,m),3.56(2H,t),3.84(1H,m),3.89(1H,m),3.98(1H,m),4.02(1H,m),4.82(2H,s),7.34(1H,d),7.64(1H,dd),8.34(1H, d)
9 6	1627,1531,1468,1417,1292,1098	3.18(2H,t),3.62(2H,t),4.90(2H,s),6.50(1H,dd),7.21(1H,d),7.32(1H,d), 7.58(1H,bs),7.40(1H,dd),8.40(1H, d)
100	1628,1537,1458,1396,1236,1189	3.11(2H,t),3.54(2H,t),3.77(2H,s),4.73(2H,s),7.23(2H,m),7.43(1H,m),7.64(1H,bd),8.26(1H,bs),8.47(1H,bs),8.55(1H,bs)
101	1682,1618,1592,1518,1505,1335	2.25(3H,s),3.22(2H,t),3.65(2H,t),4.96(2H,s),7.05(1H,m),7.33(1H,d),7.49(1H,m),7.69(1H,m),8.38(1H,d),8.43(1H,m),8.70(1Hm),12.0(1H,bs)
102	1683,1609,1532,1506,1460,1281	2.22(3H,s),2.29(3H,s),3.19(2H,t),3.62(2H,t),4.92(2H,s),7.13(1H,t),7.32(1H,d),7.36(1H,d),7.69(1H,m),8.09(1H,d),8.36(1H,bs),10.1(1H)

[0098]

[表18]

103	1626,15361460,1427,1371,1129	1.69(1H,m),2.15(1H,m),2.66(1H,m),3.15(2H,m),3.57(2H,m),4.73(1H,d),4.91(1H,d),7.34(1H,d),7.64(1H,dd),8.34(1H, d)
104	2959,2930,1729,1536,1287,1131	3.17(2H,t),3.60(2H,t),4.68(2H,s),4.77(2H,s),6.98(1H,s),7.08(1H,s),7.31(1H,d),7.42(1H,dd),7.53(1H,s),8.26(1H,d)
106	3222,1620,1568,1439,1238,1100	3.14(2H,t),3.54(2H,t),3.79(3H,s),4.71(2H,s),7.32(1H,d),7.61(1H,dd),7.81(1H,bs),8.32(1H,d)
107	3435,1632,1565,1272,1109,1085	1.27(3H,t),3.13(2H,t),3.54(2H,t),3.99(2H,q),4.71(2H,s),7.31(1H,d),7.63(1H,dd),7.85(1H,bs),8.31(1H,d)
110	3298,1608,1570,1508,1436,1239	3.10(2H,t),3.48(2H,t),4.60(2H,d),4.74(2H,s),6.24(1H,bs),7.16(1H,m),7.30-7.35(2H,m),7.65(1H,m),8.32(1H,bs),8.54(1H,bd)
111	3306,1607,1578,1531,1459,1279	3.08(2H,t),3.37(3H,s),3.50(6H,m),4.71(2H,s),5.58(1H,bs),7.31(1H,d),7.62(1H,dd),8.31(1H,d)
113	1664,1548,1460,1416,1264,1240	1.34(3H,t),3.16(2H,t),3.57(2H,t),4.22(2H,q),4.81(2H,s),7.32(1H,d),7.65(1H, dd),8.31(1H,d)
114	1641,1557,1405,1322,1286,1143	3.18(2H,t),3.59(2H,t),4.41(2H,dt),4.67(2H,dt),4.82(2H,s),7.33(1H,d),7.65(1H,dd),8.32(1H,d)
115	1662,1551,1462,1428,1388,1267	3.20(2H,t),3.63(2H,t),4.35(2H,td),4.81(2H,s),6.02(1H,tt),7.33(1H,d),7.64(1H,bd),8.32(1H,bs)
116	1678,1547,1459,1291,1237,1141	3.21(2H,t),3.63(2H,t),4.55(2H,q),4.82(2H,s),7.34(1H,d),7.66(1H,bd),8.33(1H,bs)
117	1668,1536,1460,1443,1429,1231	3.21(2H,t),3.63(2H,t),4.55(2H,q),4.85(2H,s),7.34(1H,d),7.68(1H,d),8.33(1H,d)
118	1657,1572,1558,1460,1436,1260	3.16(2H,dd),3.39(3H,s),3.57(2H,dd),3.67(2H,t),4.32(2H,t),4.81(2H,s),7.32(1H,d),7.65(1H,dd),8.30(1H,d)
119	1660,1551,1459,1435,1264,1240	2.17(3H,s),2.81(2H,t),3.17(2H,t),3.39(3H,s),3.58(2H,t),4.32(2H,t),4.81(2H,s),7.32(1H,d),7.65(1H,dd),8.31(1H,d)

[0099]

[表19]

