

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3615558号
(P3615558)

(45) 発行日 平成17年2月2日(2005.2.2)

(24) 登録日 平成16年11月12日(2004.11.12)

(51) Int. Cl.⁷ F I
C07C 255/29 C O 7 C 255/29
C07C 233/51 C O 7 C 233/51
C07C 253/30 C O 7 C 253/30
C07D 207/36 C O 7 D 207/36
// C07C 231/06 C O 7 C 231/06

請求項の数 4 (全 66 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平5-286151 (22) 出願日 平成5年10月22日(1993.10.22) (65) 公開番号 特開平6-220004 (43) 公開日 平成6年8月9日(1994.8.9) 審査請求日 平成12年6月30日(2000.6.30) (31) 優先権主張番号 P4236400.0 (32) 優先日 平成4年10月28日(1992.10.28) (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 591063187 バイエル アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (番地なし) D-51368 Leverkusen, Germany (74) 代理人 100060782 弁理士 小田島 平吉 (72) 発明者 ライナー・フィシヤー ドイツ連邦共和国デー40789モンハイム・ネリーーザクスーシユトラーセ23 (72) 発明者 グンター・ベツク ドイツ連邦共和国デー51375レーフエルクーゼン・アムミツテルベルク19</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

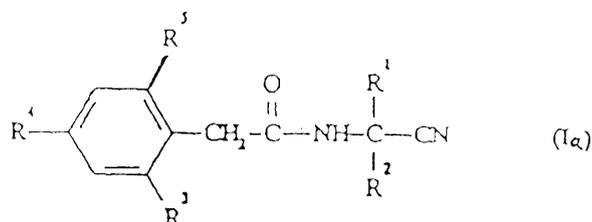
(54) 【発明の名称】 N-フェニルアセトアミノニトリル類

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 (I a)

【化1】



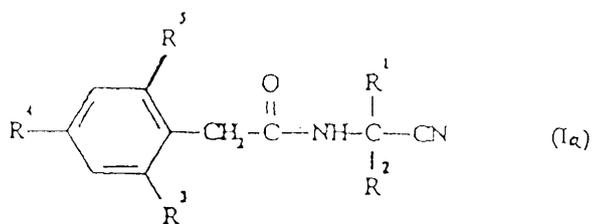
【式中、R¹はCF₃を表し、R²は低級アルキルを表し、R³は低級アルキルを表し、R⁴は低級アルキルを表し、そしてR⁵は低級アルキルを表す】

のN-フェニルアセトアミノニトリル類。

【請求項2】

一般式 (I a)

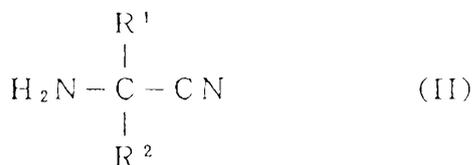
【化2】



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は請求項1に記載の意味を有する]
 のN-フェニルアセトアミノニトリル類の製造方法において、式(II)

10

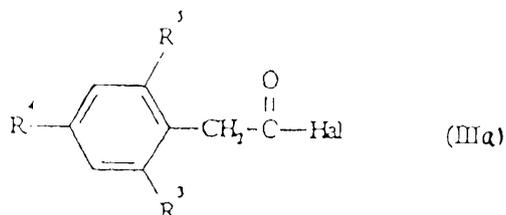
【化3】



[式中、
 R^1 および R^2 は上記の意味を有する]
 の-アミノニトリル類を、任意に希釈剤の存在下でそして任意に反応助剤の存在下で、
 式(IIIa)

20

【化4】



[式中、
 R^3 、 R^4 および R^5 は上記の意味を有しており、そして
 Halはハロゲンを表す]
 のフェニルアセチルハライド類と反応させることを特徴とする方法。

30

【請求項3】

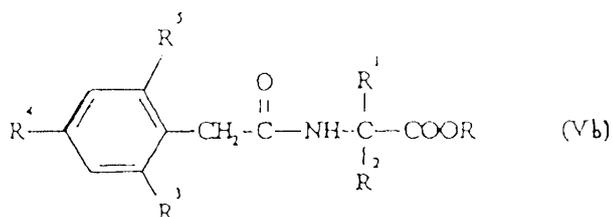
最初に第一段階で、任意に希釈剤の存在下でそして任意に反応助剤としての硫酸の存在下
 で、請求項1に記載の式(Ia)のN-フェニルアセトアミノニトリル類を式(IV)



[式中、
 Rはアルキルを表す]
 のアルコール類と反応させ、そして次にこのようにして得られた式(Vb)

40

【化5】



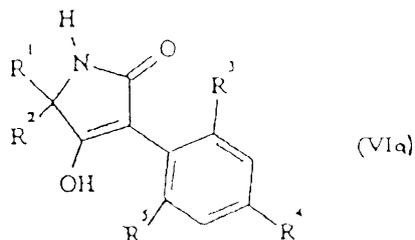
[式中、
 Rは上記の意味を有しており、そして R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は請求項1に記載の

50

意味を有する]

のN-フェニル-アセトアミノカルボン酸エステル類を、次の第二段階で、任意に希釈剤の存在下でそして任意に反応助剤の存在下で、環化することによる、式(VIa)

【化6】



10

[式中、

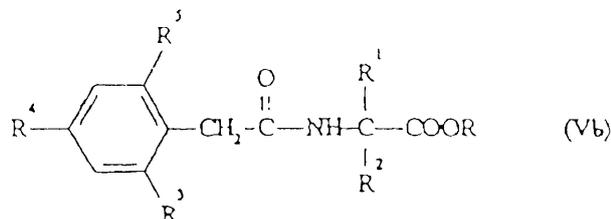
R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は上記の意味を有する]

の3-アリール-ピロリジン-2,4-ジオン類の製造方法。

【請求項4】

式(Vb)

【化7】



20

[式中、

Rはアルキルを表し、そしてR¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は請求項1に記載の意味を有する]

のN-フェニルアセトアミノカルボン酸エステル類。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、新規なN-フェニルアセトアミノニトリル類、それらの製造方法、並びに殺昆虫剤、殺ダニ剤および除草剤性の3-アリール-ピロリジン-2,4-ジオン類の合成用の中間生成物類としてのそれらの使用に関するものである。N-フェニルアセトアミノカルボン酸エステル類からの3-アリール-ピロリジン-2,4-ジオン類の合成は知られている(例えば、EP 456 063参照)。この製造用の先駆体として必要なN-フェニルアセトアミノカルボン酸エステル類は原則として4-段階反応順序を用いて得られ、そこでは対応するアミノ酸類を最初に製造し、そして2段階でケトンおよびアミノニトリル中間生成物類を介して単離し、そして次に最初にアシル化しそして次にエステル化するか、または最初にエステル化しそして次にアシル化する(例えば、インディアン・ジャーナル・オブ・ケミストリイ(Indian J. Chem.)、6、341-345 [1968]、EP 456 063参照)。

40

【0002】

アミノニトリル類を塩基類の存在下で塩化フェニルアセチル類と反応させることによるN-フェニルアセトアミノニトリル類の製造も同様に知られている(例えば、ザ・ジャーナル・オブ・ザ・オーガニック・ケミストリイ(J. Org. Chem.)、43、2576-2581 ([1978]参照)。

【0003】

一般式(I)

【0004】

50

【0016】

この概念では、反応助剤としての硫酸の存在下での式(I)のN-フェニルアセトアミノニトリル類と式(IV)のアルコール類との反応が式(V)の希望するN-フェニルアセトアミノカルボン酸エステル類を高収率および純度で生成するということは特に驚異的であり、その理由は文献から既知である方法と同様にして反応助剤として塩酸を使用する対応する反応(例えば、Khim. Farm. Zh., 1, 21-26 [1967]およびCA 68:12942a参照)は希望する生成物を生成しないからである。

【0017】

最終生成物として希望される3-アリアル-ピロリジン-2,4-ジオン類の合成において両性イオン特性に起因する単離および精製中に特別な問題を生じるアミノ酸中間生成物がもはや起きないこと並びにさらに全合成工程が4から3段階に減じられることがこの方式の特別な利点となる。

10

【0018】

本発明に従うN-フェニルアセトアミノニトリル類は式(I)により定義されている。

【0019】

R¹が水素、各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-12のアルキル、炭素数が3-8のアルケニル、炭素数が1-8でありそして1-17個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が1-8のアルコキシアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が1-8のアルコキシアルコキシアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が1-8のアルキルチオアルキル、炭素数が3-8のシクロアルキル、3-8個の環員および1-2個の同一もしくは異なるヘテロ原子-特に窒素、酸素および/もしくは硫黄-を有する飽和ヘテロシクリルを表すか、または各場合ともアリアル部分中の炭素数が6-10でありそして適宜直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル部分中の炭素数が1-6であるアリアルアルキルもしくはアリアル、または炭素数が2-9でありそして1-4個の同一もしくは異なるヘテロ原子-特に窒素、酸素および/もしくは硫黄、を有するヘテロアリアルを表し、ここでそれらは各場合とも任意にアリアルもしくはヘテロアリアル部分中で同一もしくは異なって1回以上置換されていてよく、各場合とも適しているアリアルまたはヘテロアリアル置換基はハロゲン、ニトロ、各場合とも炭素数が1-6の各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルスルフィニルもしくはアルキルスルホニル、並びに各場合とも炭素数が1-6でありそして1-13個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有する各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフィニルもしくはハロゲノアルキルスルホニルであり、そしてR²が水素、各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-12のアルキル、炭素数が1-8でありそして1-17個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、または各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が1-8のアルコキシアルキルを表すか、或いはR¹およびR²が、それらが結合している炭素原子と一緒に、各場合とも炭素数が3-12でありそして適宜1-3個の同一もしくは異なるヘテロ原子-特に窒素、酸素および/もしくは硫黄、を有する飽和もしくは不飽和のシクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し、ここでそれらは各場合とも任意に同一もしくは異なって1回以上置換されていてよく、各場合とも適している置換基はハロゲン、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-6のアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-7のアルカノイル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が3-8のアルカンジイル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-8のジオキシアルキレン、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-6でありそして1-13個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有する直鎖もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-6のアルコキシ、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-6のアルキルチオ、炭素数が3-8のシクロアルキルまたは炭素数が6-10のアリアルであり、

R³が弗素、塩素、臭素、ヨウ素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-8のアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-8のアルコキシを表し、

20

30

40

50

R^4 が水素、弗素、塩素、臭素、ヨウ素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 でありそして 1 - 17 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のアルコキシを表し、

R^5 が弗素、塩素、臭素、ヨウ素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のアルコキシを表し、そして n が数 0、1、2 または 3 を表す、

式 (I) の化合物類が好適である。

【0020】

R^1 が水素、各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 10 のアルキル、炭素数が 3 - 6 のアルケニル、炭素数が 1 - 6 でありそして 1 - 13 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 6 のアルコシアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 6 のアルコシアルコシアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 6 のアルキルチオアルキル、炭素数が 3 - 7 のシクロアルキル、3 - 7 個の環員および 1 もしくは 2 個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素および / もしくは硫黄 - を有する飽和ヘテロシクリルを表すか、または各場合ともアリアル部分中の炭素数が 6 もしくは 10 でありそして適宜直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル部分中の炭素数が 1 - 4 であるアリアルアルキルもしくはアリアル、または炭素数が 2 - 9 でありそして 1 - 3 個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素および / もしくは硫黄、を有するヘテロアリアルを表し、
ここでそれらは各場合とも任意にアリアルもしくはヘテロアリアル部分中で同一もしくは異なって 1 - 5 回置換されていてよく、各場合とも適しているアリアルまたはヘテロアリアル置換基はハロゲン、ニトロ、各場合とも炭素数が 1 - 4 の各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルスルフィニルもしくはアルキルスルホニル、並びに各場合とも炭素数が 1 - 4 でありそして 1 - 9 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有する各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフィニルもしくはハロゲノアルキルスルホニルであり、そして R^2 が水素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 10 のアルキル、炭素数が 1 - 6 でありそして 1 - 13 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、または各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 6 のアルコシアルキルを表すか、或いは R^1 および R^2 が、それらが結合している炭素原子と一緒に、各場合とも炭素数が 3 - 8 でありそして適宜 1 もしくは 2 個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素および / もしくは硫黄、を有する飽和もしくは不飽和のシクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し、ここでそれらは各場合とも適宜同一もしくは異なって 1 - 4 回置換されていてよく、各場合とも適している置換基は弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 のアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 5 のアルカノイル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 3 - 6 のアルカンジイル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のジオキシアルキレン、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 でありそして 1 - 9 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有する直鎖もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 のアルコキシ、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 のアルキルチオ、炭素数が 3 - 7 のシクロアルキル、またはフェニルであり、

R^3 が弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルコキシを表し、

R^4 が水素、弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 でありそして 1 - 13 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルコキシを表し、

R^5 が弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルコキシを表し、そして n が数 0、1 または 2

