

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4074900号
(P4074900)

(45) 発行日 平成20年4月16日(2008.4.16)

(24) 登録日 平成20年2月8日(2008.2.8)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 69/65	(2006.01)	C07C 69/65
C07C 67/333	(2006.01)	C07C 67/333
AO1N 37/06	(2006.01)	AO1N 37/06
AO1N 43/40	(2006.01)	AO1N 43/40 101A
AO1P 13/00	(2006.01)	AO1P 13/00

請求項の数 9 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-527262
 (86) (22) 出願日 平成9年12月8日(1997.12.8)
 (65) 公表番号 特表2001-506643 (P2001-506643A)
 (43) 公表日 平成13年5月22日(2001.5.22)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP1997/006846
 (87) 國際公開番号 WO1998/027049
 (87) 國際公開日 平成10年6月25日(1998.6.25)
 審査請求日 平成16年12月3日(2004.12.3)
 (31) 優先権主張番号 19652961.1
 (32) 優先日 平成8年12月19日(1996.12.19)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者
 バイエル・クロップサイエンス・アクチエ
 ンゲゼルシャフト
 ドイツ国40789モンハイム・アルフレ
 ートーノベルーシュトラーセ50
 (74) 代理人
 弁理士 高木 千嘉
 (74) 代理人
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人
 弁理士 三輪 昭次
 (74) 代理人
 弁理士 西村 公佑

最終頁に続く

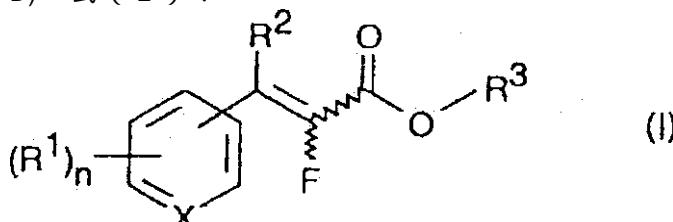
(54) 【発明の名称】新規な2-フルオロアクリル酸誘導体、除草剤と薬害防止剤の新しい混合物およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記成分：

- A) 除草活性化合物少なくとも1種、および、
 B) 式(I)：



[式中、

XはCHまたはNであり；

nはX=Nである場合は0～4の整数であり、そして、X=CHである場合は0～5の整数であり；

R¹はハロゲン、(C₁-C₄) - アルキル、(C₁-C₄) - ハロアルキル、(C₁-C₄) - アルコキシ、(C₁-C₄) - ハロアルコキシ、ニトロ、(C₁-C₄) - アルキルチオ、(C₁-C₄) - アルキルスルホニル、(C₁-C₄) - アルコキシカルボニルまたはフェニルまたはフェノキシであり、後者の2つの基は未置換であるか、または、ハロゲン、(C₁-C₄) - アルキル、(C₁-C₄) - ハロアルキル、(C₁-C₈) - アルコキシ、ハロ - (C₁-C₈) - アルコキシ、ニトロ

、アミノ、モノまたはジ- (C_1-C_4) - アルキルアミノおよびシアノよりなる群から選択される1個または2個以上、好ましくは3個までの同じかまたは異なる基で置換されており、あるいは、nが1より大きい整数である場合は2つの基R¹はいっしょになって、未置換または置換された1, - ジオキソアルキレンとなり；

R²は水素、または (C_1-C_4) - アルキルであり；

R³は水素、 (C_1-C_8) - アルキル、 (C_2-C_4) - アルケニルまたは (C_2-C_4) - アルキニルであり、ここで上記炭素含有基の各々は未置換であるか、または、ハロゲンおよび (C_1-C_4) - アルコキシよりなる群から選択される1個または2個以上、好ましくは3個までの同じかまたは異なる基で置換されている式(I)の化合物の少なくとも一種を含有する請求項1記載の除草剤/薬害緩和剤混合剤。

10

【請求項2】

A) フェノキシフェノキシカルボン酸エステル、ヘテロアリールオキシカルボン酸エステル、スルホニル尿素、シクロヘキサンジオン、ベンゾイルシクロヘキサンジオン、イミダゾリノン、トリアゾロピリミジンスルホンアミド、ピリミジニルオキシピリミジンカルボン酸誘導体、ピリミジニルオキシ安息香酸誘導体およびS- (N-アリール-N-アルキルカルバモイルメチル)ジチオホスホニックエステルよりなる群から選択される除草活性化合物の少なくとも一種

を含有する請求項1に記載の除草剤/薬害緩和剤混合剤。

【請求項3】

成分Bの成分Aに対する混合比が1:10~10:1の範囲内にある請求項1または2に記載の除草剤/薬害緩和剤混合剤。

20

【請求項4】

請求項1~3のいずれかに記載の除草剤/薬害緩和剤混合剤を含有する作物保護剤。

【請求項5】

作物保護で慣用的に用いられる処方剤の他に請求項1~3のいずれかに記載の除草剤/薬害緩和剤混合剤を0.1~99重量%含有する請求項4記載の作物保護剤。

【請求項6】

植物、植物種子または栽培地域に対し、除草活性化合物よりも前、後またはこれと同時に式(I)の化合物の少なくとも1種の有効量を適用することを包含し、式(I)の化合物またはその塩および除草剤が請求項1または2に記載のものである、除草剤の植物に有害な副作用から作物を保護するための方法。