120	2923,2582,1742,1663,1655,1263	0.05(9H,s),1.05(2H,t),3.11(2H,t),3.52(2H,t),4.21(2H,t),4.76(2H,s),7.26(1H,d),7.61(1H,bd),8.26(1H,bs)
121	1667,1553,1459,1421,1265,1240	3.18(2H,t),3.58(2H,t),3.91(4H,overlap),4.34(2H,t),4.81(2H,s),7.32(1H,d),7.66(1H,bd),8.31(1H,bs)
122	1657,1543,1465,1429,1414,1260	2.10(2H,dt),3.17(2H,dd),3.59(2H,dd),4.29(2H,t),4.57(2H,dt),4.81(2H,s),7.32(1H,d),7.65(1H,dd),8.31(1H,d)
123	1654,1553,1542,1457,1419,1260	3.17(2H,dd),3.59(2H,dd),4.61(2H,bs),4.71(2H,bs),4.81(2H,s),5.20(1H,m),7.32(1H,d),7.64(1H,bd),8.31(1H,bs)
124	1668,1543,1466,1428,1414,1235	1.46(3H,d),3.19(2H,t),3.61(2H,t),4.80(1H,d),4.84(1H,d),5.31(1H,m),7.33(1H,d),7.65(1H,bd),8.32(1H,bs)
125	1698,1546,1552,1428,1348,1198	3.25(2H,dd),3.68(2H,dd),4.84(2H,s),5.31(1H,m),7.36(1H,d),7.66(1H,bd),8.33(1H,bs)
126	1655,1545,1465,1431,1415,1210	3.17(2H,t),3.58(2H,t),4.67(2H,dt),4.81(2H,s),5.25(1H,dd),5.37(1H,dd),6.02(1H,m),7.32(1H,d),7.65(1H,dd),8.31(1H,d)
127	1660,1543,1460,1442,1416,1204	3.19(2H,t),3.61(2H,t),4.83(2H,s),5.03(2H,s),7.33(1H,d),7.65(1H,dd),8.31(1H,d)
128	1659,1560,1456,1435,1389,1157	0.94(3H,t),1.41(2H,m),1.70(2H,m),3.15(2H,dd),3.56(2H,dd),4.17(2H,t),4.81(2H,s),7.32(1H,d),7.65(1H,bd),8.31(1H,bs)
129	1657,1550,1462,1419,1264,1146	0.96(6H,d),3.15(2H,t),3.56(2H,t),3.95(2H,d),4.82(2H,s),7.32(1H,d),7.65(1H,dd),8.31(1H,d)
130	1653,1542,1464,1428,1237,1144	0.94(3H,t),1.29(2H,d),1.56-1.78(2H,m),3.15(2H,t),3.54(2H,t),4.78-4.86(1H,m),4.82(2H,s),7.32(1H,d),7.63(1H,dd),8.31(1H,d)
131	1653,1560,1464,1419,1280,1105	1.54(9H,s),3.15(2H,t),3.51(2H,t),4.81(2H,s),7.32(1H,d),7.63(1H,bd),8.31(1H,bs)
132	1660,1559,1456,1435,1389,1155	1.85(4H,m),3.17(2H,t),3.58(2H,d),4.21(2H,m),4.47(2H,bd),4.82(2H,s),7.32(1H,d),7.65(1H,bd),8.32(1H,bs)
133	1662,1552,1459,1422,1254,1148	1.98(2H,m),2.23(2H,m),3.18(2H,t),3.59(2H,t),4.23(2H,t),4.84(2H,s),7.33(1H,d),7.65(1H,dd),8.32(1H,d)
134	1680,1552,1459,1232,1148,1103	3.21(2H,t),3.64(2H,t),4.68(2H,m),4.82(2H,s),7.33(1H,d),7.67(1H,bd),8.33(1H,bs)
135	1660,1571,1557,1458,1260,1102	1.73(3H,s),1.75(3H,t),3.16(2H,t),3.56(2H,t),4.67(2H,d),4.81(2H,s),5.44(1H,m),7.32(1H,d),7.65(1H,dd),8.30(1H,d)

[0100]

[表20]

136	1660,1561,1456,1436,1330,1155	0.90(3H,t),1.36(4H,m),1.72(2H,m),3.15(2H,dd),3.56(2H,dd),4.16(2H,t),4.81(2H,s),7.32(1H,d),7.64(1H,dd),8.31(1H,d)
137	1656,1552,1464,1426,1266,1234	0.88(3H,t),1.30-1.40(6H,m),1.68-1.72(2H,m),3.15(2H,t),3.56(2H,t),4.16(2H,t),4.81(2H,s),7.32(1H,d),7.64(1H,dd),8.31(1H,d)
138	1661,1546,1458,1432,1271,1150	0.98(9H,s),3.15(2H,dd),3.56(2H,dd),3.90(2H,s),4.82(2H,s),7.32(1H,d),7.68(1H,dd),8.32(1H,d)
139	1662,1550,1459,1431,1263,1145	0.31(2H,m),0.58(2H,m),1.24(1H,m),3.16(2H,t),3.56(2H,t),4.00(2H,t),4.83(2H,s),7.32(1H,d),7.64(1H,bd),8.32(1H,bs)
140	1666,1550,1458,1446,1265,1146	2.68(1H,m),2.84(1H,m),3.18(2H,dd),3.30(1H,m),3.56(2H,dd),4.10(1H,m),4.38(1H,m),4.80(2H,s),7.33(1H,d),7.66(1H,dd),8.32(1H,d)
141	1664,1548,1459,1418,,1268,1143	1.61(1H,m),1.78'(1H,m),2.19(2H,m),2.39(2H,m),3.15(2H,t),3.56(2H,t),4.82(2H,s),5.02(1H,m),7.32(1H,d),7.64(1H,bd),8.32(1H,bs)
142	1662,1542,1507,1458,1419,1233	3.17(2H,t),3.60(2H,t),4.77(2H,m),4.82(2H,s),4.91(2H,m),5.46(1H,t),7.34(1H,d),7.65(1H,dd),8.33(1H,d)
143	1650,1547,1463,1430,1263,1238	1.58(2H,m),1.72-1.85(4H,m),1.93(2H,m),3.14(2H,t),3.54(2H,t),4.81(2H,s),5.16(1H,m),7.32(1H,d),7.64(1H,dd),8.32(1H,d)
144	1665,1550,1462,1420,1212,1058	1.68(1H,m),2.06(1H,m),2.69(1H,m),3.17(2H,dd),3.58(2H,dd),3.63(1H,m),3.75(1H,m),3.87(2H,m),4.09(1H,m),4.16(1H,m),4.81(2H,s),7.33(1H,d),7.64(1H,dd),8.32(1H,d)
145	1665,1552,1460,1444,1238,1151	1.35(3H,s),1.42(3H,s),3.18(2H,dd),3.62(2H,dd),3.79(1H,m),4.10(1H,m),4.20(2H,d),4.40(1H,m),4.81(2H,s),7.33(1H,d),7.64(1H,bd),8.31(1H,bs)
146	1660,1546,1458,1264,1237,1150	1.78(2H,m),1.99(2H,m),3.16(2H,t),3.52(2H,m),3.57(2H,t),3.99(2H,m),4.82(2H,s),4.89(1H,m),7.32(1H,d),7.64(1H,dd),8.32(1H,d)
147	1661,1543,1423,1236,1144,1054	1.25-1.65(5H,m),1.85(1H,m),3.15(2H,t),3.45(1H,m),3.54(2H,t),3.65(1H,m),3.99(1H,m),4.12(2H,d),4.82(2H,s),7.32(1H,d),7.65(1H,dd),8.30(1H,d)
148	1698,1522,1349,1198,1143,1110	3.29(2H,t),3.78(2H,t),4.79(2H,s),7.41(2H,d),7.47(1H,dd),8.25(2H,d),8.35(1H,d)
149	1654,1550,1444,1421,1291,1154	3.15(2H,dd),3.54(2H,dd),3.82(3H,s),4.80(2H,s),5.27(2H,s),6.86(1H,d),6.93(1H,m),7.27(1H,m),7.30(1H,d),7.39(1H,d),7.63(1H,dd),8.29(1H,d)
150	1654,1544,1459,1439,1287,1131	3.18(2H,t),3.58(2H,t),4.80(2H,s),5.22(2H,s),7.27(1H,m),7.32(1H,d),7.62(1H,dd),7.78(1H,m),8.31(1H,d),8.56(1H,m),8.69(1H,s)