10

20

30

40

50

を表す、

式 (I) の化合物類が特に好適である。

【 0 0 2 1 】

R¹ が水素、各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のアルキル、炭素数が 3 - 5 のアルケニル、炭素数が 1 - 4 でありそして 1 - 9 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 3 のアルコキシアリル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 3 のアルコキシアリル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 3 のアルキルチオアルキル、炭素数が 3 - 6 のシクロアルキル、3、5 もしくは 6 個の環員および 1 個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素もしくは硫黄 - を有する飽和ヘテロシクリルを表すか、または任意にアルキル部分中に 1 - 3 個の炭素原子を有するフェニルアルキルもしくはフェニル、またはヘテロアリール - 特にピリジル、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリルもしくはチアゾリル、を表し、ここでそれらは各場合とも任意にフェニルもしくはヘテロアリール部分中で同一もしくは異なって 1 - 3 回置換されていてよく、各場合とも適しているフェニルまたはヘテロアリール置換基は弗素、塩素、臭素、ニトロ、メチル、エチル、n - もしくは i - プロピル、n - 、 i - 、 s - もしくは t - ブチル、メトキシ、エトキシ、n - もしくは i - プロポキシ、n - 、 i - 、 s - もしくは t - ブトキシ、メチルチオ、エチルチオ、メチルスルフィニル、メチルスルホニル、トリフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、トリフルオロメチルスルフィニルもしくはトリフルオロメチル - スルホニルであり、

10

20

R² が水素、各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルキル、炭素数が 1 - 4 でありそして 1 - 9 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、または各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 4 のアルコキシアリルを表すか、或いは R¹ および R² が、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、各場合とも炭素数が 3、5、6、7 もしくは 8 でありそして適宜 1 もしくは 2 個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素および / もしくは硫黄、を有する飽和もしくは不飽和のシクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し、ここでそれらは任意に同一もしくは異なって 1 - 3 回置換されていてよく、各場合とも適している置換基は弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 のアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 のアルカノイル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 3 のジオキシアリレン、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 もしくは 2 でありそして 1 - 5 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有する直鎖もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 もしくは 2 のアルコキシ、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 もしくは 2 のアルキルチオ、炭素数が 3、5 もしくは 6 のシクロアルキル、またはフェニルであり、R³ が弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 のアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 3 のアルコキシを表し、

30

R⁴ が水素、弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 のアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 もしくは 2 でありそして 1 - 5 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 3 のアルコキシを表し、

40

R⁵ が弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 のアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 3 のアルコキシを表し、そして n が数 0 または 1 を表す、

式 (I) の化合物類が特に非常に好適である。

【 0 0 2 2 】

製造実施例として命名されている化合物類が特に照合されよう。

【 0 0 2 3 】

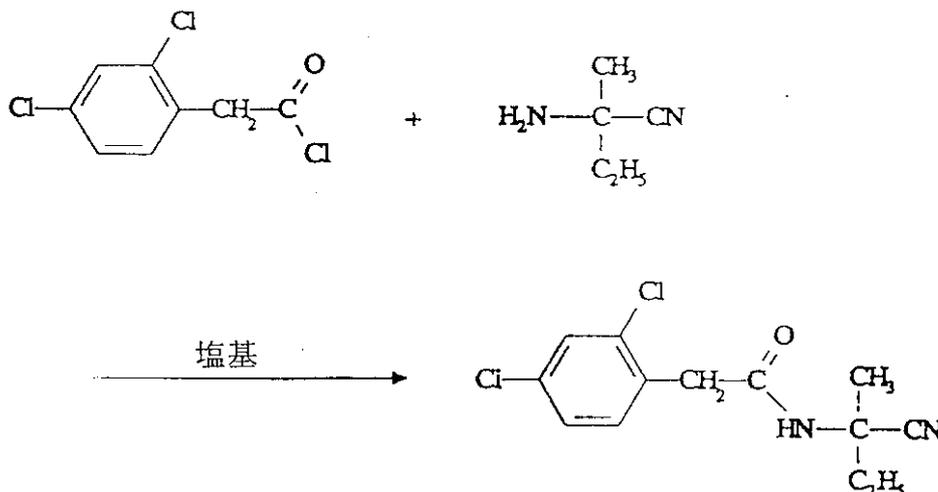
例えば、2 - アミノ - 2 - メチル - ブチロニトリルおよび塩化 2 - (2 , 4 - ジクロロフェニル) - アセチルを出発化合物類として使用するなら、本発明に従う方法の反応工程は

50

下記の反応式により記すことができる：

【0024】

【化15】



10

【0025】

本発明に従う方法を実施するための出発化合物として必要な - アミノニトリル類は一般的に式 (II) により定義されている。この式 (II) において、 R^1 および R^2 は好適には本発明に従う式 (I) の化合物類の記載に関してこれらの置換基に対して好適であるとしてすでに挙げられている基を表す。式 (II) の - アミノニトリル類は既知であるかまたは既知の方法と同様にして得られる (例えば、US 4,041,045、リービッヒス・アナーレン・デル・ヘミイ (Liebig's Ann. Chem.)、764、69-93 [1973]、EP 427 907、US 4,041,045、US 3,422,132、カナディアン・ジャーナル・オブ・ケミストリイ (Can. J. Chem.)、53、3339-3350 [1975]、ザ・ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (J. Amer. Chem. Soc.)、94、968-972 [1972] 参照)。

20

【0026】

本発明に従う方法を実施するための出発化合物としてその他に必要なフェニルアセチルハライド類は一般的に式 (III) により定義されている。この式 (III) において、 R^3 、 R^4 、 R^5 および n は好適には本発明に従う式 (I) の化合物類の記載に関してこれらの置換基およびこの指数に対して好適であるとしてすでに挙げられている基および指数を表す。 Hal は好適には弗素、塩素、臭素またはヨウ素、特に塩素または臭素、を表す。式 (III) のフェニルアセチルハライド類は既知であるかまたは既知の方法と同様にして得られる (例えば、ザ・ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (J. Amer. Chem. Soc.)、95、3340 [1973] 参照)。

30

【0027】

不活性有機溶媒が本発明に従う方法を実施するために適している希釈剤である。これらには特に、脂肪族、脂環式または芳香族の、任意にハロゲン化されていてもよい炭化水素類、例えばベンジン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、石油エーテル、ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルムまたは四塩化炭素；エーテル類、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランまたはエチレングリコールジメチルエーテルもしくはエチレングリコールジエチルエーテル；ケトン類、例えばアセトン、ブタノンまたはメチルイソブチルケトン；ニトリル類、例えばアセトニトリル、プロピオニトリルまたはベンゾニトリル；アミド類、例えば N,N -ジメチルホルムアミド、 N,N -ジメチルアセトアミド、 N -メチルホルムアニリド、 N -メチルピロリドンまたはヘキサメチルリン酸トリアミド；エステル類、例えば酢酸メチルまたは酢酸エチル、或いはスルホキシド類、例えばジメチルスル

40

50

ホキシドまたはスルホラン類、が包含される。

【 0 0 2 8 】

本発明に従う方法は好適には適当な反応助剤の存在下で実施される。全ての一般的無機または有機塩基類がそのために適している。これらには例えば、アルカリ土類金属類もしくはアルカリ金属類の水酸化物類、酢酸塩類、炭酸塩類または炭酸水素塩類、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ナトリウム、または炭酸アンモニウム、並びに特に第三級アミン類、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N - ジメチルアニリン、ピリジン、N - メチル - ピペリジン、N, N - ジメチルアミノピリジン、ジアザピシクロオクタン (D A B C O)、ジアザピシクロノネン (D B N) またはジアザピシクロウンデセン (D B U) が包含される。反応物として使用される式 (I I) の - アミノニトリルを適当な過剰量で酸 - 結合剤として使用することも同時に可能である。本発明に従う方法を実施する際には、反応温度は比較的広い範囲内で変えることができる。一般的には、 - 2 0 ~ 1 5 0 の間の温度、好適には 0 ~ 1 2 0 の間の温度、が使用される。

10

【 0 0 2 9 】

本発明に従う方法は通常は大気圧において実施される。しかしながら、加圧または減圧を使用することもできる。

【 0 0 3 0 】

本発明に従う方法を実施するためには、1モルの式 (I I) の - アミノニトリル当たり 0 . 1 - 5 . 0 モルの、好適には 0 . 5 - 2 . 0 モルの、式 (I I I) のフェニルアセチルハライドおよび任意に 0 . 5 - 3 . 0 モルの、好適には 1 . 0 - 2 . 0 モルの、反応助剤が一般的に使用される。反応および処理の実施並びに反応生成物の単離は既知の方法と同様にして行われる (これに関しては、例えば、ザ・ジャーナル・オブ・ザ・オーガニック・ケミストリイ (J . O r g . C h e m .)、4 3、2 5 6 7 - 2 5 8 1 [1 9 7 8] または製造実施例を参照のこと) 。

20

【 0 0 3 1 】

本発明に従う式 (I) の N - フェニルアセトアミノニトリル類は、最初に第一段階で、任意に希釈剤の存在下でそして任意に反応助剤としての硫酸の存在下で、式 (I V)

【 0 0 3 2 】



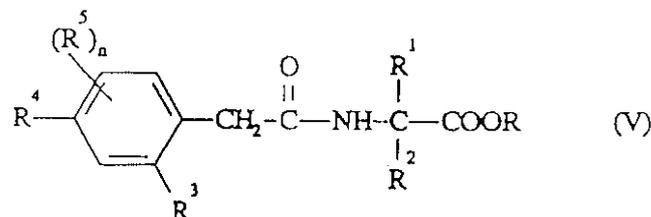
[式中、

R はアルキルを表す]

のアルコール類と反応させ、そして次にこのようにして得られた式 (V)

【 0 0 3 3 】

【 化 1 7 】



40

【 0 0 3 4 】

[式中、

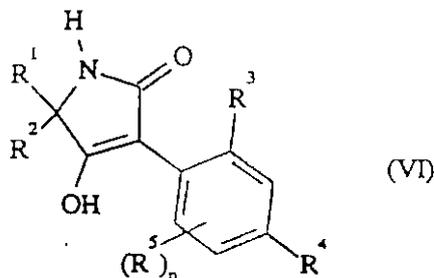
R、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ および n は請求項 1 に記載の意味を有する]

の N - フェニル - アセトアミノカルボン酸エステル類を、次の第二段階で、任意に希釈剤の存在下でそして任意に反応助剤の存在下で、環化することによる、式 (V I)

【 0 0 3 5 】

50

【化18】



【0036】

10

[式中、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ および n は上記の意味を有する]

の殺昆虫剤、殺ダニ剤および除草剤性の3-アリール-ピロリジン-2,4-ジオン類の製造用の適切な中間生成物である。

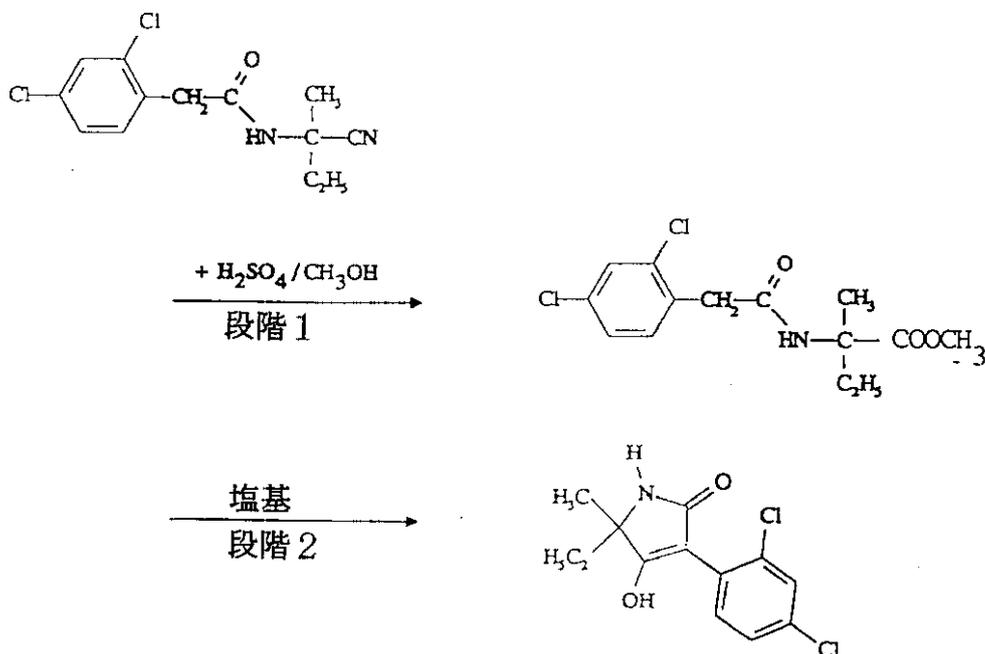
【0037】

例えば、2-(2,4-ジクロロフェニル)-N-(1-シアノ-2-ブチル)-アセトアミドおよびメタノールを出発化合物類として使用するなら、本発明に従う式(I)の化合物類のその後の反応工程は下記の反応式により記すことができる：

【0038】

【化19】

20



30

【0039】

40

本発明に従う式(I)の化合物類のその後の反応を実施するための出発化合物として必要なアルコール類は一般的に式(IV)により定義されている。この式

(IV)において、Rは好適には炭素数が1-6の、特に1-4の、直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル、特に好適にはメチルまたはエチル、を表す。式(IV)のアルコール類は有機化学において良く知られている化合物類である。

【0040】

本発明に従う式(I)の化合物類のその後の反応を実施するためには、濃硫酸が特に適している反応助剤である。適宜、例えばフェニルスルホン酸、トルエンシルホン酸、メタンスルホン酸またはトリフルオロ酢酸の如き強酸性有機酸類を使用することもできる。