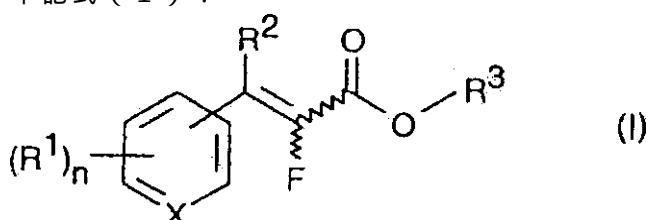
30

【請求項7】

式(I)の化合物またはその塩および除草剤が請求項1または2に記載のものである、除草剤の植物に有害な副作用から作物を保護するための式(I)の2-フルオロアクリル酸誘導体の使用。

【請求項8】

下記式(I)：



40

[式中、

X、n、R¹、R²およびR³は各々請求項1において定義したとおりである]の2-フルオロアクリル酸誘導体、ただし下記化合物：

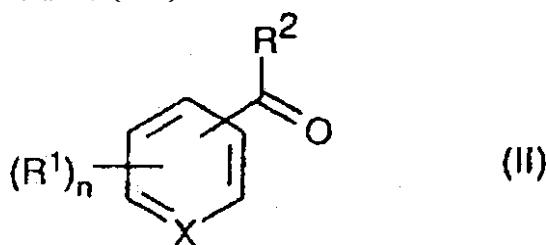
- a) - フルオロケイ皮酸またはそのメチル、エチルもしくはt-ブチルエステル、
- b) 3-または4-メチル- - フルオロケイ皮酸またはそのエチルエスチル、
- c) 3-または4-クロロ- - フルオロケイ皮酸またはそのメチルもしくはエチルエスチル、

50

- d) 2 - ヒドロキシ - - フルオロケイ皮酸エチル、
 e) - フルオロ - - 2 - ピリジルアクリル酸エチル、
 f) - フルオロ - - 3 - ピリジルアクリル酸エチル、
 g) 3 - または 4 - メトキシ - - フルオロケイ皮酸またはそのエチルエステル、
 h) 3 - または 4 - フェノキシ - - フルオロケイ皮酸エチル、
 i) 4 - フェニル - - フルオロケイ皮酸エチル、
 k) 3 - または 4 - フルオロ - - フルオロケイ皮酸またはそのメチルもしくはエチルエステル、
 l) 3 - または 4 - ブロモ - - フルオロケイ皮酸またはそのエチルエステル、
 m) 4 - カルボキシエチル - - フルオロケイ皮酸エチル、
 n) 3 - または 4 - トリフルオロメチル - - フルオロケイ皮酸メチルまたはエチル、
 o) 3 - または 4 - シアノ - - フルオロケイ皮酸またはそのエチルエステル、
 p) 3 - または 4 - ニトロ - - フルオロケイ皮酸またはそのエチルエステル、
 q) 3, 4 - ジクロロ - - フルオロケイ皮酸エチル
 r) - フルオロ - - メチルケイ皮酸またはそのエチルエステル
 s) 4 - メチル - - フルオロケイ皮酸 t - ブチル
 t) 3, 4 - ジブロモ - - フルオロケイ皮酸エチル
 u) - エチル - - フルオロケイ皮酸エチル
 v) 2 - フルオロ - 3 - [6 - フェニル - 4 - (4 - フルオロ - フェニル) - 2 - イソブロピルピリド - 3 - イル]アクリル酸エチル
 w) 2, 4 - ジ - (4 - フルオロフェニル) - 6 - イソブロピル - - フルオロケイ皮酸エチル
 x) 2 - フルオロ - 3 - [4, 6 - ジ - (4 - フルオロ - フェニル) - 2 - イソブロピルピリド - 3 - イル]アクリル酸エチル
 y) 2, 4 - ジイソブロピル - 6 - (4 - フルオロフェニル) - - ケイ皮酸エチル
 z) 2 - フルオロ - 3 - トリフルオロメチル - - フルオロケイ皮酸メチル
- を除く上記化合物。

【請求項 9】

下記式 (II) :



[式中、

X、R¹、R²およびnは各々請求項1において定義したとおりである]のアルデヒドまたはケトンを、ジエチルオキサロフルオロアセテートと反応させてエチルエステルとし、これをR³がエチルでない場合はその後慣用的な方法で反応させて式(I)の化合物を得ることを包含する請求項8記載の2-フルオロアクリル酸誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は作物保護剤の技術分野、特に有用植物の収穫物における有害植物に対抗するために用いるのに特に適する - フルオロアクリル酸誘導体および活性化合物 / 薬害防止剤混合剤 (active compound / antidote combinations) に関する。