[0101]

[表21]

151		3.18(2H,t),3.52(2H,t),4.59(2H,s),5.22(2H,s),7.30(1H,d),7.45(2H,dd),8.32(1H,d),8.64(2H,dd)
152	1669,1558,1457,1420,1260,1039	3.16(2H,dd),3.56(2H,dd),4.79(2H,s),5.15(2H,s),6.34(1H,dd),6.44(1H,d),7.31(1H,d),7.40(1H,d),7.63(1H,dd),8.29(1H,d)
153	1657,1557,1457,1428,1240,1146	3.16(2H,t),3.57(2H,t),4.79(2H,s),5.01(2H,s),6.50(1H,s),7.31(1H,d),7.38(1H,d),7.52(1H,bs),7.62(1H,dd),8.30(1H,d)
154	1660,1551,1458,1440,1237,1146	3.15(2H,t),3.55(2H,t),4.77(2H,s),5.34(2H,s),6.96(1H,t),7.13-7.30(3H,overlap),7.62(1H,dd),8.28(1H,d)
155	1650,1546,1460,1440,1263,1146	3.16(2H,t),3.57(2H,t),4.79(2H,s),5.20(2H,s),7.16(1H,d),7.27-7.32(3H,overlap),7.62(1H,dd),8.30(1H,d)
156	1682,1548,1461,1418,1240,1104	3.22(2H,dd),3.67(2H,dd),4.84(2H,s),7.30-7.34(1H,m),7.36(1H,d),7.57(1H,m),7.67(1H,dd),8.34(1H,d),8.46(1H,m),8.53(1H,m)
158	1667,1547,1528,1443,1256,1128	3.19(2H,t),3.65(2H,t),3.81(3H,s),4.85(2H,s),7.46(1H,s)
159	1664,1552,1529,1432,1237,1192	1.36(3H,t),3.18(2H,t),3.63(2H,t),4.24(2H,q),4.86(2H,s),7.46(1H,s)
160	1667,1550,1530,1418,1250,1048	1.33(6H,d),3.16(2H,t),3.62(2H,t),4.87(2H,s),5.03(1H,s),7.45(1H,s)
161	1661,1550,1528,1446,1238,1186	0.95(3H,t),1.44(2H,m),1.72(2H,m),3.18(2H,t),3.64(2H,t),4.19(2H,q),4.86(2H,s),7.46(1H,s)
162	1661,1549,1527,1429,1252,1052	1.70(2H,m),2.07(1H,m),2.71(1H,m),3.18(2H,dd),3.65(2H,dd),3.78(1H,m),3.88(2H,m),4.11(1H,m),4.17(1H,m),4.86(2H,s),7.45(1H,s)
163	1680,1550,1528,1412,1248,1183,	3.19(2H,dd),3.68(2H,dd),4.89(2H,s),7.21(3H,overlap),7.37(2H,m),7.47(1H,s)
167	1671,1587,1495,1460,1252,1081	1.31(6H,d),2.05(2H,m),3.10(2H,t),3.32(2H,m),4.69(2H,s),4.94(1H,sep),7.31(1H,d),7.63(1H,dd),8.30(1H,d)
168	1667,1566,1498,1461,1391,1183	2.14(2H,m),3.22(2H,m),3.53(2H,m),4.74(2H,s),7.35(1H,d),7.72(1H,dd),8.36(1H,d)
169	3370,1730,1648,1599,1460,1138	3.35(2H,dd),3.64(2H,dd),3.71(3H,s),4.55(2H,s),7.31(1H,d),7.65(1H,dd),7.94(1H,bs),8.29(1H,d)

[0102] [表22]

170	1655,1522,1459,1389,1294,1081	2.92(3H,s),3.34(2H,dd),3.55(2H,dd),3.70(3H,s),4.54(2H,s),7.31(1H,d),7.70(1H,dd),8.28(1H,d)
171	1658,1550,1421,1265,1240,1144	3.07(2H,m),3.58(2H,m),4.59(2H,s),7.18-7.58(5H,m),7.70(1H,m),7.78(1H,m),8.36(1H,bs)
172	2904,1663,1459,1352,1239,1064	3.16(2H,dd),3.57(2H,dd),3.63-3.90(23H,m),4.24(2H,d),4.80(2H,s),7.32(1H,d),7.40(1H,d),7.65(1H,dd),8.31(1H,d)
173	1659,1543,1459,1415,1261,1146	2.49(2H,m),3.16(2H,t),3.56(2H,t),4.22(2H,t),4.80(2H,s),5.14(2H,m),5.84(1H,m),7.32(1H,d),7.64(1H,dd),8.31(1H,d)

[0103] <製造例 1>

3-(2-クロロ-5-ピリジニルメチル)-2-(ベンゾイルイミノ)-チアゾリジン (「表2」化合物番号6)

3-(2-クロロ-5-ピリジニルメチル)-2-イミノチアゾリジン (227 mg, 1.1 mmol) とトリエチルアミン (110 mg, 1.1 mmol) を 10 ml のアセトニトリルに溶かし、この中にアセトニトリル 5 ml に溶かしたベンゾイルクロライド (141 mg, 1.0 mmol) を氷水冷却下で加え、一夜室温下で攪拌した。減圧下で溶媒を留去した後、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を 2N-塩酸、飽和重曹水、水の順で洗浄し、酢酸エチル層を脱水乾燥後、酢酸エチルを留去し、残油状物をシリカゲルカラムクロマトで精製し目的物を得た。目的物の粗結晶をヘキサンで洗浄した。収量は 160 mg (65%)。融点 133°C。

[0104] <製造例 2>

3-(2-クロロ-5-ピリジニルメチル)-2-(フェニルアセチルイミノ)-チアゾリジン (「表2」化合物番号10)