【0041】

50

不活性有機溶媒が本発明に従う式 (I) の化合物類のその後の反応を実施するために適している希釈剤である。これらには特に、脂肪族、脂環式または芳香族の、任意にハロゲン化されていてもよい炭化水素類、例えばベンジン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、石油エーテル、ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルムまたは四塩化炭素；或いはエーテル類、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランまたはエチレングリコールジメチルエーテルもしくはエチレングリコールジエチルエーテル、が包含される。

【 0 0 4 2 】

本発明に従う式 (I) の化合物類のその後の反応の第一段階は通常は大気圧において実施される。しかしながら、加圧または減圧を使用することもできる。

10

【 0 0 4 3 】

本発明に従う式 (I) の化合物類のその後の反応の第一段階を実施する際には、反応温度は比較的広い範囲内で変えることができる。一般的には、20 ~ 150 の間の温度、好適には0 ~ 120 の間の温度、が使用される。

【 0 0 4 4 】

本発明に従う式 (I) の化合物類のその後の反応の第一段階を実施するためには、1モルの式 (I) の N - フェニル - アセトアミノニトリル当たり 1.0 - 5.0 モルの、好適には 1.0 - 2.5 モルの、式 (IV) のアルコールおよび任意に 1.0 - 5.0 モルの、好適には 1.0 - 2.5 モルの、反応助剤として使用される酸が一般的に使用される。反応および処理の実施並びに反応生成物の単離は既知の方法と同様にして行われる (これに

20

【 0 0 4 5 】

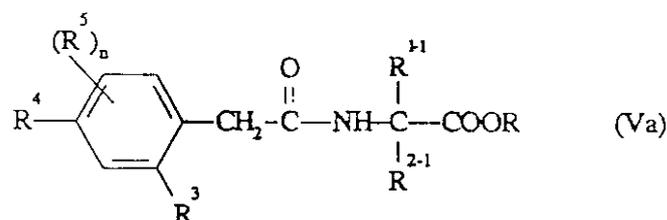
本発明に従う式 (I) の化合物類のその後の反応の第一段階を用いて得られる式 (V) の N - フェニルアセトアミノカルボン酸エステル類はある場合には既知である (例えば、EP 456 063、JP 49011415 参照)。

【 0 0 4 6 】

式 (Va)

【 0 0 4 7 】

【 化 2 0 】



30

【 0 0 4 8 】

[式中、

R はアルキルを表し、

R¹⁻¹ は水素を表すか、または各場合とも任意に置換されていてもよいアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリールもしくはヘテロシクリルを表し、そして R²⁻¹ はハロゲノアルキルを表すか、或いは R¹⁻¹ および R²⁻¹ は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、各場合とも置換されたシクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し、

40

R³ はハロゲン、アルキルまたはアルコキシを表し、

R⁴ は水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲノアルキルまたはアルコキシを表し、R⁵ は水素、アルキルまたはアルコキシを表し、そして n は数 0、1、2 または 3 を表す]

の N - フェニルアセトアミノカルボン酸エステル類はこれまでに知られておらず、そしてこれらも本発明の主題である。

【 0 0 4 9 】

50

R が各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルキルを表し、
 R^{1-1} が水素、各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 12 のアルキル、炭素数が 3 - 8 のアルケニル、炭素数が 1 - 8 でありそして 1 - 17 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 8 のアルコキシアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 8 のアルコキシアルコキシアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 8 のアルキルチオアルキル、炭素数が 3 - 8 のシクロアルキル、3 - 8 個の環員および 1 - 2 個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素および / もしくは硫黄 - を有する飽和ヘテロシクリルを表すか、または各場合ともアリアル部分中の炭素数が 6 - 10 でありそして適宜直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル部分中の炭素数が 1 - 6 であるアリアルアルキルもしくはアリアル、または炭素数が 2 - 9 でありそして 1 - 4 個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素および / もしくは硫黄、を有するヘテロアリアルを表し、ここでそれらは各場合とも任意にアリアルもしくはヘテロアリアル部分中で同一もしくは異なって 1 回以上置換されていてよく、各場合とも適しているアリアルまたはヘテロアリアル置換基はハロゲン、ニトロ、各場合とも炭素数が 1 - 6 の各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルスルフィニルもしくはアルキルスルホニル、並びに各場合とも炭素数が 1 - 6 でありそして 1 - 13 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有する各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフィニルもしくはハロゲノアルキルスルホニルであり、そして R^{2-1} が炭素数が 1 - 8 でありそして 1 - 17 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル表すか、或いは R^{1-1} および R^{2-1} が、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、各場合とも炭素数が 3 - 12 でありそして適宜 1 - 3 個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素および / もしくは硫黄、を有する飽和もしくは不飽和のシクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し、ここでそれらは各場合とも任意に同一もしくは異なって 1 回以上置換されていてよく、各場合とも適している置換基はハロゲン、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 3 - 8 のアルカンジイル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のジオキシアルキレン、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 でありそして 1 - 13 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有する直鎖もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルコキシ、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルキルチオ、炭素数が 3 - 8 のシクロアルキルまたは炭素数が 6 - 10 のアリアルであり、
 R^3 が弗素、塩素、臭素、ヨウ素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のアルコキシを表し、
 R^4 が水素、弗素、塩素、臭素、ヨウ素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 でありそして 1 - 17 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のアルコキシを表し、
 R^5 が弗素、塩素、臭素、ヨウ素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のアルコキシを表し、そして n が数 0、1、2 または 3 を表す、
 式 (Va) の化合物類が好適である。

【 0 0 5 0 】

R が各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 のアルキルを表し、
 R^{1-1} が水素、各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 10 のアルキル、炭素数が 3 - 6 のアルケニル、炭素数が 1 - 6 でありそして 1 - 13 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 6 のアルコキシアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 6 のアルコキシアルコキシアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 6 のアルキルチオアルキル、炭素数が 3 - 7 のシクロアルキル、3 - 7 個の環員および 1 もしくは 2 個

の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素および/もしくは硫黄 - を有する飽和ヘテロシクリルを表すか、または各場合ともアリアル部分中の炭素数が6もしくは10でありそして適宜直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル部分中の炭素数が1 - 4であるアリアルアルキルもしくはアリアル、または炭素数が2 - 9でありそして1 - 3個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素および/もしくは硫黄、を有するヘテロアリアルを表し、ここでそれらは各場合とも任意にアリアルもしくはヘテロアリアル部分中で同一もしくは異なって1 - 5回置換されていてもよく、各場合とも適しているアリアルまたはヘテロアリアル置換基はハロゲン、ニトロ、各場合とも炭素数が1 - 4の各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルスルフィニルもしくはアルキルスルホニル、並びに各場合とも炭素数が1 - 4でありそして1 - 9個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有する各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフィニルもしくはハロゲノアルキルスルホニルであり、そして R^{2-1} が炭素数が1 - 6でありそして1 - 13個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキルを表すか、或いは R^{1-1} および R^{2-1} が、それらが結合している炭素原子と一緒に、各場合とも炭素数が3 - 8でありそして適宜1もしくは2個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素および/もしくは硫黄、を有する飽和もしくは不飽和のシクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し、ここでそれらは各場合とも適宜同一もしくは異なって1 - 4回置換されていてもよく、各場合とも適している置換基は弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1 - 4のアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が3 - 6のアルカンジイル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1 - 6のジオキシアルキレン、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1 - 4でありそして1 - 9個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有する直鎖もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1 - 4のアルコキシ、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1 - 4のアルキルチオ、炭素数が3 - 7のシクロアルキル、またはフェニルであり、
 R^3 が弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1 - 6のアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1 - 6のアルコキシを表し、
 R^4 が水素、弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1 - 6のアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1 - 6でありそして1 - 13個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1 - 6のアルコキシを表し、
 R^5 が弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1 - 6のアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1 - 6のアルコキシを表し、そしてnが数0、1または2を表す、
 式(Va)の化合物類が特に好適である。

【0051】

Rがエチル、メチル、プロピル、イソ - プロピルを表し、
 R^{1-1} が水素、各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1 - 8のアルキル、炭素数が3 - 5のアルケニル、炭素数が1 - 4でありそして1 - 9個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が1 - 3のアルコキシアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が1 - 3のアルコキシアルコキシアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が1 - 3のアルキルチオアルキル、炭素数が3 - 6のシクロアルキル、3、5もしくは6個の環員および1個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素もしくは硫黄 - を有する飽和ヘテロシクリルを表すか、または任意にアルキル部分中に1 - 3個の炭素原子を有するフェニルアルキルもしくはフェニル、またはヘテロアリアル - 特にピリジル、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリルもしくはチアゾリル、を表し、ここでそれらは各場合とも任意にフェニルもしくはヘテロアリアル部分中で同一もしくは異なって1 - 3回置換されていてもよく、各場合とも適しているフェニルまたはヘテロアリアル置換基は弗素、塩素、臭素、ニトロ、メチル、エチル、n - もしくはi - プロピル、n - 、i - 、s - もしくはt - ブチル、

10

20

30

40

50

メトキシ、エトキシ、*n*-もしくは*i*-プロポキシ、*n*-、*i*-、*s*-もしくは*t*-ブトキシ、メチルチオ、エチルチオ、メチルスルフィニル、メチルスルホニル、トリフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、トリフルオロメチルスルフィニルもしくはトリフルオロメチル-スルホニルであり、

R^2 が水素、各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-6のアルキル、炭素数が1-4でありそして1-9個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、または各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が1-4のアルコキシアルキルを表すか、或いは R^{1-1} および R^{2-1} が、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、各場合とも炭素数が3、5、6、7もしくは8でありそして適宜1もしくは2個の同一もしくは異なるヘテロ原子-特に窒素、酸素および/もしくは硫黄、を有する飽和もしくは不飽和のシクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し、ここでそれらは任意に同一もしくは異なって1-3回置換されていてよく、各場合とも適している置換基は弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-4のアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1もしくは2でありそして1-5個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有する直鎖もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1もしくは2のアルコキシ、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1もしくは2のアルキルチオ、炭素数が3、5もしくは6のシクロアルキル、またはフェニルであり、

R^3 が弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-4のアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-3のアルコキシを表し、

R^4 が水素、弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-4のアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1もしくは2でありそして1-5個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-3のアルコキシを表し、

R^5 が弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-4のアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が1-3のアルコキシを表し、そして*n*が数0または1を表す、

式(Va)の化合物類が特に非常に好適である。

【0052】

不活性有機溶媒が本発明に従う式(I)の化合物のその後の反応の第二段階を実施するために適している希釈剤である。これらには特に、脂肪族、脂環式または芳香族の、任意にハロゲン化されていてよい炭化水素類、例えばベンジン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、石油エーテル、ヘキサンまたはシクロヘキサン；エーテル類、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランまたはエチレングリコールジメチルエーテルもしくはエチレングリコールジエチルエーテル；アミド類、例えば*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルホルムアニリド、*N*-メチルピロリドンまたはヘキサメチル燐酸トリアミド；スルホキシド類、例えばジメチルスルホキシドまたはスルホラン、或いはアルコール類、例えばメタノール、エタノール、*n*-もしくは*i*-プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルまたはジエチレングリコールモノエチルエーテル、が包含される。

【0053】

本発明に従う式(I)の化合物のその後の反応の第二段階は好適には適当な反応助剤の存在下で実施される。全ての一般的無機または有機塩基類がそのために適している。これらには例えば、アルカリ土類金属類もしくはアルカリ金属類の水素化物類、水酸化物類、アミド類、アルコレート類、酢酸塩類、炭酸塩類または炭酸水素塩類、例えば水素化ナトリウム、ナトリウムアミド、ナトリウムメチレート、ナトリウムエチレート、カリウムターシャリー-ブチレート、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸

10

20

30

40

50

カルシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ナトリウム、または炭酸アンモニウム、並びに特に第三級アミン類、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N - ジメチルアニリン、ピリジン、N - メチル - ピペリジン、N, N - ジメチルアミノピリジン、ジアザピシクロオクタン (D A B C O)、ジアザピシクロノネン (D B N) またはジアザピシクロウンデセン (D B U) が包含される。本発明に従う式 (I) の化合物のその後の反応の第二段階は任意に例えば水 / トルエンまたは水 / ジクロロメタンの如き二相系で、任意に適切な相転移触媒の存在下で実施することができる。そのような触媒の例として下記のもものが挙げられる：ヨウ化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化トリブチル - メチル - ホスホニウム、塩化トリメチル - C₁₃ / C₁₅ - アルキルアンモニウム、臭化トリメチル - C₁₃ / C₁₅ - アルキルアンモニウム、メチル硫酸ジベンジルジメチル - アンモニウム、塩化ジメチル - C₁₂ / C₁₄ - アルキル - ベンジルアンモニウム、臭化ジメチル - C₁₂ / C₁₄ - アルキル - ベンジルアンモニウムおよび塩化メチル - トリアルキル - C₈ / C₁₀ - アンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化メチルトリオクチルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム、15 - クラウン - 5, 18 - クラウン - 6 または トリス - [2 - (2 - メトキシエトキシ) - エチル] - アミド。