植物に対して投与するために薬剤を用いる場合、特に除草剤を用いる場合、投与された作物植物において望ましくない損傷が生じる場合がある。特に除草剤が重要な作物植物と十分な適合性を持たない (選択性のない) 場合、その使用はかなり制限される。従って、場合によっては、まったく使用できないか、または所望の広範な除草活性が確保されないような低施用量でのみ使用される。例えば、スルホニル尿素群の多くの除草剤はトウモロコ

10

20

30

40

50

シにおいて選択的に使用することができない。この薬害は、特に発芽後処置により除草剤を適用する場合に低下させることが望まれる。

- クロロケイヒ酸誘導体は除草剤としてDE OS 1 542 872に記載されている。更に、植物成長調整剤としてのアリールアルカンカルボン酸の製造方法がNL 7 102 436に記載されている。

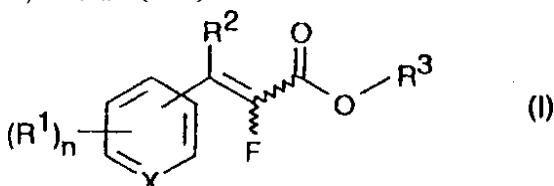
- フルオロケイヒ酸誘導体および - フルオロピリジルアクリル酸誘導体はBergmannとShahakによりJ. Chem. Soc., 1961, 4033-4038にすでに記載されている。更に、3 - または4 - 置換 - フルオロケイヒ酸誘導体はRobinsonとStablein (1990), Tetrahedron 46 (2), 335-340に記載されている。

意外にも新しい実験により - フルオロアクリル酸誘導体が作物植物において除草剤の薬害副作用を有意に低下させるか、または完全に消失させるのに特に適していることがわかった。

すなわち本発明は、

下記成分：

- A) 除草活性化合物少なくとも1種、および、
B) 下記(I)：



[式中、

XはCHまたはNであり；

nはX = Nである場合は0～4の整数であり、そして、X = CHである場合は0～5の整数であり；

R¹はハロゲン、(C₁-C₈) - アルキル、(C₂-C₈) - アルケニル、(C₂-C₈) - アルキニル、(C₃-C₆) - シクロアルキル、(C₅-C₆) - シクロアルケニル、アリール、(C₁-C₈) - アルコキシ、(C₂-C₈) - アルケニルオキシ、(C₂-C₈) - アルキニルオキシ、フェノキシ、スルファモイル、アミノ、モノまたはジ - (C₁-C₄) - アルキルアミノ、ニトロ、ヒドロキシル、モノまたはジ - (C₁-C₄) - アルキルアミノスルホニル、シアノ、(C₁-C₈) - アルキルチオ、(C₁-C₈) - アルキルスルフィニル、(C₁-C₈) - アルキルスルホニル、(C₁-C₈) - アルコキシカルボニル、(C₁-C₈) - アルキルチオカルボニルまたは(C₁-C₈) - アルキルカルボニルであり、上記炭素含有基の各々は未置換であるか、または、ハロゲン、ハロ - (C₁-C₈) - アルコキシ、ホスホリル、ニトロ、アミノ、モノまたはジ - (C₁-C₄) - アルキルアミノ、シアノ、ヒドロキシルおよびCH₂基1個または2個以上、好ましくは3個までが酸素で置き換えられている(C₁-C₈) - アルコキシよりなる群から選択される1個または2個以上、好ましくは3個までの同じかまたは異なる基で置換されており、また、環状の基の場合は、更にハロゲン、ハロ - (C₁-C₈) - アルコキシ、ホスホリル、ニトロ、アミノ、モノまたはジ - (C₁-C₄) - アルキルアミノ、シアノ、ヒドロキシル、(C₁-C₈) - アルコキシ、(C₁-C₄) - アルキルおよび(C₁-C₄) - ハロアルキルよりなる群から選択される1個または2個以上、好ましくは3個までの同じかまたは異なる基で置換され、あるいは、nが1より大きい整数である場合は2つの基R¹はいっしょになつて、未置換または置換された1, - ジオキソアルキレンとなり；

R²は水素、(C₁-C₆) - アルキル、(C₂-C₆) - アルケニル、(C₃-C₆) - シクロアルキル、(C₅-C₆) - シクロアルケニルまたは置換アリールであり；

R³は水素、(C₁-C₁₈) - アルキル、(C₃-C₁₂) - シクロアルキル、(C₂-C₁₈) - アルケニル、(C₅-C₆) - シクロアルケニル、(C₂-C₁₈) - アルキニル、アリールまたは-N=CR⁴R⁵であり、上記炭素含有基の各々は未置換であるか、または、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、1個または2個以上、好ましくは3個までのCH₂基が酸素で置き換えられている(C₁-C₈) - アルコキシ、(C₁-C₈) - アルキルチオ、(C₁-C₆) - アルキルスルフ

