(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2018-508520
(P2018-508520A)
(43)公表日　平成30年3月29日(2018.3.29)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C07D 261/04	(2006.01)	C07D 261/04	CSP	4C056

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 27 頁）

(21)出願番号　特願2017-546112 (P2017-546112)
(86)(22)出願日　平成28年2月29日 (2016.2.29)
(85)翻訳文提出日　平成29年9月27日 (2017.9.27)
(86)国際出願番号　PCT/EP2016/054192
(87)国際公開番号　WO2016/139164
(87)国際公開日　平成28年9月9日 (2016.9.9)
(31)優先権主張番号　15157803.6
(32)優先日　平成27年3月5日 (2015.3.5)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

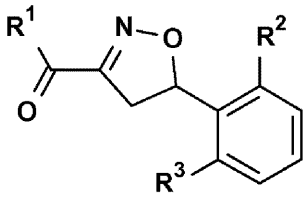
(71)出願人　507203353
バイエル・クロップサイエンス・アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ国、４０７８９・モンハイム・アム・ライン、アルフレート－ノベル－シユトラーセ・５０
(74)代理人　100114188
弁理士　小野　誠
(74)代理人　100119253
弁理士　金山　賢教
(74)代理人　100124855
弁理士　坪倉　道明
(74)代理人　100129713
弁理士　重森　一輝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】置換されたフェニルイソオキサゾリン誘導体の製造方法

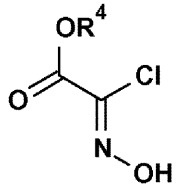
(57)【要約】
本発明は、置換されたフェニルイソオキサゾリン誘導体の製造方法に関する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（Ｉ）のフェニルイソオキサゾリン誘導体：
【化１】



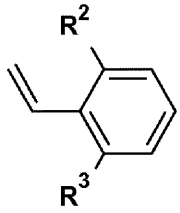
(I)

［式中、
R^1は、メチル、ブロモメチルまたはクロロメチルであり；
R^2はハロゲン、C_1－C_4－アルキル、C_1－C_4－アルコキシ、C_1－C_4－ハロアルキルであり、
R^3はC_1－C_4－アルキルスルホニルオキシ、C_1－C_4－ハロアルキルスルホニルオキシである。］の製造方法であって、
段階（ｉ）において、下記式（ＩＩ）のクロロオキシム：
【化２】



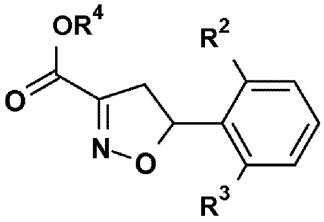
(II)

［式中、R^4はC_1－C_{12}－アルキルである。］を、下記式（ＩＩＩ）のスチレン：
【化３】



(III)

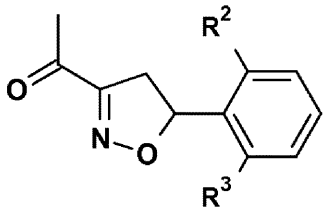
［式中、R^2およびR^3は上記で定義の通りである。］と、
無機塩基の存在下に有機非プロトン性溶媒中で反応させて、下記式（ＩＶ）の相当するフェニルイソオキサゾリン：
【化４】



(IV)

［式中、R^2、R^3およびR^4は上記で定義の通りである。］を得て、
次に、段階（ｉｉ）で、後者を有機金属試薬および有機塩基と、有機非プロトン性溶媒中で反応させて、下記式（Ｉａ）のケトン：

【化５】

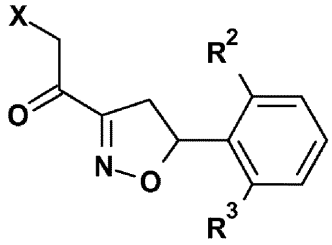


(Ia)

［式中、Ｒ^{2}およびＲ^{3}は上記で定義の通りである。］を得て、

次に、段階（ｉｉｉ）で、ハロゲン化剤の存在下に溶媒中、式（Ｉｂ）のハロケトン：

【化６】



(Ib)

［式中、

Ｒ^{2}およびＲ^{3}は上記で定義の通りであり、

Ｘは塩素または臭素である。］

を形成することを特徴とする方法。

【請求項２】

Ｒ^{1}がメチル、ブロモメチル、クロロメチルであり；

Ｒ^{2}が塩素または臭素であり；

Ｒ^{3}がメチルスルホニルオキシまたはエチルスルホニルオキシであり；

Ｒ^{4}がＣ$_{1}$－Ｃ$_{4}$－アルキルであり；

Ｘが塩素または臭素である、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

Ｒ^{1}がメチル、ブロモメチルであり；

Ｒ^{2}が塩素であり；

Ｒ^{3}がメチルスルホニルオキシであり；

Ｒ^{4}がメチル、エチルであり；

Ｘが臭素である、請求項１に記載の方法。

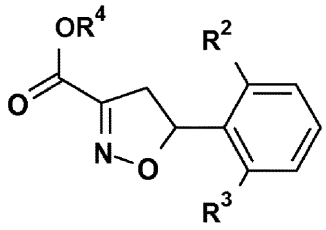
【請求項４】

段階（ｉｉ）において、トリエチルアミンを塩基として用い、メチルマグネシウムブロマイドまたはメチルマグネシウムクロライドを有機金属試薬として用いる、請求項１から３のいずれか１項に記載の方法。

【請求項５】

下記式（ＩＶ）の化合物。

【化７】



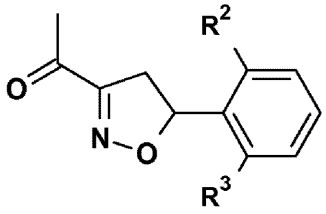
(IV)

［式中、
R^2はハロゲン、C_1－C_4－アルキル、C_1－C_4－アルコキシ、C_1－C_4－ハロアルキルであり；
R^3はC_1－C_4－アルキルスルホニルオキシ、C_1－C_4－ハロアルキルスルホニルオキシであり；
R^4はC_1－C_{12}－アルキルである。］

【請求項６】
R^2が塩素であり；
R^3がメチルスルホニルオキシであり；
R^4がメチル、エチルである、請求項５に記載の式（ＩＶ）の化合物。

【請求項７】
下記式（Ｉａ）の化合物。

【化８】



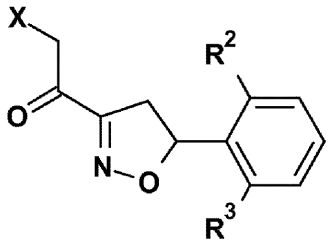
(Ia)

［式中、
R^2はハロゲン、C_1－C_4－アルキル、C_1－C_4－アルコキシ、C_1－C_4－ハロアルキルであり；
R^3はC_1－C_4－アルキルスルホニルオキシ、C_1－C_4－ハロアルキルスルホニルオキシである。］