3-(2-クロロ-5-ピリジニルメチル)-2-イミノチアゾリジン (132 mg, 0.5 mmol) と 1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 (96 mg, 0.5 mmol) と 4-ジメチルアミノピリジン (65 mg, 0.54 mmol) のジクロロメタン 3 ml 溶液の中にフェニル酢酸 (68 mg, 0.5 mmol) を少量ずつ加えて、一夜室温下で攪拌した。溶媒を留去した後、得られた粗結晶を 1%塩酸で洗浄し、酢酸エチルで再結晶し目的物を得た。収量 100 mg (58%)。融点 157-158°C。

[0105] <製造例 3>

3-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-2-(ベンゾイルイミノ)-チアゾリジン (「表4」化合物番号57)

3-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-2-イミノチアゾリジン (233 mg, 1.0 mmol) と炭酸ナトリウム (120 mg, 1.1 mmol)

o l) を水 10 ml に溶かし、この中にクロロホルム 5 ml に溶かしたベンゾイルクロライド (141 mg, 1.0 mmol) を氷水冷却下に加え、その後 2 時間室温下で攪拌した。クロロホルム層を 1% 塩酸と水で順次洗浄し脱水乾燥後、クロロホルムを留去し、残油状物をシリカゲルカラムクロマトで精製し目的物を得た。目的物の粗結晶を酢酸エチルで再結晶した。収量 101 mg (30%)。融点 120°C。

[0106] <製造例 5>

[[3-(2-クロロ-5-ピリジニルメチル)]-2-(3H)-チアゾリジニリデン]ウレア (「表3」化合物番号 28)

3-(2-クロロ-5-ピリジニルメチル)-2-イミノチアゾリジン (227 mg, 1.1 mmol) とトリメチルイソシアネート (110 mg, 1.1 mmol) を 20 ml のアセトニトリルに溶かし、この中にトリエチルアミンを数滴加えて、9 時間還流攪拌した溶媒を留去した後、残分に 2N 塩酸を 5 ml 加え一夜静置した。析出した目的物を濾取し、酢酸エチルで再結晶した。収量 104 mg (39%) であった。融点 158-159°C。

[0107] <製造例 6>

3-(2-クロロ-5-ピリジニルメチル)-2-(メトキシカルボニルイミノ)-チアゾリジン (「表3」化合物番号 42)

3-(2-クロロ-5-ピリジニルメチル)-2-イミノチアゾリジン (227 mg, 1.1 mmol) とメチルクロロフォーマート (165 mg, 1.2 mmol) を 20 ml のアセトニトリルに溶かし、この中に炭酸カリウム (114 mg, 1 mmol) を少量ずつ加えて、一夜室温下で攪拌した。反応液から固形物を取り除き、固形物を酢酸エチルで洗い流し、洗浄液から溶媒を留去し、得られた目的物を酢酸エチルで再結晶した。収量 120 mg (42%)。融点 128-130°C。

[0108] <製造例 7>

3-(2-クロロ-5-ピリジニルメチル)-2-(ホルミルイミノ)-チアゾリジン (「表4」化合物番号 58)

3-(2-クロロ-5-ピリジニルメチル)-2-イミノチアゾリジン (227 mg, 1.1 mmol) とギ酸エチル 10 ml の混合物をギ酸エチルの沸点温度で5時間加熱攪拌した。過剰のギ酸エチルを留去した後、シリカゲルカラムクロマトにて精製し、得られた目的固形物をジエチルエーテルで洗浄した。収量 32 mg (13%)。融点 99-100°C。

[0109] <製剤例 1>

1. 粉剤

化合物番号 1 (表1) のイミノ誘導体を 3 重量部、クレー 40 重量部、タルク 57 重量部をそれぞれ粉碎混合することで粉剤を調製した。

[0110] <製剤例 2>

2. 水和剤

化合物番号 6 (表1) のイミノ誘導体を 50 重量部、リグニンスルホン酸塩 5 重量部、アルキルスルホン酸塩 3 重量部、珪藻土 42 重量部をそれぞれ粉碎混合することで水和剤を調製した。

[0111] <製剤例 3>

3. 粒剤

化合物番号 21 (表3) のイミノ誘導体を 5 重量部、ベントナイト 43 重量部、クレー 45 重量部、リグニンスルホン酸塩 7 重量部を均一に混合して、水を加えて練り合わせた後、押し出し式造粒機で粒状に加工乾燥して粒剤とした。

[0112] <製剤例 4>

4. 乳剤

化合物番号 71 (表5) のイミノ誘導体を 20 重量部、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル 10 重量部、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート 3 重量部、キシレン 67 重量部を均一に混合溶解させて乳剤とした。

[0113] <試験例 1>

1. ワタアブラムシの防除効果

各製造例で製剤した殺虫剤について、実用に即した条件で使用し、害虫防除効果を検証した。キュウリ子葉を、製剤例2に準じて調製した水和剤を水で5000倍に希釈して100 μ g/mlとした薬液に浸漬した。この子葉を直径9cmシャーレの底に敷いた湿らせたろ紙上に置いた。この処理葉にワタアブラムシ無翅胎生雌虫を30頭放飼した後にシャーレの蓋をし、25°Cの定温室内に静置した。120時間後に生死虫数を調査した。

[0114] その結果、化合物番号5, 9, 14, 21, 42, 43, 44, 45, 58, 61, 64, 65, 72, 73, 76, 78, 81, 90, 92, 103, 106, 113, 114, 115, 116, 118, 119, 122, 126, 128, 129, 130, 132, 135, 136, 139, 142, 144, 146を製剤例2に準じて調製した水和剤において、有効成分濃度100 μ g/mlで死亡率50%以上の優れた効果が認められた。

[0115] <試験例2>

2. モモアカアブラムシの防除効果

2葉期のハクサイ苗にモモアカアブラムシ成虫を30頭放飼し、数日間放置することで定着させた。その後地上部を切り取り、製剤例2に準じて調製した水和剤を水で5000倍に希釈して100 μ g/mlとした薬液に浸漬した。これを直径9cmシャーレの底に敷いた湿らせたろ紙上に設置し25°Cの定温室内に静置した。120時間後に生死虫数を調査した。

[0116] その結果、化合物番号5, 6, 7, 9, 10, 11, 13, 14, 16, 18, 20, 21, 24, 29, 36, 37, 43, 44, 45, 64, 65, 72, 73, 76, 78, 90, 92, 103, 106, 113, 114, 115, 116, 118, 119, 122, 126, 128, 129, 130, 135, 136, 139, 142, 144, 146, 160を製剤例2に準じて調製した水和剤において、有効成分濃度100 μ g/mlで死亡率80%以上の優れた効果が認められた。