10

【 0 0 5 4 】

本発明に従う式 (I) の化合物のその後の反応の第二段階は通常は大気圧において実施される。しかしながら、加圧または減圧を使用することもできる。

20

【 0 0 5 5 】

本発明に従う式 (I) の化合物のその後の反応の第二段階を実施する際には、反応温度は比較的広い範囲内で変えることができる。一般的には、0 ~ 250 の間の温度、好適には 20 ~ 200 の間の温度、が使用される。

【 0 0 5 6 】

本発明に従う式 (I) の化合物のその後の反応の第二段階を実施するためには、1モルの式 (V) の N - フェニルアセトアミノカルボン酸エステル当たり 1.0 - 5.0モルの、好適には 1.0 - 2.5モルの、反応助剤として使用される塩基が一般的に使用される。反応および処理の実施並びに反応生成物の単離は既知の方法と同様にして行われる (これに関しては、例えば E P 4 5 6 0 6 3 または製造実施例を参照のこと)。

30

【 0 0 5 7 】

個々の段階の中間生成物類および最終生成物類の精製は一般的方法を使用して、例えばカラムクロマトグラフィーによりまたは再結晶化により、行われる。同定は融点を使用してまたは非 - 結晶性化合物の場合にはプロトン核磁気共鳴分光計 (¹ H - N M R) を使用して行われる。

【 0 0 5 8 】

本発明に従う式 (I) の N - フェニルアセトアミノニトリル類および式 (V) の N - フェニルアセトアミノカルボン酸エステル類を使用して得られる式 (V I) の 3 - アリール - ピロリジン - 2, 4 - ジオン類は、殺昆虫剤、殺ダニ剤および除草剤として知られているか (例えば、E P 4 5 6 0 6 3 参照)、或いは別の平行特許出願の主題である。

40

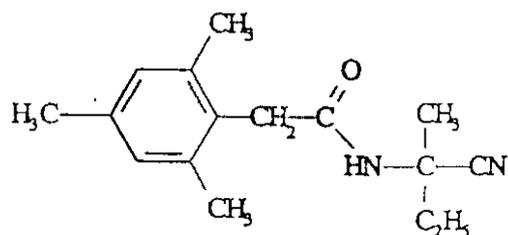
【 0 0 5 9 】

【 実施例 】

製造実施例 :実施例 1 :

【 0 0 6 0 】

【 化 2 1 】



【0061】

50 ml の無水テトラヒドロフラン中の 58.8 g (0.3 モル) の塩化メシチレンアセチル (例えば、テトラヘドロン (Tetrahedron)、31、691-694 [1975] 参照) を、0 - 10 においてそして攪拌しながら、450 ml の無水テトラヒドロフラン中の 29.4 g (0.3 モル) の 2-アミノ-2-メチル-ブチロニトリル (例えば、米国特許 4,041,045 参照) および 4 ml (0.3 モル) のトリエチルアミンに滴々添加し、そして添加が完了したら、出発化合物がもはや薄層クロマトグラフィーにより検出できなくなるまで混合物を室温において攪拌した。処理するために、反応混合物を攪拌しながら 1000 ml の氷水および 200 ml の 1N 塩酸からなる混合物に加え、沈澱した固体を吸引濾別し、残渣をジクロロメタン中に溶解させ、水相を分離し、有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして溶媒を真空中で除去した。

10

【0062】

69.5 g (理論値の 90%) の 155-157 の融点を有する 2-(2,4,6-トリメチルフェニル)-N-(2-シアノ-2-ブチル)-アセトアミドが得られた。

20

【0063】

下記の一般式 (I) の N-フェニルアセトアミノニトリル類が対応する方法でそして製造に関する一般的指示に従い得られた。

【0064】

【表 1】

实施例番号	R ¹	R ²		物理的性質
4	i-C ₃ H ₇	CH ₃		融点 132°C
5	i-C ₄ H ₉	CH ₃		融点 110°C
6		CH ₃		融点 124°C
7	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -			融点 153°C

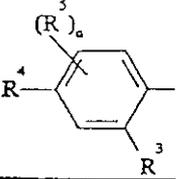
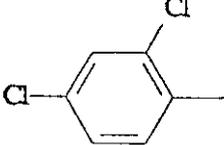
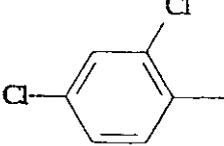
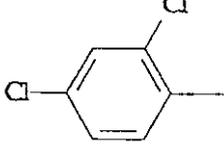
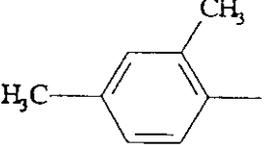
10

20

30

【 0 0 6 6 】

【 表 3 】

实施例番号	R ¹	R ²		物理的性質
8	-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -			融点 189°C
9	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -			融点 203°C
10	-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -			融点 153°C
11	i-C ₃ H ₇	CH ₃		融点 128°C

【 0 0 6 7 】

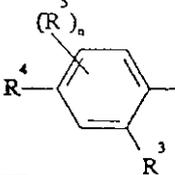
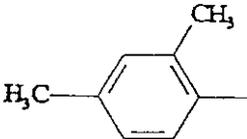
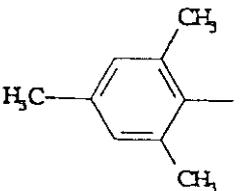
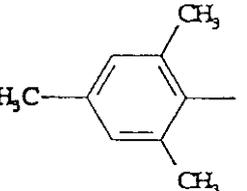
【 表 4 】

10

20

30

40

实施例番号	R ¹	R ²		物理的性質
12	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -			融点 198°C
13	CH ₃	CH ₃		融点 212-215°C
14	n-C ₃ H ₇	CH ₃		融点 153-155°C

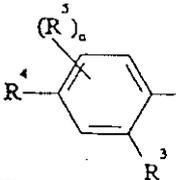
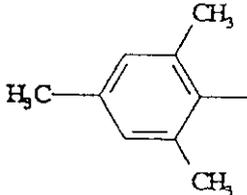
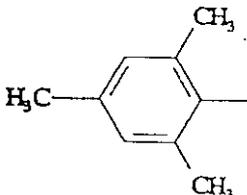
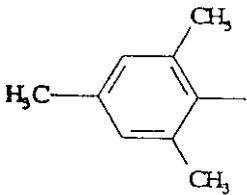
10

20

30

【 0 0 6 8 】

【 表 5 】

实施例番号	R ¹	R ²		物理的性質
15	i-C ₃ H ₇	CH ₃		融点 126-128°C
16	i-C ₄ H ₉	CH ₃		融点 152-153°C
17	t-C ₄ H ₉	CH ₃		融点 138-140°C

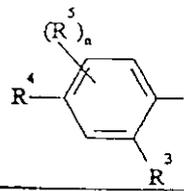
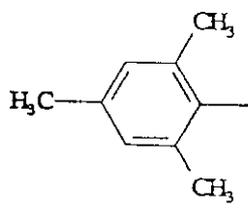
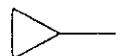
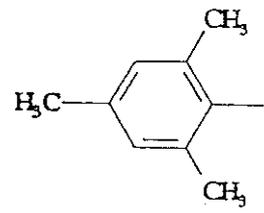
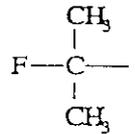
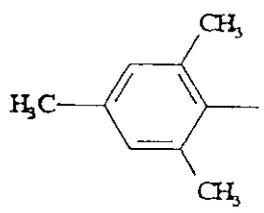
10

20

30

【 0 0 6 9 】

【 表 6 】

実施例番号	R ¹	R ²		物理的性質
18	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		融点 139-140°C
19		CH ₃		融点 137°C
20		CH ₃		融点 112°C

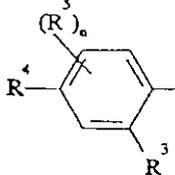
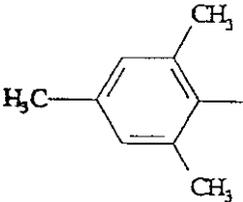
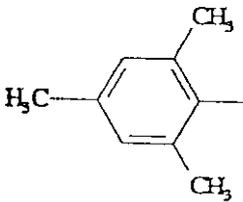
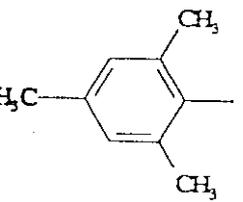
10

20

30

【0070】

【表7】

实施例番号	R ¹	R ²		物理的性質
21	CF ₃	CH ₃		融点 184°C
22	C ₂ H ₅ -S-CH ₂ -	CH ₃		融点 115°C
23	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -			融点 183-184°C

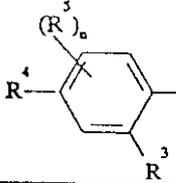
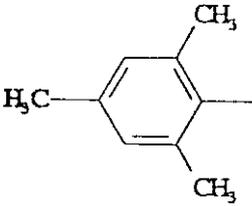
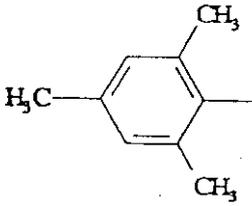
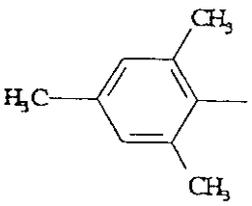
10

20

30

【 0 0 7 1 】

【 表 8 】

实施例番号	R ¹	R ²		物理的性質
24	-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -			融点 176°C
25	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -			融点 202°C
26	-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -			融点 174°C

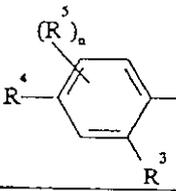
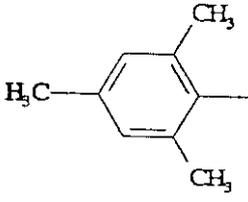
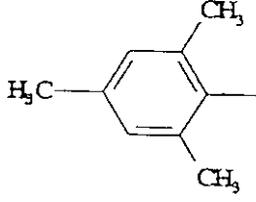
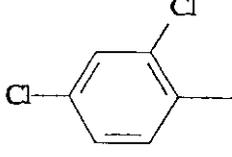
10

20

30

【 0 0 7 2 】

【 表 9 】

实施例番号	R1	R2		物理的性質
27	-(CH ₂) ₂ -CH(i-C ₃ H ₇)-(CH ₂) ₂ -			融点 204-206°C
28	-(CH ₂) ₆ -			融点 173°C
29	-(CH ₂) ₆ -			融点 184°C

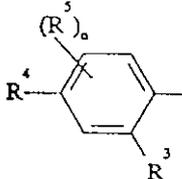
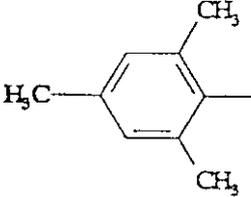
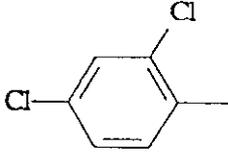
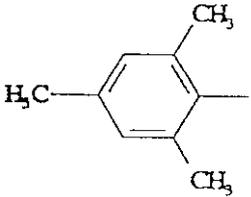
10

20

30

【 0 0 7 3 】

【 表 1 0 】

实施例番号	R ¹	R ²		物理的性質
30	-(CH ₂) ₂ -CH(C ₂ H ₅)-(CH ₂) ₂ -			融点 185°C
31	-(CH ₂) ₂ -CH(C ₂ H ₅)-(CH ₂) ₂ -			融点 194°C
32	-CH ₂ -S-(CH ₂) ₂ -			融点 174-175°C

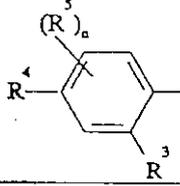
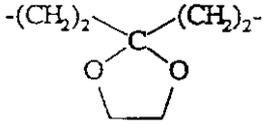
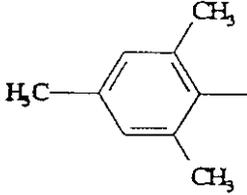
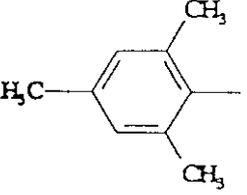
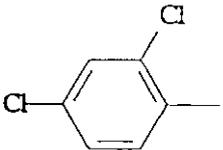
10

20

30

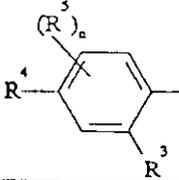
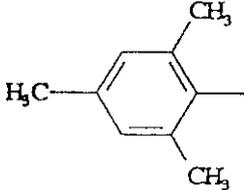
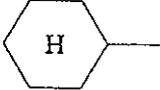
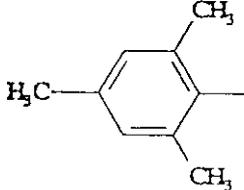
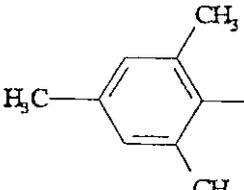
【 0 0 7 4 】

【 表 1 1 】

实施例番号	R1	R2		物理的性質
33			融点 >220°C	10
34	$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$		融点 190-192°C	20
35	$-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-$		融点 131-133°C	30

【 0 0 7 5 】

【 表 1 2 】

实施例番号	R ¹	R ²		物理的性質
36	-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -			融点 159-160°C
37		CH ₃		融点 206-207°C
38	-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -			融点 176°C