【請求項８】
R^2が塩素であり、
R^3がメチルスルホニルオキシである、請求項７に記載の式（Ｉａ）の化合物。

【請求項９】
下記式（Ｉｂ）の化合物。

【化９】

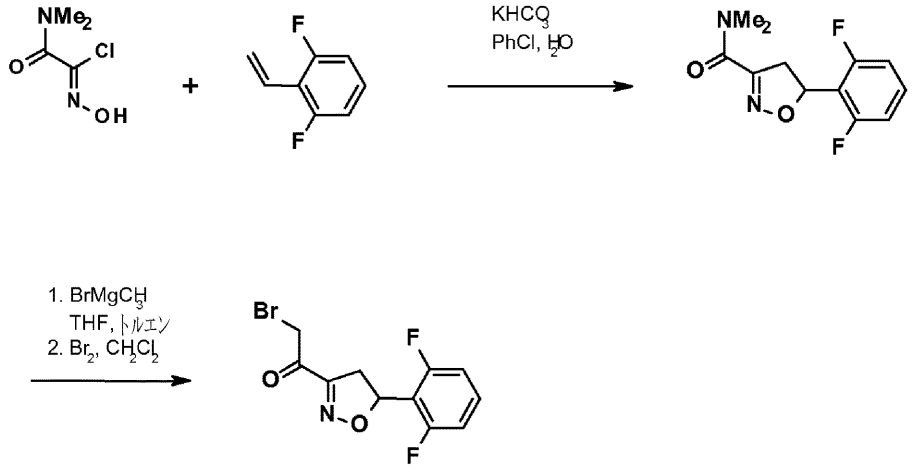


(Ib)

［式中、

R^2はハロゲン、C_1－C_4－アルキル、C_1－C_4－アルコキシ、C_1－C_4－ハロアルキルであり；
R^3はC_1－C_4－アルキルスルホニルオキシ、C_1－C_4－ハロアルキルスルホニルオキシであり；
Ｘは塩素または臭素である。］
【請求項１０】
R^2が塩素であり；
R^3がメチルスルホニルオキシであり；
Ｘが臭素である、請求項９に記載の式（Ｉｂ）の化合物。
【請求項１１】
殺菌有功成分の製造のための、請求項７および８のいずれかに記載の式（Ｉａ）の化合物の使用。
【請求項１２】
殺菌有功成分の製造のための、請求項９および１０のいずれかに記載の式（Ｉｂ）の化合物の使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、置換されたフェニルイソオキサゾリン誘導体の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
置換されたフェニルイソオキサゾリン誘導体は、農薬有功成分の製造において有用な中間体である（例えば、ＷＯ２００８／０１３９２５、ＷＯ２００９／０９４４０７、ＷＯ２０１０／１２３７９１参照）。
【０００３】
そのような置換されたフェニルイソオキサゾリン誘導体の公知の製造方法が各種ある。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】ＷＯ２００８／０１３９２５
【特許文献２】ＷＯ２００９／０９４４０７
【特許文献３】ＷＯ２０１０／１２３７９１
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
ＷＯ２０１１／０８５１７０には、例えば、クロロオキシムとスチレンとでの［３＋２］環状付加ならびに下流のグリニャル付加およびハロゲン化によるこれらフェニルイソオキサゾリン誘導体の製造方法が記載されている（図式１）。
【０００６】
図式１：

【化１】



【０００７】

この方法の欠点は、グリニャル試薬と直接反応できるさらなる官能基の使用が不可能であるという点である。

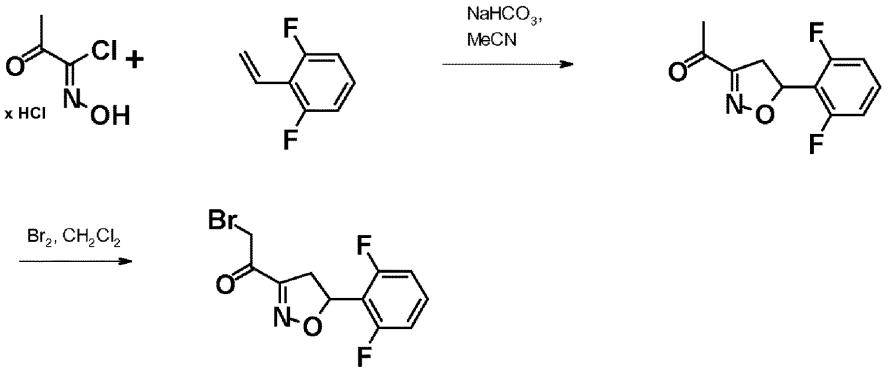
【０００８】

ＷＯ２０１１／０８５１７０には、例えば、クロロオキシムとスチレンとでの［３＋２］環状付加および下流のハロゲン化によるこれらのフェニルイソオキサゾリン誘導体の製造方法が記載されている（図式２）。

【０００９】

図式２：

【化２】



【００１０】

この方法の欠点は、示されているクロロオキシムの製造が技術的に複雑であるという点である。

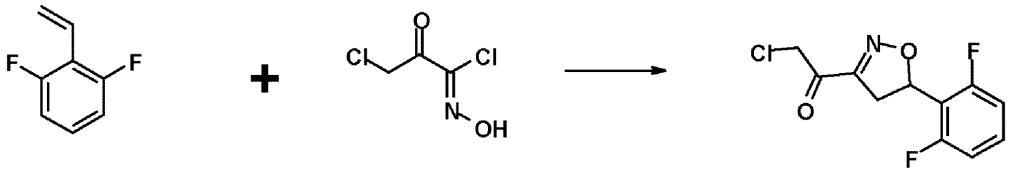
【００１１】

ＷＯ２０１１／０７２２０７には、必要なハロケトンを含むクロロオキシムとスチレンから進行する［３＋２］環状付加が記載されている（図式３）。

【００１２】

図式３：

【化３】



【００１３】

この方法の欠点は、示したクロロオキシムの製造が技術的に難しいこと、および大過剰

が必要であることである。

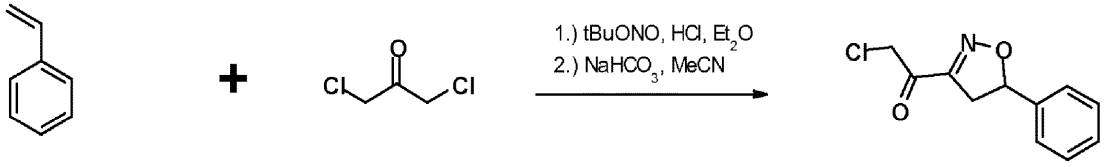
【００１４】

ＷＯ２００８／０１３９２５には、ジクロロアセトンの亜硝酸ｔｅｒｔ－ブチルとの反応およびそれに続くスチレンとの［３＋２］環状付加が記載されている（図式４）。

【００１５】

図式４：

【化４】



【００１６】

この方法の欠点は、ジクロロアセトンが工業的な量では入手できず、亜硝酸ｔｅｒｔ－ブチルとの反応が安全上の理由から困難なものとなるという点である。

【００１７】

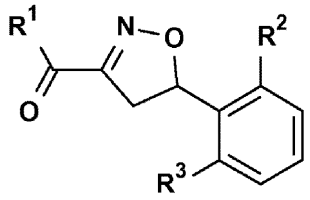
新規な農薬有功成分の合成のための構成単位としての置換されたフェニルイソオキサゾリン誘導体の重要性のゆえに、取り扱われるべき問題は、工業的規模で安価に用いることができる方法を見出すことである。標的化合物が好ましくは、さらなる複雑であろう精製を行う必要がないような形で、高収率および高純度で特定のフェニルイソオキサゾリン誘導体を得ることも望ましい。