[0117] <試験例3>

3. オンシツコナジラミの防除効果

1葉期のキュウリの地上部を、製剤例2に準じて調整した水和剤を水で5000倍に希釈して100 μ g/mlとした薬液に浸漬し、風乾後にこれをふたつきのポリ容器に移した。この中にオンシツコナジラミ成虫を20頭放飼し、ふたをして25°Cの定温室内に静置した。120時間後に生死虫数を調査した。

[0118] その結果、化合物番号5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 16, 17, 18, 20, 24, 29, 37, 43, 44, 45, 57, 64, 72, 73, 76, 78, 92, 113, 114, 115, 116, 118, 119, 122, 126, 128, 129, 130, 135, 136, 139, 144, 146を製剤例2に準じて調製した水和剤において、有効成分濃度100 μ g/mlで死亡率50%以上の優れた効果が認められた。

[0119] <試験例4>

4. ナミハダニの防除効果

インゲン本葉にナミハダニ成虫を10頭放飼した後、製剤例2に準じて調製した水和剤を水で5000倍に希釈して100 μ g/mlとした薬液に浸漬した。風乾後、切断面を吸水させた脱脂綿で包むことでインゲン葉に水分を与えた。これを25°Cの定温室内に静置し、120時間後に生死虫数を調査した。

[0120] その結果、化合物番号5, 6, 7, 9, 10, 11, 17, 24, 82, 90, 91, 107, 113, 135, 142, 171, 173を製剤例2に準じて調製した水和剤において、有効成分濃度100 μ g/mlでは死亡率50%以上の優れた効果が認められた。

[0121] 以上の試験例1~4において、特に、化合物番号5, 43, 44, 45, 72, 73, 76, 78, 90, 92, 103, 106, 113, 114, 115, 118, 119, 122, 126, 128, 129, 130, 135, 136, 139, 142, 144, 146について優れた害虫防除効果を認めた。

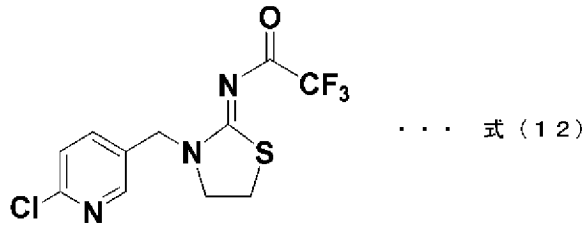
[0122] <比較例1>

5. オンシツコナジラミの防除効果

本発明に係る殺虫剤との比較のため、上述の特許文献1（特開昭63-1

50275号公報)に開示される下記化学式(12)で表される化合物の害虫防除効果を検証した。

[0123] [化23]



[0124] この化合物を製剤例2に準じて水和剤として調製した。1葉期のキュウリの地上部を、調製した水和剤を水で5000倍に希釈して100 μ g/mlとした薬液に浸漬し、風乾後にこれをふたつきのポリ容器に移した。この中にオンシツコナジラミ成虫を20頭放飼し、ふたをして25 $^{\circ}$ Cの定温室内に静置した。120時間後に生死虫数を調査した。

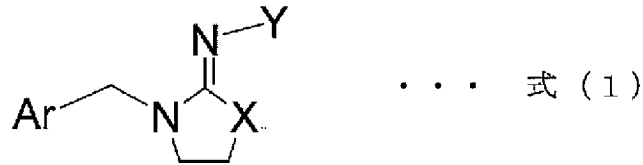
[0125] その結果、有効成分濃度100 μ g/mlでの死亡率25%であった。これに対して、本発明に係る殺虫剤では、同様の試験(試験例3参照)における死亡率は、有効成分濃度100 μ g/mlで50%以上であった。このことから、本発明に係る殺虫剤が、優れた害虫防除効果を有していることが示された。

産業上の利用可能性

[0126] 本発明に係る新規イミノ誘導体及びこれを有効成分として含有する殺虫剤は、半翅目害虫をはじめとする農園芸上および衛生上有害な生物に対し優れた防除効果を示す。従って、本発明は、農園芸生産現場、畜産、衛生管理場で広く利用することができ、これらの産業に大きく貢献できる。

請求の範囲

[請求項1] 下記化学式（1）で表されるイミノ誘導体。



（式中、「Ar」は、環上に置換基を有しても良いヘテロ環基を表し、「X」は、硫黄原子又はCH₂、NRを表す。「R」は水素原子又はアルキル基を表す。

「Y」がCO R₁の場合、「R₁」は水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、トリフルオロメチル基を除くハロゲン化メチル、C 2～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、C 3～C 5のアルキニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換（C 6～C 10）アリール（C 1～C 3）アルキル基、（C 1～C 4）アルコキシ（C 1～C 5）アルキル基、C 1～C 3のアルコキシカルボニル基、（C 1～C 3）アルキルスルホニル（C 1～C 3）アルキル基、（C 1～C 3）アルキルチオ（C 1～C 3）アルキル基、C 3～C 7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキルメチル基、シアノ（C 1～C 3）アルキル基、置換又は無置換フェノキシ（C 1～C 3）アルキル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、置換又は無置換イミダゾリルメチル基、フラニル基、モルホリノ基、ノルボルネニル基、アダマンチル基、イソチオシアナトメチル基、あるいは置換又は無置換のヘテロ環又は芳香環を表す。

「Y」がCONR₃R₄の場合、「R₃」と「R₄」はそれぞれ水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、C 3～C

5のアルキニル基、C1～C3のアルコキシ基、置換又は無置換C6～C10のアリール基、置換又は無置換(C6～C10)アリール(C1～C3)アルキル基、(C1～C3)アルコキシ(C1～C3)アルキル基、C1～C3のアルコキシカルボニルメチル基、C3～C7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、置換又は無置換ベンゼンスルホニル基を表す。「NR₃R₄」は環を形成しても良い。「Y」がCONHCOR₅の場合、「R₅」は水素原子又はC1～C5のアルキル基、C1～C5のハロゲン化アルキル基、C2～C5のアルケニル基、C2～C5のハロゲン化アルケニル基、置換又は無置換C6～C10のアリール基、置換又は無置換(C6～C10)アリール(C1～C3)アルキル基、置換又は無置換フェニル基を表す。