10

20

30

40

50

イニル、(C₁-C₆) - アルキルスルフォニル、(C₂-C₈) - アルケニルチオ、(C₂-C₈) - アルキニルチオ、(C₂-C₈) - アルケニルオキシ、(C₂-C₈) - アルキニルオキシ、(C₃-C₇) - シクロアルキル、(C₃-C₇) - シクロアルコキシ、モノまたはジ - (C₁-C₄) - アルキルアミノ、(C₁-C₈) - アルコキシカルボニル、(C₂-C₈) - アルケニルオキシカルボニル、(C₂-C₈) - アルキニルオキシカルボニル、(C₁-C₈) - アルキルカルボニル、(C₂-C₈) - アルケニルカルボニル、(C₂-C₈) - アルキニルカルボニル、(C₁-C₈) - アルキルカルボニルアミノ、(C₂-C₈) - アルケニルカルボニルアミノ、(C₂-C₈) - アルキニルカルボニルアミノ、(C₁-C₈) - アルキニルカルボニルアミノ、(C₁-C₈) - アルキルカルボニルオキシ、(C₁-C₈) - アルキルカルボニルバモイル、フェニル、フェニル - (C₁-C₄) - アルコキシ、フェノキシ、フェノキシ - (C₁-C₄) - アルコキシおよびフェノキシカルボニル、た
だし後者の28の基は未置換であるかまたは、ハロゲン、ハロ - (C₁-C₈) - アルコキシ、ニトロ、アミノ、モノまたはジ - (C₁-C₄) - アルキルアミノ、シアノまたはヒドロキシル、および1個または2個以上、好ましくは3個までのCH₂基が酸素で置き換えられている(C₁-C₈) - アルコキシよりなる群から選択される1個または2個以上、好ましくは3個までの同じかまたは異なる基で置換されており、そして環状の基の場合は、ハロゲン、ニトロ、アミノ、モノまたはジ - (C₁-C₄) - アルキルアミノ、シアノ、ヒドロキシル、(C₁-C₄) - アルキルおよび(C₁-C₄) - ハロアルキルよりなる群から選択される1個または2個以上の同じかまたは異なる基で置換されているもの、よりなる群から選択される1個または2個以上、好ましくは3個までの同じかまたは異なる基で置換されており；

R⁴とR⁵は相互に独立して各々水素または(C₁-C₆) - アルキルである]の2 - フルオロアクリル酸誘導体またはその塩の少なくとも一種；

を含有する除草剤／薬害緩和剤混合剤(herbicide/safener combinations)を提供する。成分として、

A) フェノキシフェノキシカルボン酸エステル、ヘテロアリールオキシカルボン酸エステル、スルホニル尿素、シクロヘキサンジオン、ベンゾイルシクロヘキサンジオン、イミダゾリノン、トリアゾロピリミジンスルホンアミド、ピリミジニルオキシピリミジンカルボン酸誘導体、ピリミジニルオキシ安息香酸誘導体およびS - (N - アリール - N - アルキルカルバモイルメチル)ジチオホスホン酸エステルよりなる群から選択される除草活性化合物少なくとも一種、

を含有する除草剤／薬害緩和剤混合剤が好ましい。

また、成分として、

B) XはCHであり；

nは0～3の整数であり；

R¹はハロゲン、(C₁-C₄) - アルキル、(C₂-C₈) - アルケニル、(C₃-C₆) - シクロアルキル、アリール、(C₁-C₄) - アルコキシ、(C₂-C₄) - アルケニルオキシ、(C₂-C₄) - アルキニルオキシ、フェノキシ、アミノ、モノまたはジ - (C₁-C₄) - アルキルアミノ、ニトロ、ヒドロキシル、モノまたはジ - (C₁-C₄) - アルキルアミノスルホニル、シアノ、(C₁-C₄) - アルキルチオ、(C₁-C₄) - アルキルスルフィニル、(C₁-C₄) - アルキルスルホニル、(C₁-C₄) - アルコキシカルボニル、(C₁-C₄) - アルキルチオカルボニルまたは(C₁-C₄) - アルキルカルボニルであり、上記炭素含有基の各々は未置換であるか、または、ハロゲン、ハロ - (C₁-C₈) - アルコキシ、ニトロ、アミノ、モノまたはジ - (C₁-C₄) - アルキルアミノ、シアノ、ヒドロキシルおよびCH₂基1個または2個以上が酸素で置き換えられている(C₁-C₈) - アルコキシよりなる群から選択される1個または2個以上、好ましくは3個までの同じかまたは異なる基で置換されており、また、環状の基の場合はさらに(C₁-C₄) - アルキルおよび(C₁-C₄) - ハロアルキルで置換されていてもよく、あるいは、nが1より大きい整数である場合は2つの基R¹はいっしょになって、未置換または置換された1, - ジオキソアルキレンとなり；