【課題を解決するための手段】

【００１８】

この問題は、下記式（Ｉ）の置換されたフェニルイソオキサゾリン誘導体：

【化５】



(I)

【００１９】

［式中、

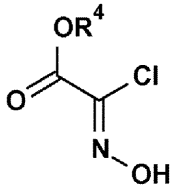
R^1は、メチル、ブロモメチルまたはクロロメチルであり；

R^2はハロゲン、C_1－C_4－アルキル、C_1－C_4－アルコキシ、C_1－C_4－ハロアルキルであり、

R^3はC_1－C_4－アルキルスルホニルオキシ、C_1－C_4－ハロアルキルスルホニルオキシである。］の製造方法であって、

段階（ｉ）において、下記式（ＩＩ）のクロロオキシム：

【化６】

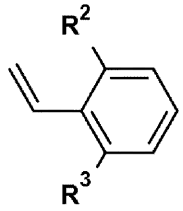


(II)

【００２０】

［式中、R^4はC_1－C_{12}－アルキルである。］を、下記式（ＩＩＩ）のスチレン：

【化７】



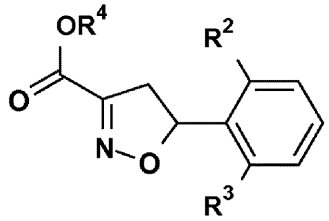
(III)

【００２１】

［式中、R^2およびR^3は上記で定義の通りである。］と、

無機塩基の存在下に有機非プロトン性溶媒中で反応させて、下記式（ＩＶ）の相当するフェニルイソオキサゾリン：

【化８】



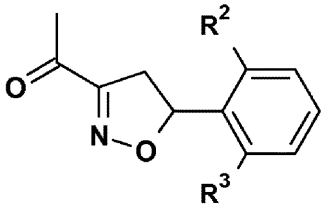
(IV)

【００２２】

［式中、R^2、R^3およびR^4は上記で定義の通りである。］を得て、

次に、段階（ｉｉ）で、後者を有機金属試薬および有機塩基と、有機非プロトン性溶媒中で反応させて、下記式（Ｉａ）のケトン：

【化９】



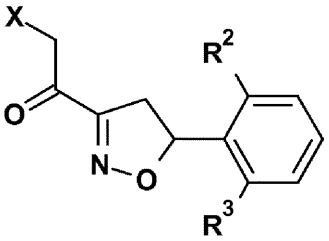
(Ia)

【００２３】

［式中、R^2およびR^3は上記で定義の通りである。］を得て、

次に、段階（ｉｉｉ）で、ハロゲン化剤の存在下に溶媒中、式（Ｉｂ）のハロケトン：

【化１０】



(Ib)

【００２４】

［式中、

R^2およびR^3は上記で定義の通りであり、

Ｘは塩素または臭素である。］

を形成することを特徴とする方法によって解決された。

【００２５】

好ましいものは、式（Ｉ）、（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）および（ＩＶ）の基の定義が次の通りである、すなわち

R^1がメチル、ブロモメチル、クロロメチルであり；

R^2が塩素または臭素であり；

R^3がメチルスルホニルオキシまたはエチルスルホニルオキシであり；

R^4がC_1－C_4－アルキルであり；

Ｘが塩素または臭素である、本発明による方法である。

【００２６】

特に好ましいものは、式（Ｉ）、（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）および（ＩＶ）の基の定義が次の通りである、すなわち

R^1がメチル、ブロモメチルであり；

R^2が塩素であり；

R^3がメチルスルホニルオキシであり；

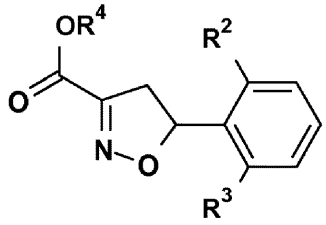
R^4がメチル、エチルであり；

Ｘが臭素である、本発明による方法である。

【００２７】

本発明のさらなる態様は、下記式（ＩＶ）の化合物である。

【化１１】



(IV)

【００２８】

式中、

R^2はハロゲン、C_1－C_4－アルキル、C_1－C_4－アルコキシ、C_1－C_4－ハロアルキルであり；

R^3はC_1－C_4－アルキルスルホニルオキシ、C_1－C_4－ハロアルキルスルホニルオキシであり；

R^4はC_1－C_{12}－アルキルである。

【００２９】

好ましいものは、

R^2が塩素または臭素であり；

R^3がメチルスルホニルオキシまたはエチルスルホニルオキシであり；

R^4がC_1－C_4－アルキルである式（ＩＶ）の化合物である。

【００３０】

特に好ましいものは、

R^2が塩素であり；

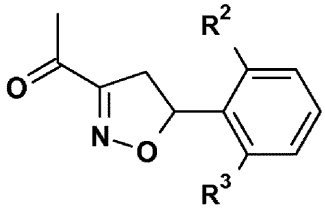
R^3がメチルスルホニルオキシであり；

R^4がメチル、エチルである式（ＩＶ）の化合物である。

【００３１】

本発明の別の態様は、下記式（Ｉａ）の化合物である。

【化１２】



(Ia)

【００３２】

式中、

R^2はハロゲン、C_1－C_4－アルキル、C_1－C_4－アルコキシ、C_1－C_4－ハロアルキルであり；

R^3はC_1－C_4－アルキルスルホニルオキシ、C_1－C_4－ハロアルキルスルホニルオキシである。

【００３３】

好ましいものは、

R^2が塩素または臭素であり；

R^3がメチルスルホニルオキシまたはエチルスルホニルオキシである式（Ｉａ）の化合物である。

【００３４】

特に好ましいものは、

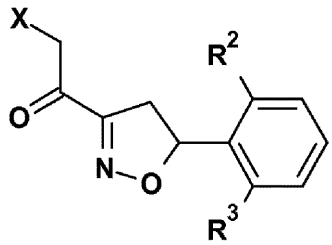
R^2が塩素であり；

R^3がメチルスルホニルオキシである式（Ｉａ）の化合物である。

【００３５】

本発明のさらなる態様は、下記式（Ｉｂ）の化合物である。

【化１３】



(Ib)