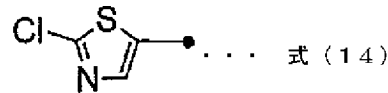
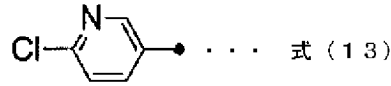
「Y」がCO₂R₉の場合、「R₉」は水素原子又はC1～C7のアルキル基、C1～C5のハロゲン化アルキル基、C2～C5のアルケニル基、C2～C5のハロゲン化アルケニル基、C3～C5のアルキニル基、置換又は無置換C6～C10のアリール基、置換又は無置換(C6～C10)アリール(C1～C3)アルキル基、(C1～C3)アルコキシ(C1～C3)アルキル基、(C1～C3)アルキルチオ(C1～C3)アルキル基、トリ(C1～C3アルキル)シリル(C1～C3)アルキル基、C3～C7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキルメチル基、置換又は無置換フェニル基、置換又は無置換フェニルメチル基、置換又は無置換フラニルメチル基、置換又は無置換チエニルメチル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、スクシンイミド基、18-クラウン-6-メチル基を表す。

また、以上の炭素鎖はハロゲンで置換されても良い。))

[請求項2]

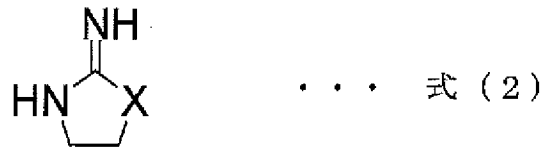
上記化学式(1)中、「Ar」が、下記化学式(13)又は(14)

で示される請求項 1 記載のイミノ誘導体。



[請求項3]

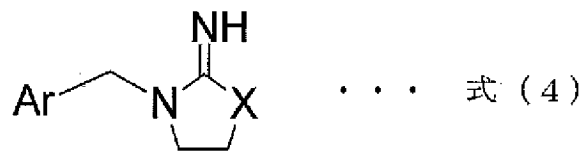
下記化学式(2)で表される化合物と、下記化学式(3)で表される化合物(3)と、を反応させることによって、下記化学式(4)で表される化合物を製造する方法。



(式中、「X」は、硫黄原子又はCH₂、NRを表す。「R」は水素原子又はアルキル基を表す。)



(式中、「Ar」は、環上に置換基を有しても良いヘテロ環基を表し、「Z」はCl又はBr、I、O SO₂ CH₃、OSO₂C₆H₅、O SO₂C₆H₄ CH₃を表す。)



(式中、「Ar」は、環上に置換基を有しても良いヘテロ環基を表し、「X」は、硫黄原子又はCH₂、NRを表す。「R」は水素原子又はアルキル基を表す。)

[請求項4]

下記化学式(5)で表される化合物(5)及び下記化学式(6)で表される無水物並びに下記化学式(7)で表されるカルボン酸類から選択される一の化合物と、上記化学式(4)で表される化合物と、を反応させることによって、上記化学式(1)で表されるイミノ誘導体

を製造する方法。



(式中、「B」はCl又はBr、Iのハロゲン原子、OCOA基(酸素原子とA基とが各々カルボニル基(CO)と単結合して構成されている基)又は水酸基を表す。

「ACO」がCO R₁の場合、「R₁」は水素原子又はC1～C5のアルキル基、トリフルオロメチル基を除くハロゲン化メチル基、C2～C5のハロゲン化アルキル基、C2～C5のアルケニル基、C2～C5のハロゲン化アルケニル基、C3～C5のアルキニル基、置換又は無置換C6～C10のアリール基、置換又は無置換(C6～C10)アリール(C1～C3)アルキル基、(C1～C4)アルコキシ(C1～C5)アルキル基、C1～C3のアルコキシカルボニル基、(C1～C3)アルキルスルホニル(C1～C3)アルキル基、(C1～C3)アルキルチオ(C1～C3)アルキル基、C3～C7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキルメチル基、シアノ(C1～C3)アルキル基、置換又は無置換フェノキシ(C1～C3)アルキル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、置換又は無置換イミダゾリルメチル基、フラニル基、モルホリノ基、ノルボルネニル基、アダマンチル基、イソチオシアナトメチル基、あるいは置換又は無置換のヘテロ環又は芳香環を表す。

「ACO」がCONR₃R₄の場合、「R₃」と「R₄」はそれぞれ水素原子又はC1～C5のアルキル基、C1～C5のハロゲン化アルキル基、C2～

C5のアルケニル基、C2～C5のハロゲン化アルケニル基、C3～C5のアルキニル基、C1～C3のアルコキシ基、置換又は無置換C6～C10のアリール基、置換又は無置換(C6～C10)アリール(C1～C3)アルキル基、(C1～C3)アルコキシ(C1～C3)アルキル基、C1～C3のアルコキシカルボニルメチル基、C3～C7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、置換又は無置換ベンゼンスルホニル基を表す。「NR₃R₄」は環を形成しても良い。

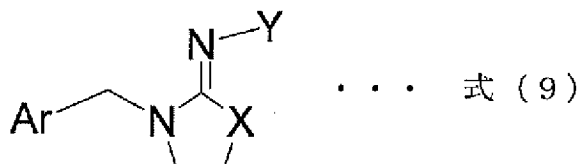
「ACO」がCO₂R₉の場合、「R₉」は水素原子又はC1～C7のアルキル基、C1～C5のハロゲン化アルキル基、C2～C5のアルケニル基、C2～C5のハロゲン化アルケニル基、C3～C5のアルキニル基、置換又は無置換C6～C10のアリール基、置換又は無置換(C6～C10)アリール(C1～C3)アルキル基、(C1～C3)アルコキシ(C1～C3)アルキル基、(C1～C3)アルキルチオ(C1～C3)アルキル基、トリ(C1～C3アルキル)シリル(C1～C3)アルキル基、C3～C7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキルメチル基、置換又は無置換フェニル基、置換又は無置換フェニルメチル基、置換又は無置換フラニルメチル基、置換又は無置換チエニルメチル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、スクシンイミド基、18-クラウン-6-メチル基を表す。)

[請求項5]

下記化学式(8)で表されるイソシアネート化合物と、上記化学式(4)で表される化合物と、を反応させることによって、化学式(9)で表されるイミノ誘導体を製造する方法。