R²は水素、(C₁-C₄) - アルキルであり；

R³は水素、(C₁-C₈) - アルキル、(C₃-C₆) - シクロアルキル、(C₂-C₆) - アルケニル

10

20

30

40

50

、(C₂-C₆) - アルキニルまたはアリールであり、上記炭素含有基の各々は未置換であるか、または、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシリ、1個または2個以上、好ましくは3個までのCH₂基が酸素で置き換えられている(C₁-C₈) - アルコキシ、(C₁-C₈) - アルキルチオ、(C₁-C₆) - アルキルスルフィニル、(C₁-C₆) - アルキルスルフォニル、(C₂-C₄) - アルケニルオキシ、(C₂-C₄) - アルキニルオキシ、(C₃-C₆) - シクロアルキル、モノまたはジ - (C₁-C₄) - アルキルアミノ、(C₁-C₈) - アルコキシカルボニル、(C₁-C₄) - アルキルカルボニル、(C₂-C₄) - アルケニルカルボニル、(C₁-C₄) - アルキルカルボニルオキシ、フェニル、フェニル - (C₁-C₄) - アルコキシ、フェノキシまたはフェノキシ - (C₁-C₄) - アルコキシ、ただし後者の16の基は未置換であるかまたは、ハロゲン、ニトロ、アミノ、モノまたはジ - (C₁-C₄) - アルキルアミノ、シアノまたはヒドロキシリ、環状の基の場合は、さらに(C₁-C₄) - アルキルおよび(C₁-C₄) - ハロアルキルよりなる群から選択される1個または2個以上、好ましくは3個までの同じかまたは異なる基で置換されているもの、よりなる群から選択される1個または2個以上、好ましくは3個までの同じかまたは異なる基で置換されている式(I)の化合物またはその塩少なくとも一種、を含有する除草剤/薬害緩和剤混合剤が好ましい。
10

また、成分として、

B) XはCHまたはNであり；

nはX=Nである場合は0~4の整数であり、そして、X=CHである場合は0~5の整数であり；

R¹はハロゲン、(C₁-C₄) - アルキル、(C₁-C₄) - ハロアルキル、(C₁-C₄) - アルコキシ、(C₁-C₄) - ハロアルコキシ、ニトロ、(C₁-C₄) - アルキルチオ、(C₁-C₄) - アルキルスルホニル、(C₁-C₄) - アルコキシカルボニルまたはフェニルまたはフェノキシであり、後者の2つの基は未置換であるか、または、ハロゲン、(C₁-C₄) - アルキル、(C₁-C₄) - ハロアルキル、(C₁-C₈) - アルコキシ、ハロ - (C₁-C₈) - アルコキシ、ニトロ、アミノ、モノまたはジ - (C₁-C₄) - アルキルアミノおよびシアノよりなる群から選択される1個または2個以上、好ましくは3個までの同じかまたは異なる基で置換されており、あるいは、nが1より大きい整数である場合は2つの基R¹はいっしょになって、やはり未置換または置換された1, - ジオキソアルキレンとなり；

R²は水素、(C₁-C₄) - アルキルであり；

R³は水素、(C₁-C₈) - アルキル、(C₂-C₄) - アルケニルまたは(C₂-C₄) - アルキニルであり、ここで上記炭素含有基の各々は未置換であるか、または、ハロゲンおよび(C₁-C₄) - アルコキシよりなる群から選択される1個または2個以上、好ましくは3個までの同じかまたは異なる基で置換されている式(I)の化合物またはその塩少なくとも一種、を含有する除草剤/薬害緩和剤混合剤が特に好ましい。
30

式(I)および以下に記載する全ての式において、アルキル基、アルコキシ基、ハロアルキル基、ハロアルコキシ基、アルキルアミノ基およびアルキルチオ基および相当する不飽和および/または飽和の基は炭素骨格において各々直鎖または分枝鎖ができる。

アルキル基はアルコキシ、ハロアルキルのような複合的意味においても同様、例えばメチル、エチル、n - プロピルまたはi - プロピル、n - 、i - 、t - または2 - プチル、ペンチル、ヘキシリル例えはn - ヘキシリル、i - ヘキシリルおよび1,3 - ジメチルブチル、ヘプチル例えはn - ヘプチル、1 - メチルヘキシリルおよび1,4 - ジメチルペンチルであり；アルケニルおよびアルキニル基は可能性があり、かつアルキル基に相当する不飽和の基の意味を有し；アルケニルは例えはアリル、1 - メチルプロパ - 2 - エン - 1 - イル、2 - メチルプロパ - 2 - エン - 1 - イル、ブタ - 2 - エン - 1 - イル、ブタ - 3 - エン - 1 - イル、1 - メチルブタ - 3 - エン - 1 - イルおよび1 - メチルブタ - 2 - エン - 1 - イルであり；アルキニルは例えはプロパルギル、ブタ - 2 - イン - 1 - イル、ブタ - 3 - イン - 1 - イル、1 - メチルブタ - 3 - イン - 1 - イルである。
40

シクロアルキルは炭素鎖飽和環系であり例えはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペニンチルまたはシクロヘキシリルである。
50

置換シクロアルキルは(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、(C_1-C_4) - ハロアルコキシ、アミノ、モノまたはジ(C_1-C_4) - アルキルアミノ、ニトロ、シアノ、アルコキシカルボニルおよびアルキルカルボニルよりなる群から選択される1個または2個以上の同じかまたは異なる基により例えれば置換されている「シクロアルキル」で定義した炭素環飽和環系である。