【００３６】

式中、

R^2はハロゲン、C_1－C_4－アルキル、C_1－C_4－アルコキシ、C_1－C_4－ハロアルキルであり；

R^3はC_1－C_4－アルキルスルホニルオキシ、C_1－C_4－ハロアルキルスルホニルオキシであり；

Ｘは塩素または臭素である。

【００３７】

好ましいものは、

R^2が塩素または臭素であり；

R^3がメチルスルホニルオキシまたはエチルスルホニルオキシであり；

Ｘが塩素または臭素である式（Ｉｂ）の化合物である。

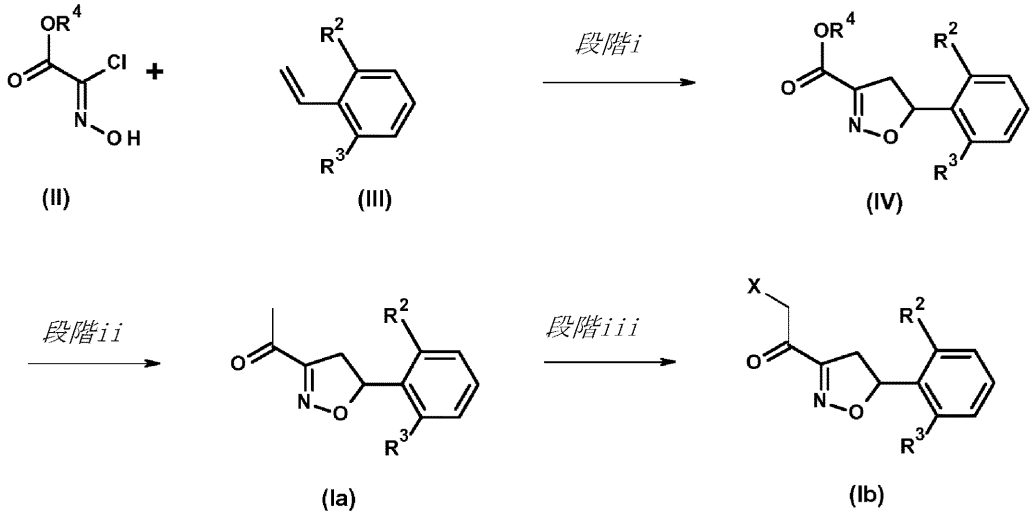
【００３８】

特に好ましいものは、

R^2が塩素であり；

R^3がメチルスルホニルオキシであり；
Ｘが臭素である式（Ｉｂ）の化合物である。
【発明を実施するための形態】
【００３９】
一般的定義
上記式で提供の記号の定義において、下記の置換基を代表的するものである総称を用いた。
【００４０】
ハロゲン：フッ素、塩素、臭素およびヨウ素；
アルキル：１から１２個の炭素原子を有する飽和の直鎖もしくは分岐のヒドロカルビル基、例えば（限定されるものではないが）C_1－C_6－アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、１－メチルエチル、ブチル、１－メチルプロピル、２－メチルプロピル、１，１－ジメチルエチル、ペンチル、１－メチルブチル、２－メチルブチル、３－メチルブチル、２，２－ジメチルプロピル、１－エチルプロピル、ヘキシル、１，１－ジメチルプロピル、１，２－ジメチルプロピル、１－メチルペンチル、２－メチルペンチル、３－メチルペンチル、４－メチルペンチル、１，１－ジメチルブチル、１，２－ジメチルブチル、１，３－ジメチルブチル、２，２－ジメチルブチル、２，３－ジメチルブチル、３，３－ジメチルブチル、１－エチルブチル、２－エチルブチル、１，１，２－トリメチルプロピル、１，２，２－トリメチルプロピル、１－エチル－１－メチルプロピルおよび１－エチル－２－メチルプロピル；
アルキルスルホニル：１から４個の炭素原子を有する飽和の直鎖もしくは分岐のアルキルスルホニル基、例えば（限定されるものではないが）C_1－C_6－アルキルスルホニル、例えばメチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、１－メチルエチルスルホニル、ブチルスルホニル、１－メチルプロピルスルホニル、２－メチルプロピルスルホニル、１，１－ジメチルエチルスルホニル；
ハロアルキル：基における水素原子の一部または全てが上記で記載のハロゲン原子によって置き換わっていても良い１から４個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基（上記で記載）、例えばクロロメチル、ブロモメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロフルオロメチル、ジクロロフルオロメチル、クロロジフルオロメチル、１－クロロエチル、１－ブロモエチル、１－フルオロエチル、２－フルオロエチル、２，２－ジフルオロエチル、２，２，２－トリフルオロエチル、２－クロロ－２－フルオロエチル、２－クロロ－２，２－ジフルオロエチル、２，２－ジクロロ－２－フルオロエチル、２，２，２－トリクロロエチル、ペンタフルオロエチルおよび１，１，１－トリフルオロプロパ－２－イル；
アルコキシ：１から４個の炭素原子を有する飽和の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基、例えば（限定されるものではないが）メトキシ、エトキシ、プロポキシ、１－メチルエトキシ、ブトキシ、１－メチルプロポキシ、２－メチルプロポキシ、１，１－ジメチルエトキシ。この定義は、他の箇所で定義されていない限り、複合置換基、例えばハロアルコキシ、アルキニルアルコキシなどの一部としてのアルコキシにも適用される。
【００４１】
方法の説明
本発明による反応を図式５に示している。
【００４２】
図式５：

【化１４】



【００４３】

本発明による方法によって、良好な収率および高純度で所望の一般式（Ｉ）のフェニルイソオキサゾリン誘導体が得られる。

【００４４】

本発明による方法は、原料を工業的規模で製造可能であり、その方法が驚くべきことに、塩基不安定なアルキルスルホニルオキシおよびハロアルキルスルホニルオキシ基と適合性であるという点で、上記の方法に勝る利点を有する。

【００４５】

従って本願は、下記の段階を含む、一般式（ＩＩ）の特定のフェニルイソオキサゾリン誘導体の製造方法に関するものである。

【００４６】

段階（ｉ）：

有機塩基および有機非プロトン性溶媒の存在下に式（ＩＩ）のクロロオキシムを式（ＩＩ）のスチレンと反応させることによる、相当する式（ＩＶ）のイソオキサゾリンの取得

本発明による方法に有用な溶媒は基本的に、その反応条件下で不活性である有機非プロトン性溶媒または溶媒混合物であり、例えばケトン類、例えばアセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトンおよび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およびブチロニトリル；エーテル類、例えばジメトキシエタン（ＤＭＥ）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、２－メチル－ＴＨＦおよび１，４－ジオキサン；炭化水素類およびハロゲン化炭化水素類、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、オルト－キシレン、メタ－キシレン、パラ－キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、オルト－ジクロロベンゼンまたはニトロベンゼン；エステル類、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ｓｅｃ－ブチル、酢酸ヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸２－エチルヘキシルである。好ましくは、その溶媒は、エステル類：酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ｓｅｃ－ブチル、酢酸ヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸２－エチルヘキシルまたはこれらの溶媒の混合物またはニトリル類：アセトニトリル、ブチロニトリルの群から選択される。より好ましくは、酢酸エチルおよび酢酸イソブチルを用いる。