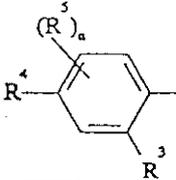
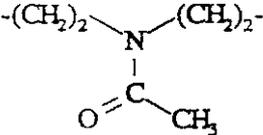
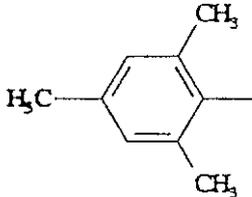
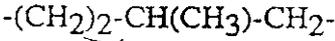
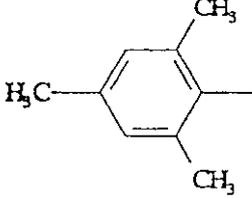
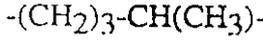
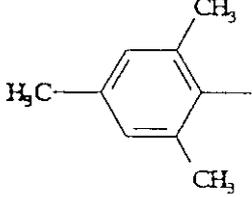
10

20

30

【 0 0 7 6 】

【 表 1 3 】

实施例番号	R ¹	R ²		物理的性質
39				融点 206°C
40				融点 139°C
41				融点 142°C

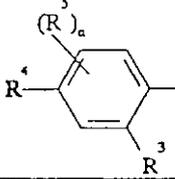
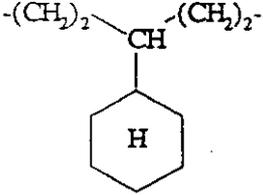
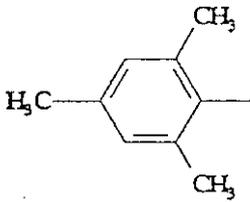
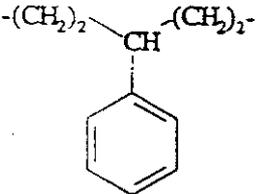
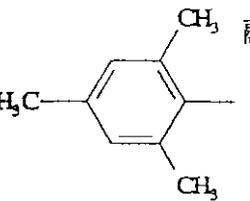
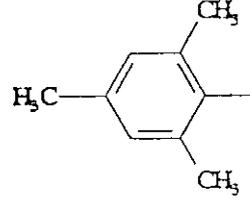
10

20

30

【 0 0 7 7 】

【 表 1 4 】

实施例番号	R ¹	R ²		物理的性質
42		-		融点 208°C
43		-		融点 235-238°C
44	-	-		融点 >220°C

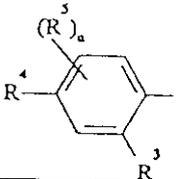
10

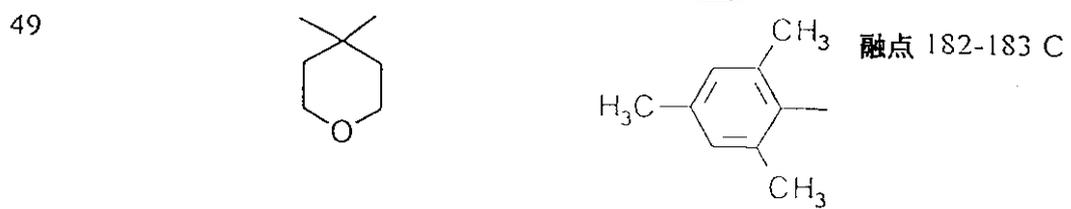
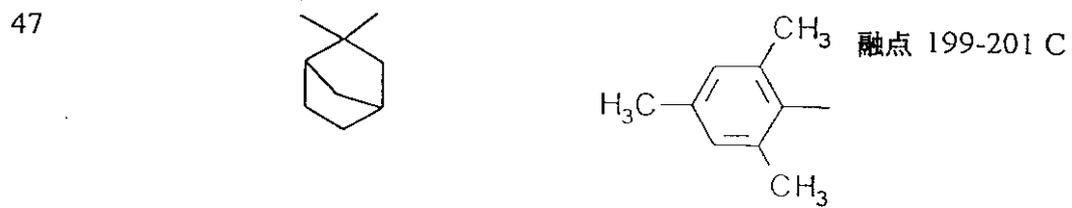
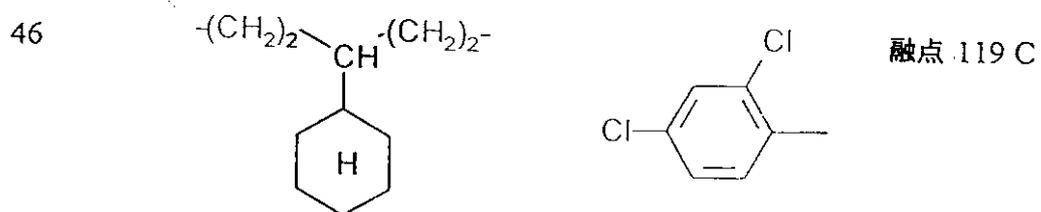
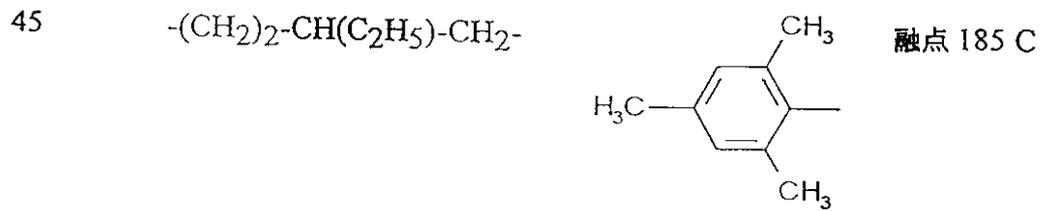
20

30

【 0 0 7 8 】

【 表 1 5 】

实施例番号	R ¹	R ²		物理的性質
-------	----------------	----------------	--	-------



【 0 0 7 9 】

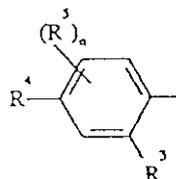
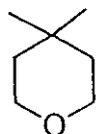
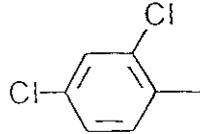
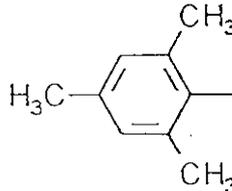
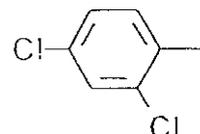
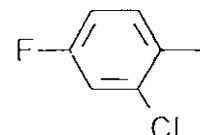
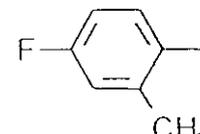
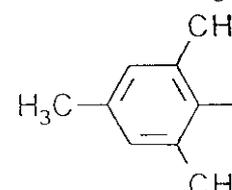
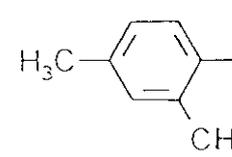
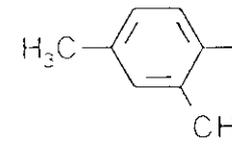
【 表 1 6 】

10

20

30

40

实施例番号	R ¹	R ²		物理的性質
50				融点 198-199 C
51	s-C ₄ H ₉	CH ₃		融点 158-163 C
52	s-C ₄ H ₉	CH ₃		融点 106-111 C
53	i-C ₃ H ₇	CH ₃		融点 109-111 C
54	i-C ₃ H ₇	CH ₃		融点 118-119 C
55	i-C ₃ H ₇ -CHCH ₃ -	CH ₃		融点 134-135 C
56		CH ₃		融点 112-113 C
57	s-Bu	CH ₃		融点 135-141 C

10

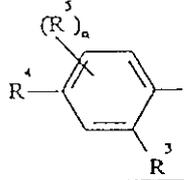
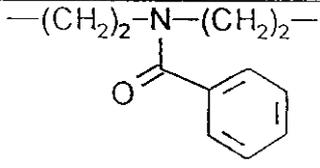
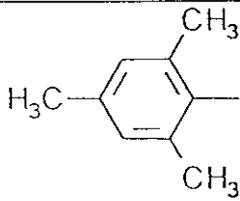
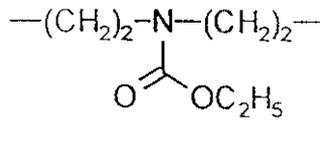
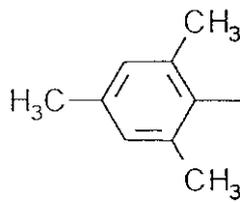
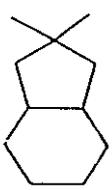
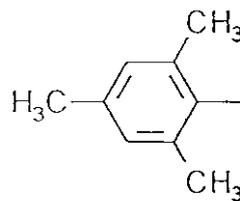
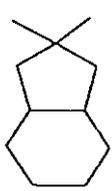
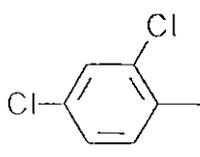
20

30

40

【 0 0 8 0 】

【 表 1 7 】

実施例番号	R ¹	R ²		物理的性質
58				融点 120 C
59				融点 161 C
60				融点 147 C
61				融点 125 C

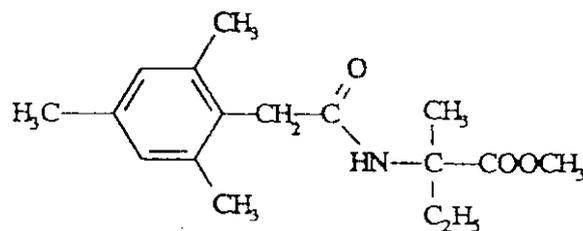
【 0 0 8 1 】

副生物類の製造 :

実施例 V - 1 :

【 0 0 8 2 】

【 化 2 2 】



【 0 0 8 3 】

260 ml のジクロロメタン中に溶解されている 66.8 g (0.59 モル) の 2 - (2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル) - N - (1 - シアノ - 2 - ブチル) - アセトアミドを、攪拌しながらそして氷で冷却しながら、127 g (1.293 モル) の濃硫酸に滴々添加すると、その間に反応混合物の温度は 30 - 40 に上昇し、そして添加が完了したら、反応混合物のジクロロメタン相が無色になるまで混合物を 30 - 40 においてさらに 2 時間にわたり攪拌した。次に、氷で冷却しながら、180 ml の無水メタノールをこれも滴々添加すると、その間に反応混合物は再び 40 に加熱された。続いて、混合物を 40 - 70 においてさらに 6 時間攪拌した。処理するために、反応混合物を攪拌しながら 1300 g の氷に加え、ジクロロメタンを用いて抽出を行い、一緒にした有機相を酸が

10

20

30

40

50

なくなるまで炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥を行い、そして溶媒を真空中で除去した。

【0084】

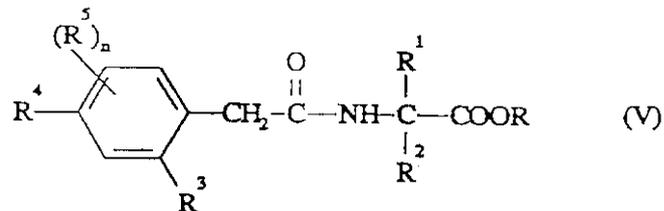
62.5g (理論値の83%)の107-109の融点を有する2-(2,4,6-トリメチルフェニル)-N-(1-メトキシ-カルボニル-2-ブチル)アセトアミドが得られた。

【0085】

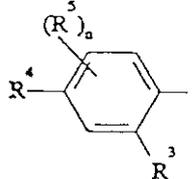
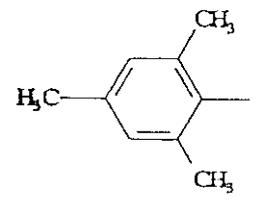
下記の一般式(V)のN-フェニルアセトアミノカルボン酸エステル類が対応する方法でそして製造に関する一般的指示に従い得られた。

【0086】

【表18】



10

実施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-2	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -		融点 139°C	

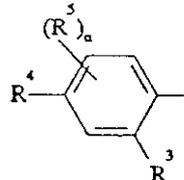
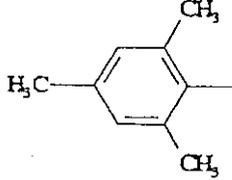
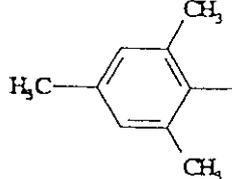
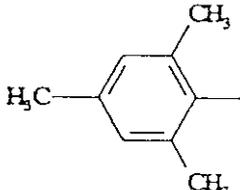
20

30

【0087】

【表19】

40

実施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃		融点 140°C
V-4	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -			融点 104-109°C
V-5	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -			融点 148°C

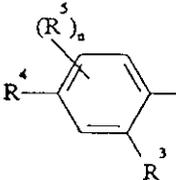
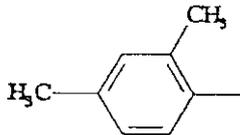
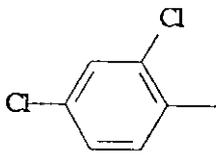
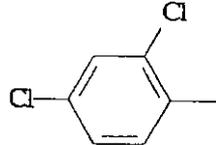
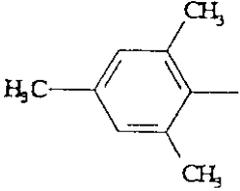
10

20

30

【 0 0 8 8 】

【 表 2 0 】

实施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-6	CH ₃	CH ₃	CH ₃		融点 122-123°C
V-7	CH ₃	CH ₃	CH ₃		融点 133-134°C
V-8	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -			融点 108-109°C
V-9	C ₂ H ₅	-CH ₂ -C ₆ H ₅	H		融点 133°C