ハロゲンはフッ素、塩素、臭素またはヨウ素、好ましくはフッ素または塩素であり；ハロアルキル、ハロアルケニルおよびハロアルキニルはハロゲン、好ましくはフッ素、塩素および/または臭素、特にフッ素または塩素により部分的または完全に置換された、各々アルキル、アルケニルおよびアルキニルであり、例えばモノハロアルキル、ペルハロアルキル、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 CF_3CF_2 、 CH_2FCHCl 、 CCl_3 、 $CHCl_2$ 、 CH_2CH_2Cl であり；ハロアルキルは例えば、 OCF_3 、 $OCHF_2$ 、 OCH_2F 、 OCF_2CF_3 、 OCH_2CF_3 および OCH_2CH_2Cl であり；同様のことをハロアルケニルおよび他のハロゲン置換基にも適用する。
10

アリールとは単環、二環または三環の芳香族環、例えはフェニル、ナフチル、テトラヒドロナフチル、インデニル、インダニル、ペンタレニル、フルオレニルおよび同様の基、好ましくはフェニルである。

置換アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、フェノキシ、ベンジル、ベンジルオキシまたは芳香族部分を有する置換二環基は例えば、未置換の骨格から誘導される置換された基であり、置換基は例えばハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、ヒドロキシル、アミノ、ニトロ、シアノ、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニル、ホルミル、カルバモイル、モノアルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルスルフィニルおよびアルキルスルホニルよりなる群から選択される1個または2個以上、好ましくは3個までの基であり、4個までの炭素原子、特に1個または2個の炭素原子を有する基が炭素原子含有基として好ましい。一般的に置換基は好ましくはハロゲン、例えはフッ素および塩素、(C_1-C_4) - アルキル例えはメチルまたはエチル、(C_1-C_4) - ハロアルキル、好ましくはトリフルオロメチル、(C_1-C_4) - アルコキシ、好ましくはメトキシまたはエトキシ、(C_1-C_4) - ハロアルコキシ、ニトロおよびシアノよりなる群から選択される。
20

置換フェニルは例えは(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、(C_1-C_4) - ハロアルコキシおよびニトロよりなる群から選択される同じかまたは異なる基により一置換または多置換されている、好ましくは三置換までのフェニルであり、例えはo - 、m - およびp - トリル、ジメチルフェニル、2 - 、3 - および4 - クロロフェニル、2 - 、3 - および4 - トリフルオロ - 、およびトリクロロフェニル、2,4 - 、3,5 - 、2,5 - および2,3 - ジクロロフェニル、o - 、m - およびp - メトキシフェニルである。
30

置換ジオキソアルキレンは例えは(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、(C_1-C_4) - ハロアルコキシおよびニトロよりなる群から選択される同じかまたは異なる基により一置換または多置換されているジオキソアルキレン基であり、好ましくは1, - ジオキシアルキレン基である。

式(I)の化合物は式(I)においては特に指示していない1個または2個以上の不斉炭素または二重結合を有する。可能であり特定の空間配置として定義される立体異性体、例えはエナンチオマー、ジアステレオマー、Z体およびE体の異性体は全て式(I)に含まれるものであり、立体異性体の混合物から慣用的な方法で得ることができ、あるいは、立体化学的に純粋な出発物質を用いる立体特異的反応により製造できる。
40

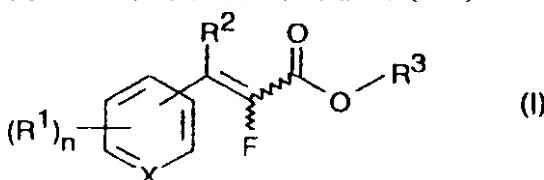
本発明は遊離の塩基の形態または塩の形態、好ましくは酸付加塩の形態の式(I)の化合物を提供する。塩形成に用いることのできる酸は、塩酸、臭化水素酸、硝酸、硫酸、リン酸のような無機酸、または、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、マロン酸、シュウ酸、フマル酸、アジピン酸、ステアリン酸、オレイン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸またはトルエンスルホン酸のような有機酸である。更に特に好ましい塩は化合物は、農薬上適するカチオンにより1個の水素が置き換えられているカルボキシル基またはフェノール性
50

ヒドロキシル基のような酸性の基を化合物が含む場合に可能である。式(I)の化合物の塩は例えば金属塩、特にアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、特にナトリウム、カリウムおよびアンモニウム塩または有機アミン例えば(C₁-C₄) - アルキルアミンまたは(C₁ - C₄) - ヒドロキシアルキルアミンとの塩である。更に酸付加塩は、未置換または置換されたアミノ基のような塩基性の基または塩基性の複素環と、無機酸または有機酸との反応により形成できる。

本発明はまた作物植物、好ましくは穀物(小麦、ライ麦、大麦、カラスムギ、コメ、トウモロコシ、モロコシ類)、更に綿花や大豆、特に穀物、特に好ましくはトウモロコシ植物を除草剤、特にスルホニル尿素除草剤の薬害副作用から保護するための方法を提供し、この方法は、式(I)の化合物少なくとも一種の有効量を上記除草活性化合物よりも前、後または同時に、植物、植物種子または栽培地域に適用することを包含する。
10