【００４７】

好適な無機塩基には、炭酸塩（例えば炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムおよび炭酸カルシウム）、リン酸塩（例えばリン酸カリウム、リン酸ナトリウムおよびリン酸リチウム）および水酸化物（例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウムおよび水酸化リチウム）などがある。好ましくは、Na_2CO_3および$NaHCO$

$_3$を用いる。

【００４８】

本発明による方法での温度は、広い範囲内で変動可能である。一般的運転温度は、－１０℃から６０℃、好ましくは５℃から５０℃である。より好ましくは、その反応は１０℃から４０℃の範囲内の温度で行う。

【００４９】

本発明による方法は代表的には、標準圧で行う。その反応は減圧下にまたは高圧下で行うこともできる。

【００５０】

式（ＩＩ）の化合物の式（ＩＩＩ）の化合物に対するモル比および無機塩基に対するモル比は、広い範囲で変動し得る。それらはいかなる制限も受けない。

【００５１】

段階（ｉ）において、式（ＩＩ）の化合物の式（ＩＩＩ）の化合物に対するモル比が０．９から３．０の範囲、好ましくは１．０から２．０の範囲である場合が有利である。より好ましくは、そのモル比は、約１．０から１．５の範囲である。式（ＩＩ）の化合物の無機塩基に対するモル比が０．１から１．０の範囲、より好ましくは０．２から１．０の範囲であることが好ましい。より好ましくは、そのモル比は０．２５から１．０の範囲である。

【００５２】

式（ＩＩ）のクロロオキシム類は文献から公知であり、一部は工業的な量で入手可能である（例えば、Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ Ｌｅｔｔｅｒｓ ２０１１，Ｖｏｌｕｍｅ ５２，Ｉｓｓｕｅ ４３，５６５６－５６５８参照）。

【００５３】

式（ＩＩＩ）のスチレン類は、一般的合成方法によって製造することができ、例えば、Ｏｒｇａｎｉｃ Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ １９２８，８，８４；Ｏｒｇａｎｉｃ Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ １９４８，２８，３１；Ｏｒｇａｎｉｃ Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ １９５３，３３，６２；Ｏｒｇａｎｉｃ Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ １９６６，４６，８９；Ｏｒｇａｎｉｃ Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ ２００６，８３，４５を参照する。

【００５４】

その反応時間は短く、０．５から５時間の範囲である。反応時間がそれより長いことも可能であるが、それは経済的には無駄である。

【００５５】

段階（ｉｉ）：

有機非プロトン性溶媒中での式（ＩＶ）のフェニルイソオキサゾリンの有機金属試薬および有機塩基との反応による、式（Ｉａ）のケトン取得

本発明による方法に有用な溶媒には基本的に、反応条件下で不活性である有機非プロトン性溶媒または溶媒混合物などがあり、例えばエーテル類、例えばジメトキシエタン（ＤＭＥ）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、２－メチル－ＴＨＦおよび１，４－ジオキサン；炭化水素類およびハロゲン化炭化水素類、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、オルト－キシレン、メタ－キシレン、パラ－キシレン、メシチレン、クロロベンゼンまたはオルト－ジクロロベンゼンである。好ましくは、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）または２－メチル－ＴＨＦを用いる。

【００５６】

本発明による方法に有用な有機塩基の例には、次のもの：トリエチルアミン、ジエチル－イソ－プロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、ピリジン、ピコリン、ルチジンおよびコリジンなどがある。好ましくは、トリエチルアミンを使用する。

【００５７】

本発明による方法に有用な有機金属試薬には、メチルリチウム、メチルマグネシウムヨージド、メチルマグネシウムブロミドおよびメチルマグネシウムクロライドなどがある。好ましくは、メチルマグネシウムブロマイドおよびメチルマグネシウムクロライドを使用

する。

【００５８】

本発明による方法における温度は、広い範囲内で変動し得る。一般的な運転温度は－１０℃から２０℃である。好ましくは、その反応は、－５℃から２０℃の範囲の温度で行う。

【００５９】

本発明による方法は代表的には、標準圧で行う。その反応を減圧下にまた高圧下に行うこともできる。

【００６０】

本発明による方法の段階（ｉｉ）において、式（ＩＶ）の化合物の有機金属試薬に対するモル比および有機塩基に対するモル比は、広い範囲で変動し得る。それはいかなる制限も受けない。

【００６１】

段階（ｉｉ）において、有機金属試薬の式（ＩＶ）の化合物に対するモル比が１．０から３．０の範囲、より好ましくは１．２から２．５の範囲である場合が好ましい。最も好ましくは、そのモル比は１．５から２．３の範囲である。さらに、有機金属試薬の有機塩基に対する比が０．８から１．５の範囲、より好ましくは０．９から１．１の範囲である場合が好ましい。

【００６２】

反応時間は短く、約０．５から約５時間の範囲である。反応時間がそれより長いことも可能であるが、それは経済的には無駄である。

【００６３】

有機塩基とともにグリニャル試薬を用いるエステルのケトンへの変換は、文献から公知である（例えば、Ｂａｒａｌｄｉ，Ｐｉｅｒ Ｇｉｏｖａｎｉ ｅｔ ａｌ Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ １９８７，４３（１），２３５－４２を参照する）。

【００６４】

段階（ｉｉｉ）：

溶媒中での式（Ｉａ）の化合物のハロゲン化剤との反応によるハロケトン（Ｉｂ）の取得

本発明による方法に有用なハロゲン化剤には、塩素および臭素などがあり、好ましくは臭素である。

【００６５】

本発明による方法に有用な溶媒には、次の溶媒または溶媒混合物：ニトリル類、例えばアセトニトリルおよびブチロニトリル；エーテル類、例えばジメトキシエタン（ＤＭＥ）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、２－メチル－ＴＨＦおよび１，４－ジオキサン；炭化水素類およびハロゲン化炭化水素類、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、オルト－キシレン、メタ－キシレン、パラ－キシレン、メシチレン、ジクロロメタン、クロロベンゼン、オルト－ジクロロベンゼンまたはニトロベンゼン；エステル類、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ｓｅｃ－ブチル、酢酸ヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸２－エチルヘキシル、有機酸（例えば酢酸）などがある。好ましくは、ジクロロメタン、酢酸またはジオキサンを用い、より好ましくはジオキサンまたは酢酸を用いる。

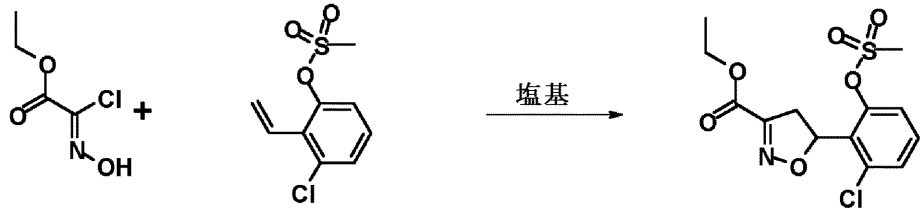
【００６６】

本発明による方法における温度は、広い範囲内で変動可能である。一般的運転温度は、０℃から１２０℃、好ましくは２０℃から１００℃、より好ましくは２０℃から４０℃である。