10

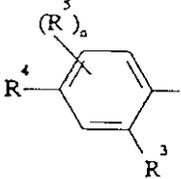
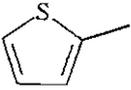
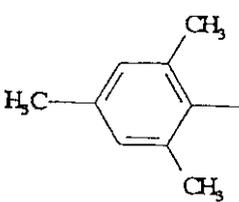
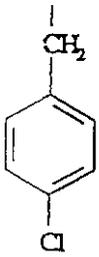
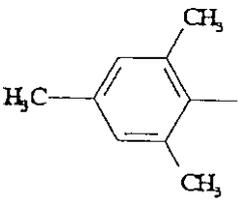
20

30

【 0 0 8 9 】

【 表 2 1 】

40

实施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-10	CH ₃		H		融点 146-148°C
V-11	C ₂ H ₅		H		融点 157-158°C

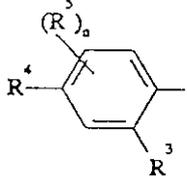
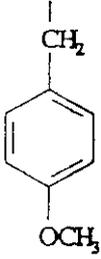
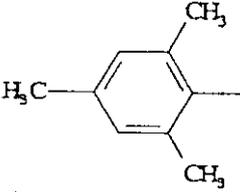
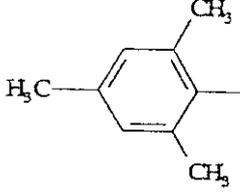
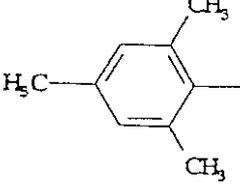
10

20

30

【 0 0 9 0 】

【 表 2 2 】

实施例番号 R	R ¹	R ²		物理的性質	
V-12	C ₂ H ₅		H		融点 118-120°C
V-13	CH ₃	i-C ₄ H ₉	CH ₃		融点 87-89°C
V-14	CH ₃	C ₆ H ₅	H		融点 155-156°C

【 0 0 9 1 】

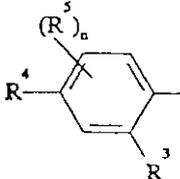
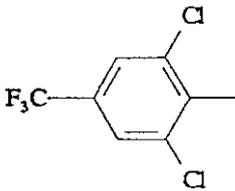
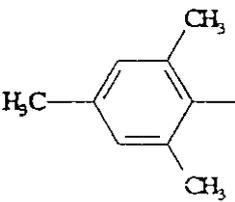
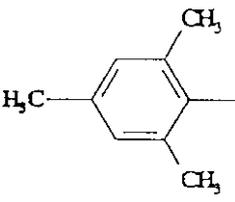
【 表 2 3 】

10

20

30

40

実施例番号 R	R ¹	R ²		物理的性質	
V-15	CH ₃	CH ₃	CH ₃		融点 163-166°C
V-16	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		融点 98-101°C
V-17	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	CH ₃		融点 110-112°C

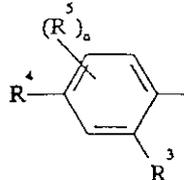
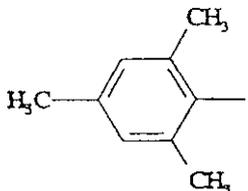
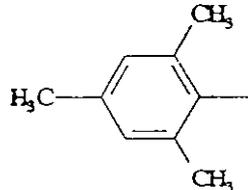
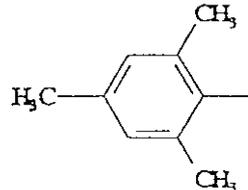
10

20

30

【 0 0 9 2 】

【 表 2 4 】

实施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-18	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	CH ₃		融点 72-74°C
V-19	CH ₃	CH ₃	H		融点 130-131°C
V-20	CH ₃	s-C ₄ H ₉	CH ₃		融点 88-89°C

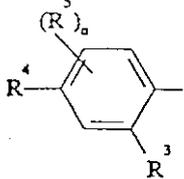
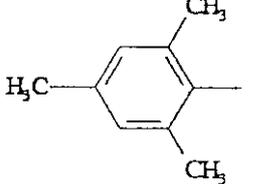
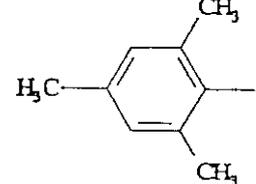
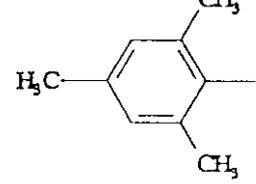
10

20

30

【 0 0 9 3 】

【 表 2 5 】

実施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-21	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	CH ₃		融点 87-88°C
V-22	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -			融点 149-151°C (トランス-異性体)
V-23	CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -			融点 123-124°C (トランス-異性体)

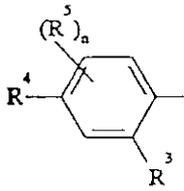
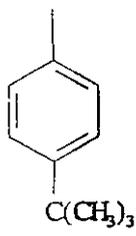
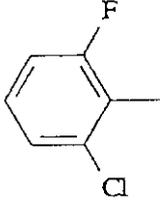
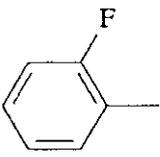
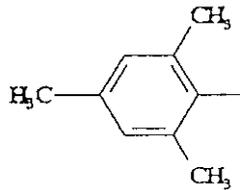
10

20

30

【 0 0 9 4 】

【 表 2 6 】

实施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-24	C ₂ H ₅		H		融点 111°C
V-25	CH ₃	CH ₃	CH ₃		融点 80°C
V-26	CH ₃	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-(\text{CH}_2)_2-$		融点 153-154°C

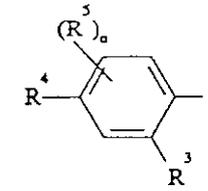
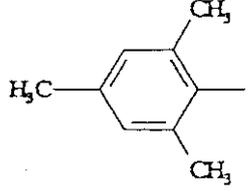
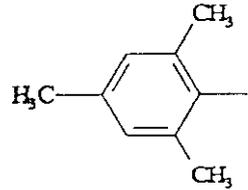
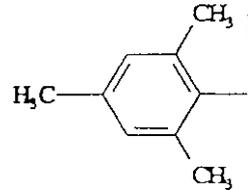
10

20

30

【 0 0 9 5 】

【 表 2 7 】

实施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-27	CH ₃	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -			融点 103-104°C
V-28	CH ₃	-(CH ₂) ₆ -			融点 107-108°C
V-29	CH ₃	-(CH ₂) ₇ -			融点 118-120°C

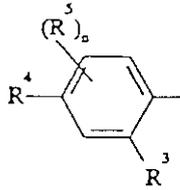
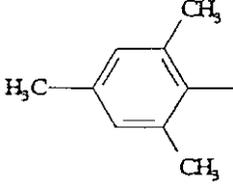
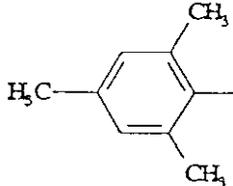
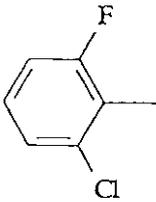
10

20

30

【 0 0 9 6 】

【 表 2 8 】

実施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-30	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃		
V-31	CH ₃	t-C ₄ H ₉	CH ₃		融点 100°C
V-32	CH ₃	CH ₃	CH ₃		融点 121°C

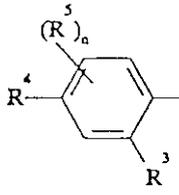
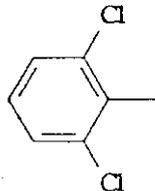
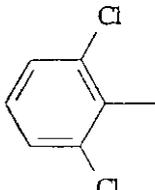
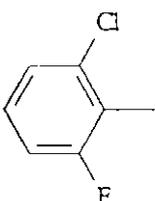
10

20

30

【 0 0 9 7 】

【 表 2 9 】

实施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-33	CH ₃	CH ₃	CH ₃		融点 145°C
V-34	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -			融点 167-168°C
V-35	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -			融点 164-165°C

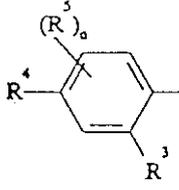
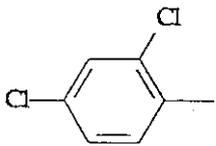
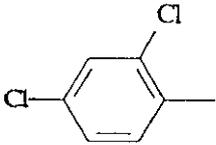
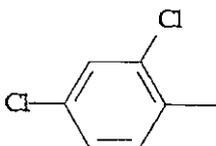
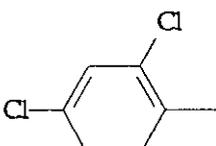
10

20

30

【 0 0 9 8 】

【 表 3 0 】

実施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-36	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃		融点 71-72°C
V-37	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃		融点 71-72°C
V-38	CH ₃	i-C ₄ H ₉	CH ₃		融点 90°C
V-39	CH ₃	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -			融点 156°C

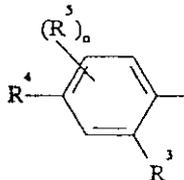
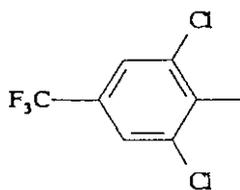
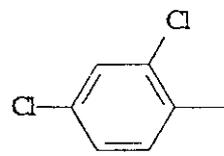
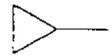
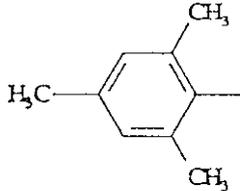
10

20

30

【 0 0 9 9 】

【 表 3 1 】

実施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-40	CH ₃		-(CH ₂) ₅ -		融点 159°C
V-41	CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₃		融点 96°C
V-42	CH ₃		CH ₃		融点 110°C

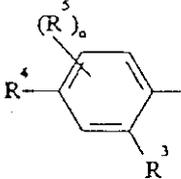
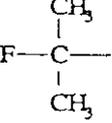
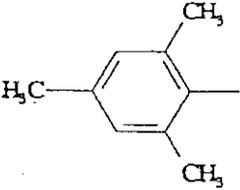
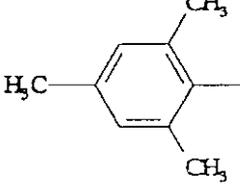
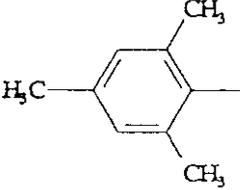
10

20

30

【 0 1 0 0 】

【 表 3 2 】

実施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-43	CH ₃		CH ₃		融点 87°C
V-44	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	CH ₃		融点 146°C (シス-異性体)
V-45	CH ₃	C ₂ H ₅ -S-CH ₂ -	CH ₃		融点 83-84°C

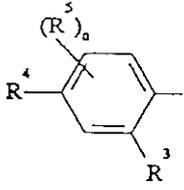
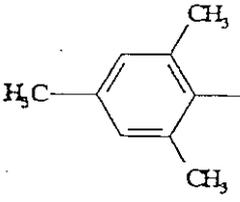
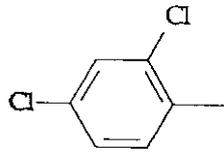
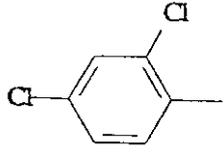
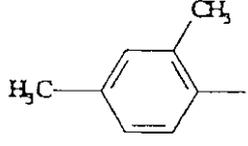
10

20

30

【 0 1 0 1 】

【 表 3 3 】

实施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-46	CH ₃	CF ₃	CH ₃		融点 111°C
V-47	CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -			融点 144°C
V-48	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -			融点 118°C
V-49	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -			融点 135°C

10

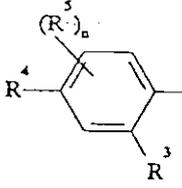
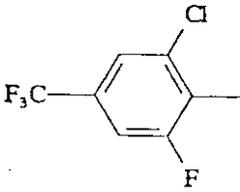
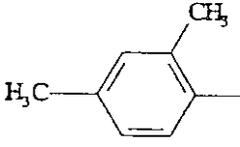
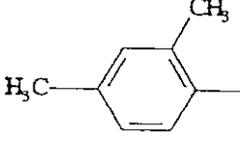
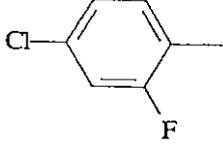
20

30

【 0 1 0 2 】

【 表 3 4 】

40

实施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-50	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -			融点 151-153°C
V-51	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃		融点 79-80°C
V-52	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -			融点 127-128°C
V-53	CH ₃	CH ₃	CH ₃		融点 118°C

10

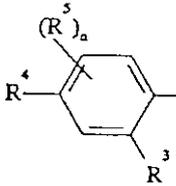
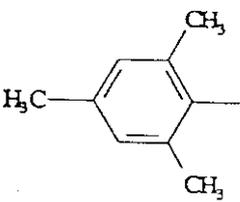
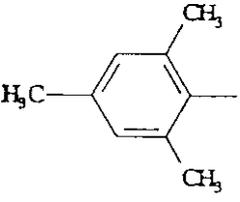
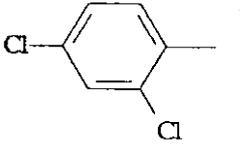
20