本発明は更に作物植物、好ましくは穀物またはトウモロコシ植物を除草剤、特にスルホニル尿素除草剤の薬害副作用から保護するための式(I)の化合物の使用を提供する。

更にまた、本発明は、下記式(I)：



[式中、X、n、R¹、R²およびR³は各々前に定義したとおりである]の2 - フルオロアク
リル酸誘導体またはその塩、ただし下記化合物：

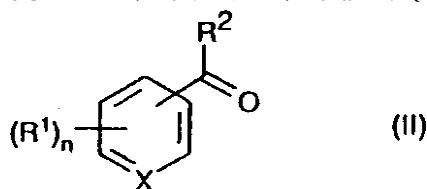
- a) - フルオロケイ皮酸またはそのメチルまたはエチルエステル、
- b) 3 - または 4 - メチル - - フルオロケイ皮酸またはそのエチルエステル、
- c) 3 - または 4 - クロロ - - フルオロケイ皮酸またはそのメチルまたはエチルエステル、
- d) 2 - ヒドロキシ - - フルオロケイ皮酸エチル、
- e) - フルオロ - - 2 - ピリジルアクリル酸エチル、
- f) - フルオロ - - 3 - ピリジルアクリル酸エチル、
- g) 3 - または 4 - メトキシ - - フルオロケイ皮酸またはそのエチルエステル、
- h) 3 - または 4 - フェノキシ - - フルオロケイ皮酸エチル、
- j) 4 - フェニル - - フルオロケイ皮酸エチル、
- k) 3 - または 4 - フルオロ - - フルオロケイ皮酸またはそのメチルまたはエチルエステル、
- l) 3 - または 4 - プロモ - - フルオロケイ皮酸またはそのメチルまたはエチルエステル、
- m) 4 - カルボキシエチル - - フルオロケイ皮酸エチル、
- n) 3 - または 4 - トリフルオロメチル - - フルオロケイ皮酸メチルまたはエチル、
- o) 3 - または 4 - シアノ - - フルオロケイ皮酸またはそのエチルエステル、
- p) エチル 3 - または 4 - ニトロ - - フルオロケイ皮酸またはそのエチルエステル、
- q) 3 - または 4 - ヒドロキシ - - フルオロケイ皮酸、
- r) - フルオロ - 4 - ヒドロキシケイ皮酸エチル、
- s) - フルオロ - - メチルケイ皮酸またはそのエチルエステル、
- t) 4 - アミノ - または 4 - ジメチルアミノ - - フルオロケイ皮酸エチル、
- u) 4 - メチル - - フルオロケイ皮酸 t - ブチルまたはフェニル、
- v) 3,4 - ジブロモ - - フルオロケイ皮酸エチル、
- w) - エチル - または - フェニル - - フルオロケイ皮酸エチル、

を除く上記化合物。

式(I)の化合物は一搬的に知られた方法 [Robinson等、Tetrahedron 46 (1990) 335-340; Bergman等、J. Chem. Soc., (1961), 4033-4038; Ishihara等、Chem. Lett., (1987), 1145-1148; US 4,338,253; Piva, Synlett, (1994), 729-731; Bergmann等、J. C
50