【００６７】

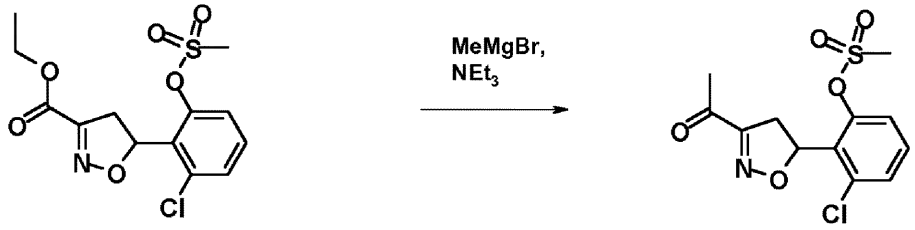
本発明による方法は代表的には、標準圧で行う。その反応は、減圧下にまたは高圧下で行うことも可能である。

【００６８】
本発明による方法の段階（ｉｉｉ）において、式（Ｉａ）の化合物のハロゲン化剤に対するモル比は広い範囲内で変動し得る。それらは、いかなる制限も受けない。
【００６９】
段階（ｉｉｉ）において、式（Ｉａ）の化合物のハロゲン化剤に対するモル比が１．５から０．９の範囲、より好ましくは１．３から１．１の範囲である場合が好ましい。最も好ましくは、そのモル比は１．１から１．０の範囲である。
【００７０】
反応時間は短く、約０．５から約５時間の範囲である。反応時間がそれより長いことも可能であるが、それは経済的には無駄である。
【００７１】
実施例
以下の実施例によって、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
【００７２】
実施例１：エチル５－｛２－クロロ－６－［（メチルスルホニル）オキシ］フェニル｝－４，５－ジヒドロ－１，２－オキサゾール－３－カルボキシレート
【化１５】



【００７３】
３－クロロ－２－ビニルフェニルメタンスルホネート（含有率：９６．７％）５７．０ｇ（２３７ｍｍｏｌ）の酢酸エチル（５０ｍＬ）中混合物に、酢酸エチル２００ｍＬ中２－クロロ（ヒドロキシイミノ）酢酸エチル５４．４ｇ（３５５ｍｍｏｌ）および炭酸水素ナトリウム１２５ｇ（１．４８ｍｏｌ）を加える。混合物を２０から２５℃で１．５時間撹拌させ、加熱して４０℃としてさらに２時間経過させる。冷却して室温とした後、水５００ｍＬを加え、下層の水相を除去する。有機相に１Ｎ塩酸水溶液１００ｍＬおよび飽和塩化ナトリウム溶液１００ｍＬを加える。ロータリーエバポレータによって有機相から溶媒を除去し、残留物をヘキサンおよびｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテルから結晶化させる。これによって、含有率９９．２％を有するエチル５－｛２－クロロ－６－［（メチルスルホニル）オキシ］フェニル｝－４，５－ジヒドロ－１，２－オキサゾール－３－カルボキシレート７０．６ｇが無色固体の形態で得られる（収率：８５％）。
【００７４】
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（CD_3CN）：１．３７（ｔ、３Ｈ）、３．３５（ｓ、３Ｈ）、３．３８（ｄｄ、１Ｈ）、３．５９（ｄｄ、１Ｈ）、４．３１（ｑ、２Ｈ）、６．３１（ｄｄ、１Ｈ）、７．４５－７．４９（ｍ、３Ｈ）ｐｐｍ。
【００７５】
実施例２：２－（３－アセチル－４，５－ジヒドロ－１，２－オキサゾール－５－イル）－３－クロロフェニルメタンスルホネート

【化１６】



【００７６】

エチル５－｛２－クロロ－６－［（メチルスルホニル）オキシ］フェニル｝－４，５－ジヒドロ－１，２－オキサゾール－３－カルボキシレート１００ｇ（２７９ｍｍｏｌ）（含有率：９７．０％）のメチル－ＴＨＦ（５００ｍＬ）中溶液を冷却して－５℃とし、トリエチルアミン６２．１ｇ（６１４ｍｍｏｌ）を加える。次に、メチルマグネシウムブロマイド２００ｍＬ（６４１ｍｍｏｌ）（３．２Ｍメチル－ＴＨＦ中溶液）をこの温度で２時間以内に加える。その混合物を、塩酸／氷水６００ｍＬに徐々に加える。混合物を、最初に酢酸エチル５００ｍＬで抽出し、次に酢酸エチル２００ｍＬで抽出する。合わせた有機相から、ロータリーエバポレータで溶媒を除去し、残留物をヘプタン５００ｍＬで結晶化させる。これによって、含有率９１．５％の２－（３－アセチル－４，５－ジヒドロ－１，２－オキサゾール－５－イル）－３－クロロフェニルメタンスルホネート８７．８ｇを無色固体の形態で得られる（収率：９１％）。

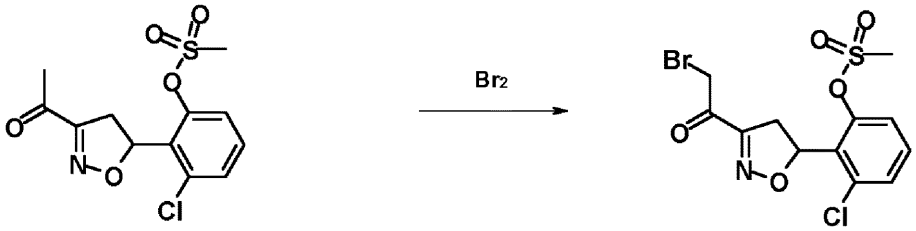
【００７７】

^{1}Ｈ　ＮＭＲ［（Ｄ６）－ＤＭＳＯ］：２．４７（ｓ、３Ｈ）、３．２０（ｄｄ、１Ｈ）、３．５２（ｄｄ、１Ｈ）、３．５３（ｓ、３Ｈ）、６．２６（ｄｄ、１Ｈ）、７．５０－７．５８（ｍ、３Ｈ）ｐｐｍ。

【００７８】

実施例３：２－［３－（ブロモアセチル）－４，５－ジヒドロ－１，２－オキサゾール－５－イル］－３－クロロフェニルメタンスルホネート

【化１７】



【００７９】

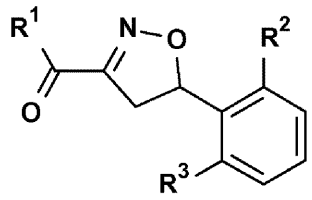
２－（３－アセチル－４，５－ジヒドロ－１，２－オキサゾール－５－イル）－３－クロロフェニルメタンスルホネート５．００ｇ（１５．３ｍｍｏｌ）（含有率：９７．３％）のジオキサン（２０ｍＬ）中溶液に、臭素２．２ｇ（１３．８ｍｍｏｌ）を２０から２５℃で滴下する。２時間後、水１０ｍＬおよびジクロロメタン２０ｍＬ２回を加える。合わせた有機相を亜硫酸ナトリウム溶液２０ｍＬで洗浄し、ロータリーエバポレータで有機相から溶媒を除去する。これによって、含有率８０．６％を有する２－［３－（ブロモアセチル）－４，５－ジヒドロ－１，２－オキサゾール－５－イル］－３－クロロフェニルメタンスルホネート６．３４ｇが橙赤色油状物の形態で得られる（収率：８４％）。その生成物は、それ以上精製せずに次の反応に使用可能である。