30

【 0 1 0 3 】

【 表 3 5 】

40

実施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-54	CH ₃	$-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_2-$			融点 137-139°C
V-55	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -			融点 181-182°C
V-56	CH ₃	-(CH ₂) ₆ -			融点 127-128°C

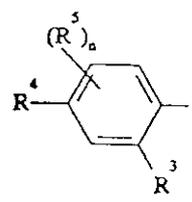
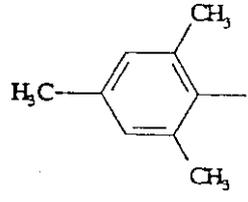
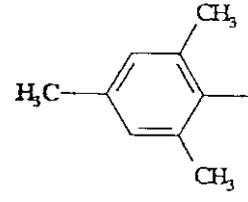
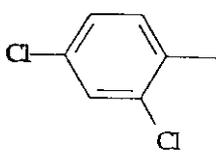
10

20

30

【 0 1 0 4 】

【 表 3 6 】

实施例番号 R	R ¹	R ²		物理的性質
V-57	CH ₃	-CH ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		融点 111-113°C
V-58	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -		融点 142°C
V-59	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CH(C ₂ H ₅)-(CH ₂) ₂ -		融点 103-105°C

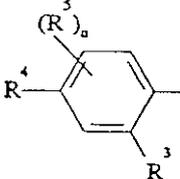
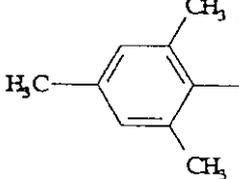
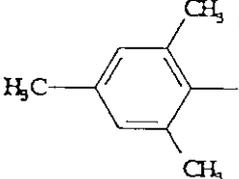
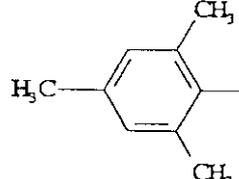
10

20

30

【 0 1 0 5 】

【 表 3 7 】

実施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-60	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CH(C ₂ H ₅)-(CH ₂) ₂ -			融点 144-145°C (シス-異性体)
V-61	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CH(C ₂ H ₅)-(CH ₂) ₂ -			融点 129-130°C (トランス-異性体)
V-62	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -			融点 158°C

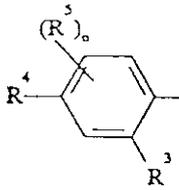
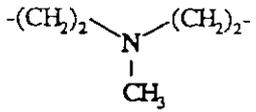
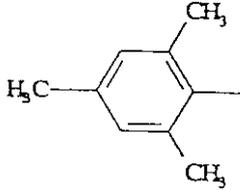
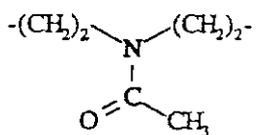
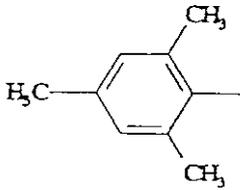
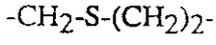
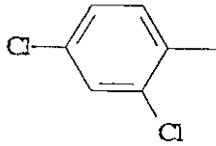
10

20

30

【 0 1 0 6 】

【 表 3 8 】

実施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-63	CH ₃				融点 128-130°C
V-64	CH ₃				融点 148-150°C
V-65	CH ₃				融点 133-135°C

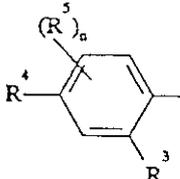
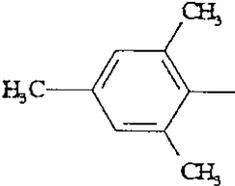
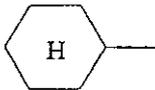
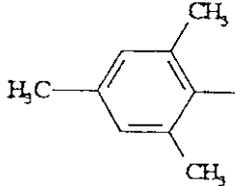
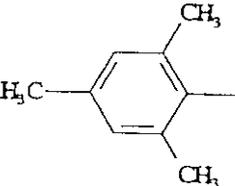
10

20

30

【 0 1 0 7 】

【 表 3 9 】

実施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
V-66	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -			融点 116-118°C
V-67	CH ₃		CH ₃		融点 129-130°C
V-68	CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -			融点 83-85°C

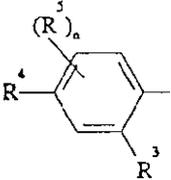
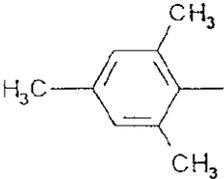
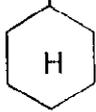
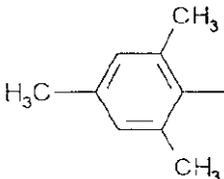
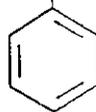
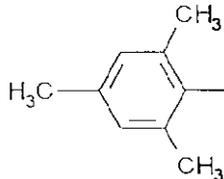
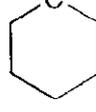
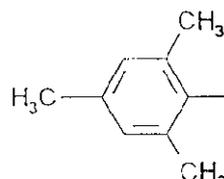
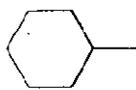
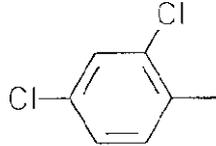
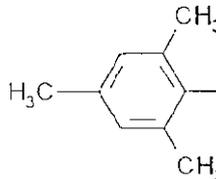
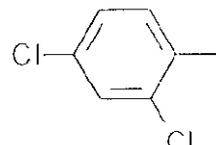
10

20

30

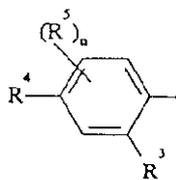
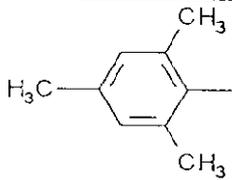
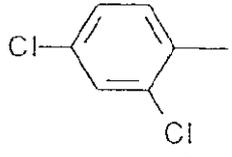
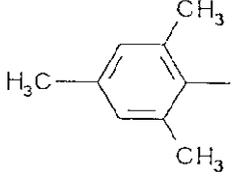
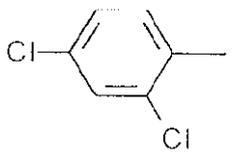
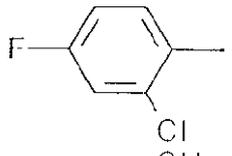
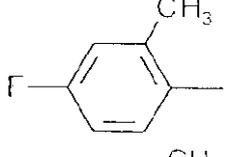
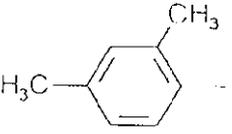
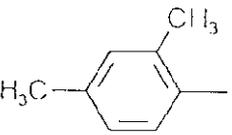
【 0 1 0 8 】

【 表 4 0 】

实施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質	
V-69	CH ₃	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -			融点 107-108 C	10
V-70	CH ₃	$-(CH_2)_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-$ 	-(CH ₂) ₂ -		融点 208-210 C	
V-71	CH ₃	$-(CH_2)_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-$ 	-(CH ₂) ₂ -		融点 207 C	20
V-72	CH ₃	$-(CH_2)_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-$ 	-(CH ₂) ₂ -		融点 153-154 C	30
V-73	CH ₃		CH ₃		融点 107-108 C	
V-74	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -			融点 153-154 C	
V-75	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -			融点 130-131 C	40

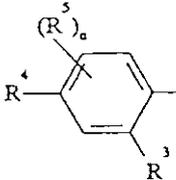
【 0 1 0 9 】

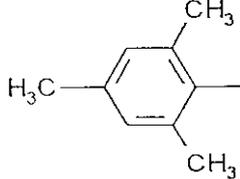
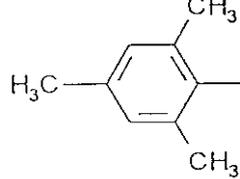
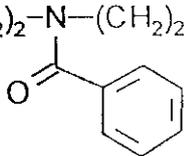
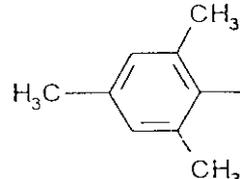
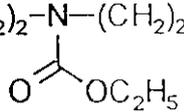
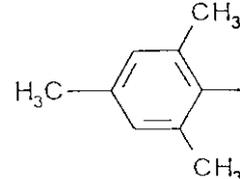
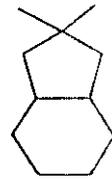
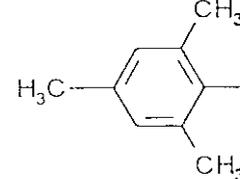
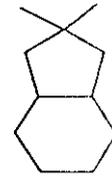
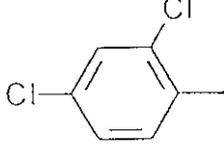
【 表 4 1 】

実施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質	
V-76	CH ₃				融点 129-131 C	10
V-77	CH ₃				融点 136-138 C	
V-78	CH ₃	s-C ₄ H ₉	CH ₃		融点 93-94 C	20
V-79	CH ₃	s-C ₄ H ₉	CH ₃		融点 74-75 C	
V-80	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃		融点 76-77 C	
V-81	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃		ガラス状	30
V-82	CH ₃		CH ₃		油	
V-83	CH ₃	s-C ₄ H ₉	CH ₃		油	40

【 0 1 1 0 】

【 表 4 2 】

实施例番号	R	R ¹	R ²		物理的性質
-------	---	----------------	----------------	--	-------

V-84	CH ₃	i-C ₃ H ₇ -CHCH ₃ -	CH ₃		接着性	10
V-85	CH ₃				融点 62-65 C	
V-86	CH ₃	$-(CH_2)_2-N-(CH_2)_2-$ 			接着性	20
V-87	CH ₃	$-(CH_2)_2-N-(CH_2)_2-$ 			融点 121 C	
V-88	CH ₃				融点 132 C	30
V-89	CH ₃				融点 141 C	

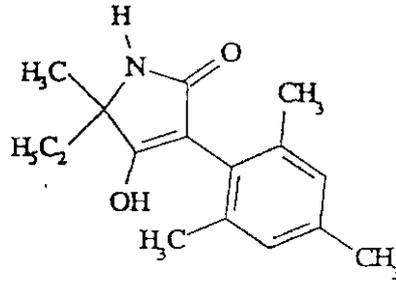
40

【0111】

实施例VI-I:

【0112】

【化23】



【 0 1 1 3 】

430 ml のトルエン中に溶解されている 62 g (0.213 モル) の 2 - (2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル) - N - (1 - メトキシカルボニル - 2 - ブチル) アセトアミドを還流温度において 220 ml の無水トルエン中の 12.77 g (0.426 モル) の水素化ナトリウムに滴々添加し、そして添加が完了したら、出発化合物がもはや薄層クロマトグラフィーにより検出できなくなるまで反応混合物を還流温度において沸騰させた。続いて、水素がもはや遊離されなくなるまで氷で冷却しながらエタノールを滴々添加した。処理するために、混合物を真空中で濃縮し、残渣を無水エタノール中に加え、0 - 20 において 4 N 塩酸を用いて酸性化し、そして分離した沈澱を吸引濾別し、そして乾燥した。この方法で得られた粗製生成物をクロロホルム / n - ヘキサン (1 : 2) から再結晶化することができた。

10

【 0 1 1 4 】

39.4 g (理論値の 72%) の 137 - 142 の融点を有する 5 - エチル - 5 - メチル - 3 - (2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル) - ピロリジン - 2 , 4 - ジオンが得られた。

20

【 0 1 1 5 】

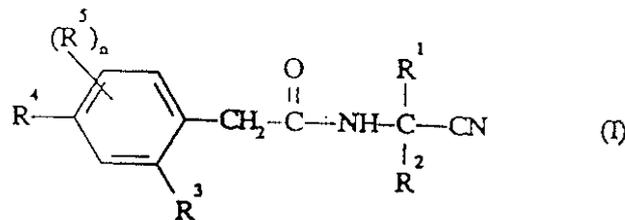
本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

【 0 1 1 6 】

1 . 一般式 (I)

【 0 1 1 7 】

【 化 2 4 】



(I)

30

【 0 1 1 8 】

[式中、

R¹ は水素を表すか、または各場合とも任意に置換されていてもよいアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリールもしくはヘテロシクリルを表し、そして R² は水素を表すか、または任意に置換されていてもよいアルキルを表すか、或いは R¹ および R² は、それらが結合している炭素原子と一緒に、各場合とも任意に置換されていてもよいシクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し、
R³ はハロゲン、アルキルまたはアルコキシを表し、
R⁴ は水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲノアルキルまたはアルコキシを表し、R⁵ は水素、アルキルまたはアルコキシを表し、そして n は数 0、1、2 または 3 を表す] の N - フェニルアセトアミノニトリル類。

40

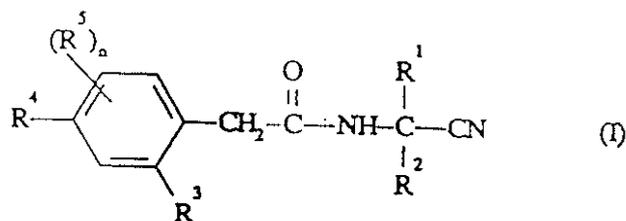
【 0 1 1 9 】

2 . 一般式 (I)