(式中、「D」は水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、C 3～C 5のアルキニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換(C 6～C 10)アリール(C 1～C 3)アルキル基、(C 1～C 3)アルコキシ(C 1～C 3)アルキル基、C 1～C 3のアルコキシカルボニルメチル基、C 3～C 7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、置換又は無置換ピリジルメチル基、置換又は無置換ベンゼンスルホニル基、COR₅を表す。「R₅」は水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換(C 6～C 10)アリール(C 1～C 3)アルキル基、置換又は無置換フェニル基を表す。)

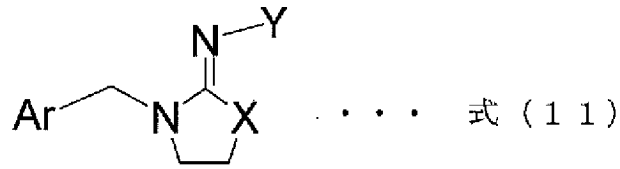


(式中、「Ar」は、環上に置換基を有しても良いヘテロ環基を表し、「X」は、硫黄原子又はCH₂、NRを表す。「R」は水素原子又はアルキル基を表す。「Y」はCONHDを表し、「D」は水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、C 3～C 5のアルキニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換(C 6～C 10)アリール(C 1～C 3)アルキル基、(C 1～C 3)アルコキシ(C 1～C 3)アルキル基、C 1～C 3のアルコキシカルボニルメチル基、C 3～C 7の置換又は無置換シクロアルキル基、3員環～7員環の置換又は無置換ヘテロシクロアルキル基、置換

又は無置換ピリジルメチル基、置換又は無置換ベンゼンスルホニル基、又はCOR₅を表す。「R₅」は水素原子又はC 1～C 5のアルキル基、C 1～C 5のハロゲン化アルキル基、C 2～C 5のアルケニル基、C 2～C 5のハロゲン化アルケニル基、置換又は無置換C 6～C 10のアリール基、置換又は無置換(C 6～C 10)アリール(C 1～C 3)アルキル基、置換又は無置換フェニル基を表す。)

[請求項6]

下記化学式(10)で表されるギ酸エステルと、上記化学式(4)で表される化合物と、を反応させることによって、下記化学式(11)で表されるイミノ誘導体を製造する方法。

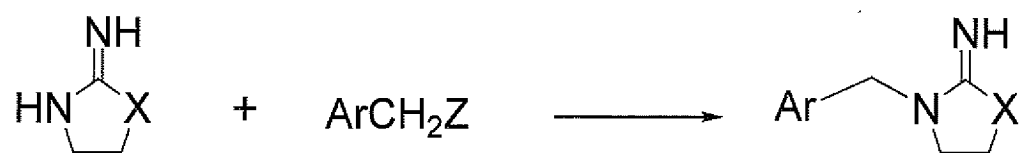


(式中、「Ar」は、環上に置換基を有しても良いヘテロ環基を表し、「X」は、硫黄原子又はCH₂、NRを表す。「R」は水素原子又はアルキル基を表す。「Y」はCHOを表す。)

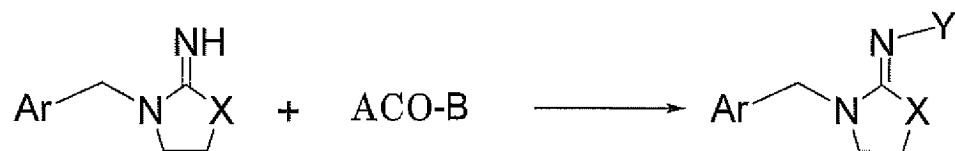
[請求項7]

請求項1記載のイミノ誘導体を有効成分として含有する殺虫剤。

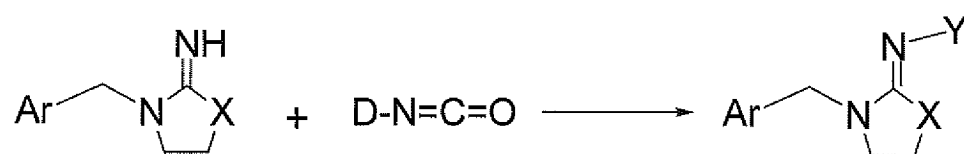
[圖1]



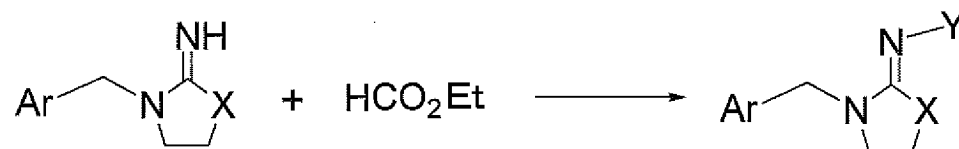
[圖2]



[圖3]



[圖4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/062032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07D277/20(2006.01)i, A01N43/40(2006.01)i, A01N43/50(2006.01)i, A01N43/60(2006.01)i, A01N43/78(2006.01)i, A01P7/04(2006.01)i, C07D277/32(2006.01)i, C07D401/06(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)i, According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D277/20, A01N43/40, A01N43/50, A01N43/60, A01N43/78, A01P7/04, C07D277/32, C07D401/06, C07D401/14, C07D417/06, C07D417/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Caplus (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WATANABE, E., Evaluation and Validation of a Commercially Available Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Neonicotinoid Insecticide Imidacloprid in Agricultural Samples, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(10), p.2756-2762 Table 1, thiacloprid-amide	1, 2, 7 4, 5 3, 6
X A	LANTOS, I., Antiinflammatory Activity of 5, 6-Diaryl-2, 3-dihydroimidazo[2, 1-b]thiazoles. Isomeric 4-Pyridyl and 4-Substituted Phenyl Derivatives, Journal of Medicinal Chemistry, 1984, 27(1), p. 72-75 Compound 7	1 2-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 04 August, 2009 (04.08.09)		Date of mailing of the international search report 11 August, 2009 (11.08.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/062032