【００８０】

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（CD_3CN）：３．３３（ｄｄ、１Ｈ）、３．３５（ｓ、３Ｈ）、３．５９（ｄｄ、１Ｈ）、４，６０（ｓ、２Ｈ）、６．３３（ｄｄ、１Ｈ）、７．４４－７．４７（ｍ、３Ｈ）ｐｐｍ。

【手続補正書】

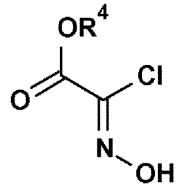
【提出日】平成29年11月2日(2017.11.2)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（Ｉ）のフェニルイソオキサゾリン誘導体：
【化１】



(I)

［式中、
R^1は、メチル、ブロモメチルまたはクロロメチルであり；
R^2はハロゲン、C_1－C_4－アルキル、C_1－C_4－アルコキシ、C_1－C_4－ハロアルキルであり、
R^3はC_1－C_4－アルキルスルホニルオキシ、C_1－C_4－ハロアルキルスルホニルオキシである。］の製造方法であって、
段階（ｉ）において、下記式（ＩＩ）のクロロオキシム：

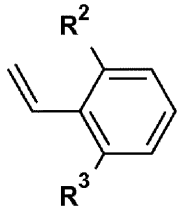
【化２】



(II)

［式中、R^4はC_1－C_{12}－アルキルである。］を、下記式（ＩＩＩ）のスチレン：

【化３】

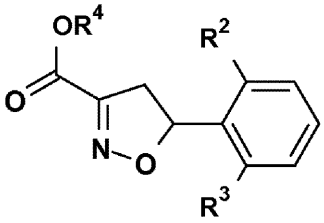


(III)

［式中、R^2およびR^3は上記で定義の通りである。］と、
無機塩基の存在下に有機非プロトン性溶媒中で反応させて、下記式（ＩＶ）の相当する

フェニルイソオキサゾリン：

【化４】

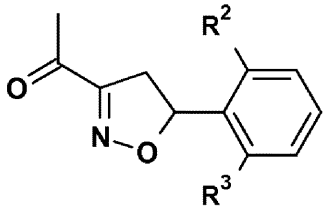


(IV)

［式中、R^2、R^3およびR^4は上記で定義の通りである。］を得て、

次に、段階（ｉｉ）で、後者を有機金属試薬および有機塩基と、有機非プロトン性溶媒中で反応させて、下記式（Ｉａ）のケトン：

【化５】

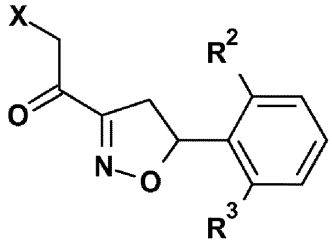


(Ia)

［式中、R^2およびR^3は上記で定義の通りである。］を得て、

次に、段階（ｉｉｉ）で、ハロゲン化剤の存在下に溶媒中、式（Ｉｂ）のハロケトン：

【化６】



(Ib)

［式中、

R^2およびR^3は上記で定義の通りであり、

Ｘは塩素または臭素である。］

を形成することを特徴とする方法。

【請求項２】

R^1がメチル、ブロモメチル、クロロメチルであり；

R^2が塩素または臭素であり；

R^3がメチルスルホニルオキシまたはエチルスルホニルオキシであり；

R^4がC_1－C_4－アルキルであり；

Ｘが塩素または臭素である、請求項１に記載の方法。

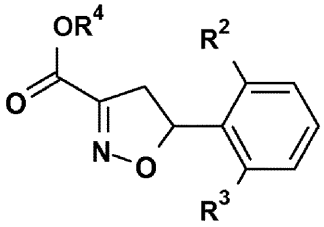
【請求項３】

R^1がメチル、ブロモメチルであり；
R^2が塩素であり；
R^3がメチルスルホニルオキシであり；
R^4がメチル、エチルであり；
Xが臭素である、請求項１に記載の方法。

【請求項４】
段階（ｉｉ）において、トリエチルアミンを塩基として用い、メチルマグネシウムブロマイドまたはメチルマグネシウムクロライドを有機金属試薬として用いる、請求項１から３のいずれか１項に記載の方法。

【請求項５】
下記式（ＩＶ）の化合物。

【化７】



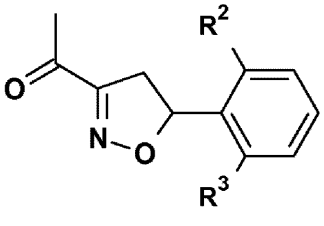
(IV)

［式中、
R^2はハロゲン、C_1－C_4－アルキル、C_1－C_4－アルコキシ、C_1－C_4－ハロアルキルであり；
R^3はC_1－C_4－アルキルスルホニルオキシ、C_1－C_4－ハロアルキルスルホニルオキシであり；
R^4はC_1－C_{12}－アルキルである。］

【請求項６】
R^2が塩素であり；
R^3がメチルスルホニルオキシであり；
R^4がメチル、エチルである、請求項５に記載の式（ＩＶ）の化合物。

【請求項７】
下記式（Ｉａ）の化合物。

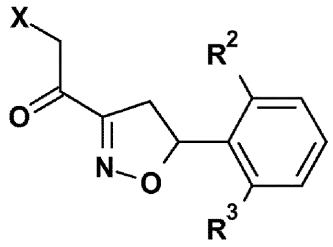
【化８】



(Ia)

［式中、
R^2はハロゲン、C_1－C_4－アルキル、C_1－C_4－アルコキシ、C_1－C_4－ハロアルキルであり；
R^3はC_1－C_4－アルキルスルホニルオキシ、C_1－C_4－ハロアルキルスルホニルオキシである。］

【請求項８】
R^2が塩素であり、
R^3がメチルスルホニルオキシである、請求項７に記載の式（Ｉａ）の化合物。
【請求項９】
下記式（Ｉｂ）の化合物。
【化９】



(Ib)

［式中、
R^2はハロゲン、C_1－C_4－アルキル、C_1－C_4－アルコキシ、C_1－C_4－ハロアルキルであり；
R^3はC_1－C_4－アルキルスルホニルオキシ、C_1－C_4－ハロアルキルスルホニルオキシであり；
Ｘは塩素または臭素である。］
【請求項１０】
R^2が塩素であり；
R^3がメチルスルホニルオキシであり；
Ｘが臭素である、請求項９に記載の式（Ｉｂ）の化合物。