50

【 0 1 2 0 】

【 化 2 5 】



【 0 1 2 1 】

10

[式中、

R¹ は水素を表すか、または各場合とも任意に置換されていてもよいアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリアルもしくはヘテロシクリルを表し、そしてR² は水素を表すか、または任意に置換されていてもよいアルキルを表すか、或いはR¹ およびR² は、それらが結合している炭素原子と一緒に、各場合とも任意に置換されていてもよいシクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し、

R³ はハロゲン、アルキルまたはアルコキシを表し、

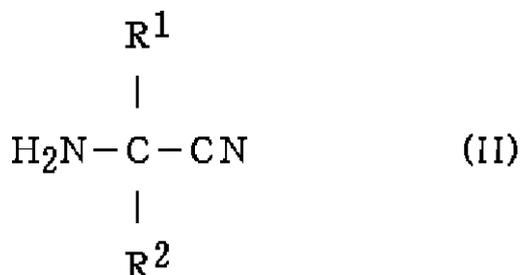
R⁴ は水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲノアルキルまたはアルコキシを表し、R⁵ は水素、アルキルまたはアルコキシを表し、そしてnは数0、1、2または3を表す]

のN-フェニルアセトアミノニトリル類の製造方法において、式(II)

20

【 0 1 2 2 】

【 化 2 6 】



30

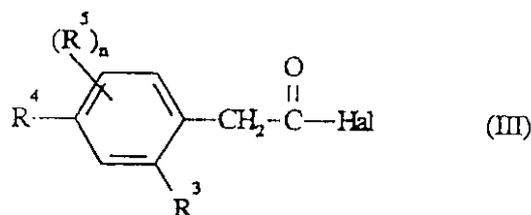
[式中、

R¹ およびR² は上記の意味を有する]

の -アミノニトリル類を、任意に希釈剤の存在下でそして任意に反応助剤の存在下で、式(III)

【 0 1 2 3 】

【 化 2 7 】



40

【 0 1 2 4 】

[式中、

R³、R⁴、R⁵ およびnは上記の意味を有しており、そしてHalはハロゲンを表す]のフェニルアセチルハライド類と反応させることを特徴とする方法。

【 0 1 2 5 】

3. 上記1の式(I)のN-フェニルアセトアミノニトリル類を最初に第一段階で、任意

50

に希釈剤の存在下でそして任意に反応助剤としての硫酸の存在下で、式 (IV)

【0126】

【化28】

R - OH (IV)

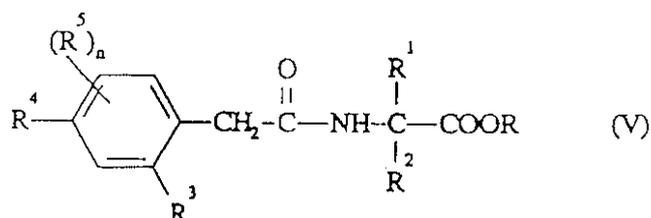
[式中、

Rはアルキルを表す]

のアルコール類と反応させ、そして次にこのようにして得られた式 (V)

【0127】

【化29】



10

【0128】

[式中、

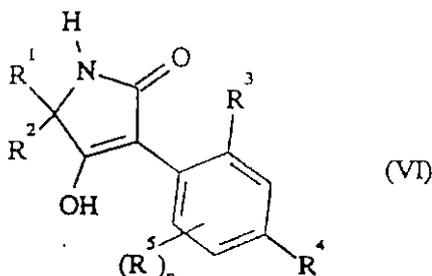
Rは上記の意味を有しており、そしてR¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびnは上記1の意味を有する]

20

のN-フェニル-アセトアミノカルボン酸エステル類を、次の第二段階で、任意に希釈剤の存在下でそして任意に反応助剤の存在下で、環化することによる、式 (VI)

【0129】

【化30】



30

【0130】

[式中、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびnは上記の意味を有する]

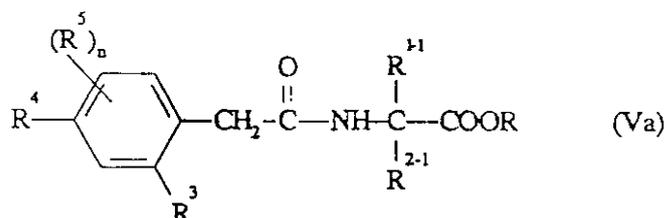
の3-アリアル-ピロリジン-2,4-ジオン類の製造用の中間生成物としての、上記1の式 (I) のN-フェニルアセトアミノニトリル類の使用。

【0131】

4. 式 (Va)

【0132】

【化31】



40

【0133】

[式中、

50

R はアルキルを表し、

R^{1-1} は水素を表すか、または各場合とも任意に置換されていてもよいアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリールもしくはヘテロシクリルを表し、そして R^{2-1} はハロゲノアルキルを表すか、或いは R^{1-1} および R^{2-1} は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、各場合とも置換されたシクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し、

R^3 はハロゲン、アルキルまたはアルコキシを表し、

R^4 は水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲノアルキルまたはアルコキシを表し、 R^5 は水素、アルキルまたはアルコキシを表し、そして n は数 0、1、2 または 3 を表す]

の N - フェニルアセトアミノカルボン酸エステル類。

10

【 0 1 3 4 】

5. R^1 が水素、各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 12 のアルキル、炭素数が 3 - 8 のアルケニル、炭素数が 1 - 8 でありそして 1 - 17 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 8 のアルコキシアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 8 のアルコキシアルコキシアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 8 のアルキルチオアルキル、炭素数が 3 - 8 のシクロアルキル、3 - 8 個の環員および 1 - 2 個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素および / もしくは硫黄 - を有する飽和ヘテロシクリルを表すか、または各場合ともアリール部分中の炭素数が 6 - 10 でありそして適宜直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル部分中の炭素数が 1 - 6 であるアリールアルキルもしくはアリール、または炭素数が 2 - 9 でありそして 1 - 4 個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素および / もしくは硫黄、を有するヘテロアリールを表し、ここでそれらは各場合とも任意にアリールもしくはヘテロアリール部分中で同一もしくは異なって 1 回以上置換されていてもよく、各場合とも適しているアリールまたはヘテロアリール置換基はハロゲン、ニトロ、各場合とも炭素数が 1 - 6 の各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルスルフィニルもしくはアルキルスルホニル、並びに各場合とも炭素数が 1 - 6 でありそして 1 - 13 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有する各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフィニルもしくはハロゲノアルキルスルホニルであり、そして R^2 が水素、各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 12 のアルキル、炭素数が 1 - 8 でありそして 1 - 17 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、または各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 8 のアルコキシアルキルを表すか、或いは

20

30

R^1 および R^2 が、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、各場合とも炭素数が 3 - 12 でありそして適宜 1 - 3 個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素および / もしくは硫黄、を有する飽和もしくは不飽和のシクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し、ここでそれらは各場合とも任意に同一もしくは異なって 1 回以上置換されていてもよく、各場合とも適している置換基はハロゲン、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 7 のアルカノイル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 3 - 8 のアルカンジイル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のジオキシアルキレン、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 でありそして 1 - 13 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有する直鎖もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルコキシ、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルキルチオ、炭素数が 3 - 8 のシクロアルキルまたは炭素数が 6 - 10 のアリールであり、

40

R^3 が弗素、塩素、臭素、ヨウ素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のアルコキシを表し、

R^4 が水素、弗素、塩素、臭素、ヨウ素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 でありそして 1 - 17 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1

50

- 8 のアルコキシを表し、

R^5 が弗素、塩素、臭素、ヨウ素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のアルコキシを表し、そして n が数 0、1、2 または 3 を表す、

上記 1 の式 (I) の N - フェニルアセトアミノニトリル類。

【 0 1 3 5 】

6 . R^1 が水素、各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 10 のアルキル、炭素数が 3 - 6 のアルケニル、炭素数が 1 - 6 でありそして 1 - 13 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 6 のアルコキシアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 6 のアルコキシアルコキシアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 6 のアルキルチオアルキル、炭素数が 3 - 7 のシクロアルキル、3 - 7 個の環員および 1 もしくは 2 個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素および / もしくは硫黄 - を有する飽和ヘテロシクリルを表すか、または各場合ともアリアル部分中の炭素数が 6 もしくは 10 でありそして適宜直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル部分中の炭素数が 1 - 4 であるアリアルアルキルもしくはアリアル、または炭素数が 2 - 9 でありそして 1 - 3 個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素および / もしくは硫黄、を有するヘテロアリアルを表し、ここでそれらは各場合とも任意にアリアルもしくはヘテロアリアル部分中で同一もしくは異なって 1 - 5 回置換されているとしてもよく、各場合とも適しているアリアルまたはヘテロアリアル置換基はハロゲン、ニトロ、各場合とも炭素数が 1 - 4 の各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルスルフィニルもしくはアルキルスルホニル、並びに各場合とも炭素数が 1 - 4 でありそして 1 - 9 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有する各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフィニルもしくはハロゲノアルキルスルホニルであり、そして R^2 が水素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 10 のアルキル、炭素数が 1 - 6 でありそして 1 - 13 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、または各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 6 のアルコキシアルキルを表すか、或いは R^1 および R^2 が、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、各場合とも炭素数が 3 - 8 でありそして適宜 1 もしくは 2 個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素および / もしくは硫黄、を有する飽和もしくは不飽和のシクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し、ここでそれらは各場合とも適宜同一もしくは異なって 1 - 4 回置換されているとしてもよく、各場合とも適している置換基は弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 のアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 5 のアルカノイル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 3 - 6 のアルカンジイル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のジオキシアルキレン、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 でありそして 1 - 9 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有する直鎖もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 のアルコキシ、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 のアルキルチオ、炭素数が 3 - 7 のシクロアルキル、またはフェニルであり、

R^3 が弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルコキシを表し、

R^4 が水素、弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 でありそして 1 - 13 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルコキシを表し、

R^5 が弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルコキシを表し、そして n が数 0、1 または 2 を表す、

上記 1 の式 (I) の化合物類。

【 0 1 3 6 】

10

20

30

40

50

7. R^1 が水素、各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 8 のアルキル、炭素数が 3 - 5 のアルケニル、炭素数が 1 - 4 でありそして 1 - 9 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 3 のアルコキシアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 3 のアルコキシアルコキシアルキル、各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 3 のアルキルチオアルキル、炭素数が 3 - 6 のシクロアルキル、3、5 もしくは 6 個の環員および 1 個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素もしくは硫黄 - を有する飽和ヘテロシクリルを表すか、または任意にアルキル部分中に 1 - 3 個の炭素原子を有するフェニルアルキルもしくはフェニル、またはヘテロアリール - 特にピリジル、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリルもしくはチアゾリル、を表し、ここでそれらは各場合とも任意にフェニル 10
もしくはヘテロアリール部分中で同一もしくは異なって 1 - 3 回置換されているとしてもよく、各場合とも適しているフェニルまたはヘテロアリール置換基は弗素、塩素、臭素、ニトロ、メチル、エチル、*n* - もしくは *i* - プロピル、*n* - 、*i* - 、*s* - もしくは *t* - ブチル、メトキシ、エトキシ、*n* - もしくは *i* - プロポキシ、*n* - 、*i* - 、*s* - もしくは *t* - ブトキシ、メチルチオ、エチルチオ、メチルスルフィニル、メチルスルホニル、トリフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、トリフルオロメチルスルフィニルもしくはトリフルオロメチル - スルホニル 10
であり、

R^2 が水素、各場合とも直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 6 のアルキル、炭素数が 1 - 4 でありそして 1 - 9 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル 20
、または各場合とも個々のアルキル部分中の炭素数が 1 - 4 のアルコキシアルキルを表すか、或いは R^1 および R^2 が、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、各場合とも炭素数が 3、5、6、7 もしくは 8 でありそして適宜 1 もしくは 2 個の同一もしくは異なるヘテロ原子 - 特に窒素、酸素および / もしくは硫黄、を有する飽和もしくは不飽和のシクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し、ここでそれらは任意に同一もしくは異なって 1 - 3 回置換されているとしてもよく、各場合とも適している置換基は弗素、塩素、臭素、直鎖 30
もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 のアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 のアルカノイル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 3 のジオキシアルキレン、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 もしくは 2 でありそして 1 - 5 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有する直鎖もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 もしくは 2 のアルコキシ、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 もしくは 2 のアルキルチオ、炭素数が 3、5 もしくは 6 のシクロアルキル、またはフェニルであり、 R^3 が弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 のアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 3 のアルコキシを表し、

R^4 が水素、弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 のアルキル、直鎖 30
もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 もしくは 2 でありそして 1 - 5 個の同一もしくは異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、または直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 3 のアルコキシを表し、

R^5 が弗素、塩素、臭素、直鎖もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 4 のアルキル、または直鎖 30
もしくは分枝鎖状の炭素数が 1 - 3 のアルコキシを表し、そして *n* が数 0 または 1 を表す、

上記 1 の式 (I) の化合物類。

フロントページの続き

審査官 穴吹 智子

- (56)参考文献 西独国特許出願公開第03704100(DE, A)
英国特許第01396941(GB, B)
特公昭49-011415(JP, B1)
特開平04-226957(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C07C255/29
C07C255/31
C07C255/44
C07C255/46
C07C253/30
C07C233/51
C07C323/59
C07D207/36
C07C211/66
C07D309/14
C07D317/22
C07D317/30
C07D333/24
C07D333/38
C07D335/02
CA(STN)
REGISTRY(STN)