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 96/30346 A1 (Taiho Pharmaceutical Co., Ltd.), 03 October, 1996 (03.10.96), Examples 6 to 8; compounds 29 to 36 & US 5744475 A & US 6159969 A & US 6294535 B1 & EP 763529 A1 & WO 1996/030346 A1 & DE 69629156 D & DE 69629156 T & NO 965083 A & AU 5121696 A & CA 2191340 A & AU 681321 B & HU 9603280 A & AT 245631 T & DK 763529 T & PT 763529 E & ES 2203683 T	3 1, 2, 4-7
X Y A	JP 63-253084 A (Nippon Tokushu Noyaku Seizo Kabushiki Kaisha), 20 October, 1988 (20.10.88), Production method e); example 4 (Family: none)	3 4, 5 1, 2, 6, 7
X A	WO 00/53582 A1 (Suntory Ltd.), 14 September, 2000 (14.09.00), Example 1; compounds 4, 5, 31 to 35, 49 & EP 1176141 A1 & WO 2000/053582 A1 & AU 2824400 A & CA 2366260 A & CN 1349506 A & AU 771920 B	3 1, 2, 4-7
X Y A	JP 2007-506674 A (Bayer Cropscience GmbH), 22 March, 2007 (22.03.07), Claims 1 to 10; tables 4, D-40, D-41 & US 2007/0010532 A1 & EP 1644354 A & WO 2005/005412 A1 & KR 10-2006-0033873 A & CN 1845919 A & BRA PI0412208 & CN 101251294 A	1, 2, 4, 7 4 3, 5, 6
Y A	JP 57-193475 A (Sankyo Co., Ltd.), 27 November, 1982 (27.11.82), Claim 2 (Family: none)	5 1-4, 6, 7
A	JP 63-150275 A (Bayer AG.), 22 June, 1988 (22.06.88), Full text & EP 268915 A2 & DE 3639877 A & DE 3639877 A1	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/062032

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-196877 A (Richter Gedeon Vegyeszeti gyar RT), 08 November, 1984 (08.11.84), Claim 1 & US 4616025 A & GB 2140412 A & DE 3409801 A & FR 2542740 A & BE 899132 A & CH 660592 A & SU 1240355 A & SU 1240356 A & HU 188852 B & AT 88284 A & NL 8400817 A & NO 841002 A & NZ 207516 A & AU 2583384 A & PL 246683 A & PL 252129 A & PT 78260 A & SE 840146	1-7
P,X P,A	OHNO, I., Molecular Features of Neonicotinoid Pharmacophore Variants Interacting with the Insect Nicotinic Receptor, Chemical Research in Toxicology, 2009, 22(3), p. 476-482	1-4,6,7 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/062032

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C07D417/06(2006.01) i, C07D417/14(2006.01) i

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/062032

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 and/or claim 2 is disclosed in Documents 1 and 2, and the invention of claim 3 is disclosed in Documents 3-5. Therefore, these inventions are not novel, and have no special technical feature.

- 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

- 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D277/20(2006.01)i, A01N43/40(2006.01)i, A01N43/50(2006.01)i, A01N43/60(2006.01)i, A01N43/78(2006.01)i, A01P7/04(2006.01)i, C07D277/32(2006.01)i, C07D401/06(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)i, C07D417/06(2006.01)i, C07D417/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D277/20, A01N43/40, A01N43/50, A01N43/60, A01N43/78, A01P7/04, C07D277/32, C07D401/06, C07D401/14, C07D417/06, C07D417/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

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

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WATANABE, E., Evaluation and Validation of a Commercially Available Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Neonicotinoid Insecticide Imidacloprid in Agricultural Samples, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(10), p. 2756-2762 Table 1, thiacloprid-amide	1, 2, 7 4, 5 3, 6
X A	LANTOS, I., Antiinflammatory Activity of 5,6-Diaryl-2,3-dihydroimidazo[2,1-b]thiazoles. Isomeric	1 2-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.08.2009

国際調査報告の発送日

11.08.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

早乙女 智美

4 P

3759

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	4-Pyridyl and 4-Substituted Phenyl Derivatives, Journal of Medicinal Chemistry, 1984, 27(1), p. 72-75 Compound 7	
X A	WO 96/30346 A1 (大鵬薬品工業株式会社) 1996. 10. 03, 実施例 6 - 8、化合物 29 - 36 & US 5744475 A & US 6159969 A & US 6294535 B1 & EP 763529 A1 & WO 1996/030346 A1 & DE 69629156 D & DE 69629156 T & NO 965083 A & AU 5121696 A & CA 2191340 A & AU 681321 B & HU 9603280 A & AT 245631 T & DK 763529 T & PT 763529 E & ES 2203683 T	3 1, 2, 4-7
X Y A	JP 63-253084 A (日本特殊農薬製造株式会社) 1988. 10. 20, 製法 e)、実施例 4 (ファミリーなし)	3 4, 5 1, 2, 6, 7
X A	WO 00/53582 A1 (サントリー株式会社) 2000. 09. 14, 実施例 1、化合物 4, 5, 31 - 35, 49 & EP 1176141 A1 & WO 2000/053582 A1 & AU 2824400 A & CA 2366260 A & CN 1349506 A & AU 771920 B	3 1, 2, 4-7
X Y A	JP 2007-506674 A (バイエル クロップサイエンス ゲーエムベーハー) 2007. 03. 22, 請求項 1 - 10、表 4、D-40, D-41 & US 2007/0010532 A1 & EP 1644354 A & WO 2005/005412 A1 & KR 10-2006-0033873 A & CN 1845919 A & BRA PI0412208 & CN 101251294 A	1, 2, 4, 7 4 3, 5, 6
Y A	JP 57-193475 A (三共株式会社) 1982. 11. 27, 請求項 2 (ファミリーなし)	5 1-4, 6, 7
A	JP 63-150275 A (バイエル・アクチエン・ゲゼルシャフト) 1988. 06. 22, 全文参照 & EP 268915 A2 & DE 3639877 A & DE 3639877 A1	1-7
A	JP 59-196877 A (リヒター・ゲデオン・ベジエセテイ・ジヤール・アール・テー・) 1984. 11. 08, 請求項 1 & US 4616025 A & GB 2140412 A & DE 3409801 A & FR 2542740 A & BE 899132 A & CH 660592 A & SU 1240355 A & SU 1240356 A & HU 188852 B & AT 88284 A & NL 8400817 A & NO 841002 A & NZ 207516 A & AU 2583384 A & PL 246683 A & PL 252129 A & PT 78260 A & SE 840146	1-7
P X P A	OHNO, I., Molecular Features of Neonicotinoid Pharmacophore Variants Interacting with the Insect Nicotinic Receptor,	1-4, 6, 7 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	Chemical Research in Toxicology, 2009, 22(3), p. 476-482	

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1及び／又は2に係る発明は文献1及び2に記載されており、また、請求項3に係る発明は文献3－5に記載されており、新規性が認められないから、特別な技術的特徴を有しない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。