【国際調査報告】

International application No.
PCT/EP2016/054192

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

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

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

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

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

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

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

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

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

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

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/054192

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D261/08
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/098229 A2 (BAYER IP GMBH [DE]) 4 July 2013 (2013-07-04)	7-12
Y	General compounds of formulas VIIa and VIIIa on page 57; 6 specific compounds of formulas VIIa and VIIIa in tables 5 and 6: VIIa/VIIIa-a-406, -412, -418 Compounds VIIa on page 89. Scheme 4 & Claim 10	1-6

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 June 2016	20/07/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Stroeter, Thomas

4

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/054192

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KENICHI MURAI ET AL: "Reactivity of the ester group attached isoxazoline, benzisoxazole, and isoxazole: a facial preparation of 3-acyl-substituted these heterocycles", TETRAHEDRON LETTERS, PERGAMON, GB, vol. 53, no. 29, 2 May 2012 (2012-05-02), pages 3746-3749, XP028491264, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/J.TETLET.2012.05.006 [retrieved on 2012-05-07] Entry 1 of table 2 & Kenichi Murai ET AL: "Supporting Information preparation of 3-acyl-substituted these heterocycles", , 7 May 2012 (2012-05-07), XP055187341, Retrieved from the Internet: URL:http://www.sciencedirect.com/science/MiamiMultiMediaURL/1-s2.0-S0040403912007629/1-s2.0-S0040403912007629-mmc1.pdf/271373/html/S0040403912007629/23504688f6b383ae1d1f0bc4274b1f1f/mmc1.pdf [retrieved on 2015-05-04] Compounds (1a) and (2aa)	1-6
Y	US 2003/199699 A1 (BAUMANN ERNST [DE] ET AL) 23 October 2003 (2003-10-23) paragraph [0496]	1-6
Y	ALAN P. KOZIKOWSKI ET AL: "Methods for the stereoselective cis-cyanohydroxylation and -carboxyhydroxylation of olefins", THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 48, no. 3, 1 February 1983 (1983-02-01), pages 366-372, XP055060318, ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/jo00151a017 page 367, left-hand column, last paragraph - right-hand column, paragraph 2	1-6
X	WO 2014/206896 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]) 31 December 2014 (2014-12-31) Page 64: Product of step 1, further conversion to antifungal agent in step 5; Page 66: Products of steps 1 and 2, further conversion to antifungal agent in step 3; Claims 4-6 Schritt 1 auf Seite 64	7-12

-/--

4

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/054192

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/123791 A1 (DU PONT [US]; HANAGAN MARY ANN [US]; OBERHOLZER MATTHEW RICHARD [US];) 28 October 2010 (2010-10-28) cited in the application Scheme 1; claims 2, 8 -----	7-12

4

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2016/054192

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013098229 A2	04-07-2013	AR 089415 A1	20-08-2014
		CN 104011032 A	27-08-2014
		DK 2797899 T3	04-04-2016
		EP 2797899 A2	05-11-2014
		EP 2921481 A1	23-09-2015
		EP 2921484 A1	23-09-2015
		EP 2921485 A1	23-09-2015
		EP 2921491 A1	23-09-2015
		EP 2921492 A1	23-09-2015
		EP 2921493 A1	23-09-2015
		EP 2921494 A1	23-09-2015
		EP 2921495 A1	23-09-2015
		ES 2565067 T3	31-03-2016
		JP 2015504885 A	16-02-2015
		KR 20140108702 A	12-09-2014
		US 2015024935 A1	22-01-2015
		WO 2013098229 A2	04-07-2013
US 2003199699 A1	23-10-2003	AR 029094 A1	04-06-2003
		AT 273965 T	15-09-2004
		AU 6228201 A	26-11-2001
		CA 2408680 A1	12-11-2002
		EP 1284969 A1	26-02-2003
		JP 2003533516 A	11-11-2003
		US 2003199699 A1	23-10-2003
		WO 0187856 A1	22-11-2001
WO 2014206896 A1	31-12-2014	CN 105473585 A	06-04-2016
		EP 3013821 A1	04-05-2016
		TW 201542544 A	16-11-2015
		US 2016135461 A1	19-05-2016
		WO 2014206896 A1	31-12-2014
WO 2010123791 A1	28-10-2010	AR 076384 A1	08-06-2011
		AU 2010239456 A1	13-10-2011
		CA 2757055 A1	28-10-2010
		CN 102459256 A	16-05-2012
		CO 6400143 A2	15-03-2012
		DK 2421861 T3	15-04-2013
		EP 2421861 A1	29-02-2012
		ES 2402113 T3	29-04-2013
		JP 2012524784 A	18-10-2012
		JP 2016041720 A	31-03-2016
		KR 20120007056 A	19-01-2012
		MY 152264 A	15-09-2014
		NZ 595278 A	22-02-2013
		PE 08792012 A1	16-08-2012
		PE 17252015 A1	01-12-2015
		PT 2421861 E	18-03-2013
		RU 2011147184 A	27-05-2013
		TW 201038568 A	01-11-2010
		US 2012034315 A1	09-02-2012
		US 2014127322 A1	08-05-2014
		UY 32567 A	30-11-2010
		WO 2010123791 A1	28-10-2010

International Application No. PCT/EP2016/054192

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-6

Process for the preparation of phenylisoxazoline derivatives of formula (I) and intermediates of formula (IV)

---

2. claims: 7-12

Compounds of formula (Ia) and (Ib) and their use for the production of active fungicidal ingredients

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(74)代理人 100137213
弁理士 安藤 健司
(74)代理人 100143823
弁理士 市川 英彦
(74)代理人 100151448
弁理士 青木 孝博
(74)代理人 100196483
弁理士 川嵜 洋祐
(74)代理人 100203035
弁理士 五味渕 琢也
(74)代理人 100185959
弁理士 今藤 敏和
(74)代理人 100160749
弁理士 飯野 陽一
(74)代理人 100160255
弁理士 市川 祐輔
(74)代理人 100202267
弁理士 森山 正浩
(74)代理人 100146318
弁理士 岩瀬 吉和
(74)代理人 100127812
弁理士 城山 康文
(72)発明者 フンケ，クリスティアン
ドイツ国、４２７９９・ライヒリンゲン、ヘルシャイト・７
(72)発明者 ハインリッヒ，イェンス・ディートマー
ドイツ国、５１３８１・レーバークーゼン、アム・プラッテンブッシュ・６
(72)発明者 パツエノク，セルギー
ドイツ国、４２６９９・ゾーリンゲン、ヴィッペラウアー・シュトラーセ・５７
(72)発明者 ルイ，ノルベルト
ドイツ国、５１５１９・オーデンタール、アム・ゲウス・ガルテン・２

Ｆターム(参考) 4C056 AA01 AB01 AC01 AD01 AE02 AF01 AF05 FA08 FA09 FB01 FB16 FC01