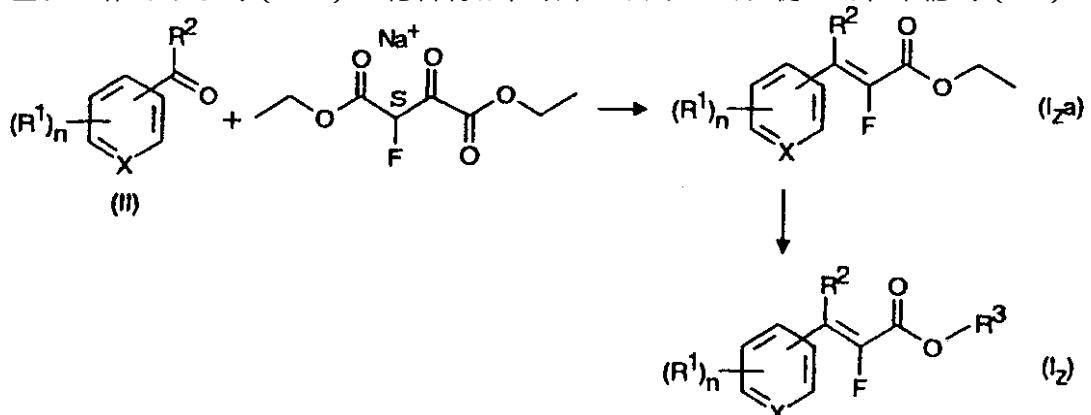
hem. Soc., (1968), 1232-1235]により調製できる。

更にまた、本発明は、下記式(II)：



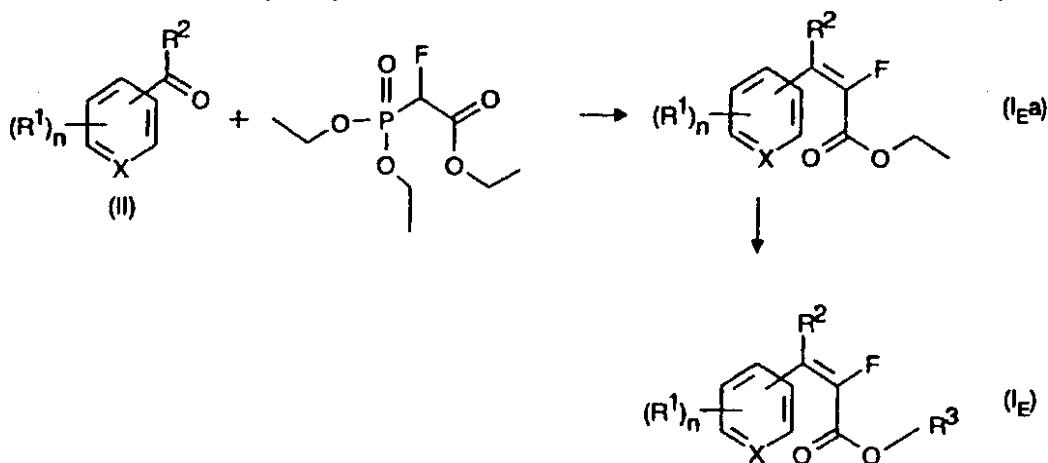
[式中、X、R¹、R²およびnは各々式(I)で定義したとおりである]のアルデヒドまたはケトンを、トリエチル2-フルオロ-2-ホスホノアセテートと反応させてエチルエステルとし、これをR³がエチルでない場合はその後慣用的な方法で反応させて式(I)の化合物を得ることを包含する式(I)の2-フルオロアクリル酸誘導体の製造方法も提供する。

主にZ体である式(Iz)の化合物は、以下のスキームに従って、下記式(Iz)：



[式中、X、R¹、R²およびnは各々式(I)で定義したとおりである]のアルデヒドまたはケトンを、水素化ナトリウムを用いてエチルフルオロアセテートとジエチルオキサレートから得られるジエチルオキサロフルオロアセテートのナトリウム塩と反応させ、まず、エチルエステル(Iza)とし、その後、これを慣用的な方法でエステル交換させることにより製造できる(方法1)。

主にE体である式(IE)の化合物は、以下のスキームに従って、下記式(IE)：



[式中、X、R¹、R²およびnは各々式(I)で定義したとおりである]のアルデヒドまたはケトンをトリエチル2-フルオロ-2-ホスホノアセテートとブチルリチウムの存在下反応させてまず、エチルエステル(IEa)とし、その後、これを慣用的な方法でエステル交換させることにより製造できる(方法2)。

方法1の反応は、好ましくは不活性の無機溶媒または溶媒混合物中で行う。適当な溶媒は例えばテトラヒドロフラン(TFH)、ジオキサン、アセトニトリルまたはジメチルホルムアミドである。

反応温度は好ましくは-20 ~ 100 である。

10

20

30

40

50

方法2の反応は同様に好ましくは不活性有機溶媒または溶媒混合物中、少なくとも1種の強塩基、例えばブチルリチウムの存在下に行う。適当な溶媒は例えばTHFである。

反応温度は好ましくは-100 ~ 20 である。

本発明の式(I)の薬害緩和剤は除草活性化合物とともに、あるいはどんな順番でか薬害に至らない濃度で適用する場合は、有害植物に対する除草剤の薬効を低減することなく除草剤の薬害副作用を低減するか、または完全に退行させることができる。

本発明の薬害緩和剤と組み合わせることができる適当な除草剤は例えば以下に示すものである。

A) フェノキシフェノキシ - およびヘテロアリールオキシフェノキシカルボキシル (C₁ - C₄) - アルキルエステル、(C₂ - C₄) - アルケニルエステルおよび(C₃ - C₄) - アルキニルエステル型の除草剤、例えば、

A1) フェノキシフェノキシ - およびベンジルオキシフェノキシカルボン酸誘導体、例えば、

メチル2 - (4 - (2,4 - ジクロロフェノキシ)フェノキシ)プロピオネート(ジクロロオブメチル)、

メチル2 - (4 - (4 - プロモ - 2 - クロロフェノキシ)フェノキシ)プロピオネート(DE-A-2601548参照)

メチル2 - (4 - (4 - プロモ - 2 - フルオロフェノキシ)フェノキシ)プロピオネート(US-A-4808750参照)

メチル2 - (4 - (2 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ)フェノキシ)プロピオネート

(DE-A-2433067参照)

メチル2 - (4 - (2 - フルオロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)フェノキシ)プロピオネート

(US-A-4808750参照)

メチル2 - (4 - (2,4 - ジクロロベンジル)フェノキシ)プロピオネート

(DE-A-2417487参照)

エチル4 - (4 - (4 - トリフルオロメチルフェノキシ)フェノキシ)ペント - 2 - エノエート

メチル2 - (4 - (4 - トリフルオロメチルフェノキシ)フェノキシ)プロピオネート

(DE-A-2433067参照)

A2) 「单核」ヘテロアリールオキシフェノキシアルカンカルボン酸誘導体、例えば、

エチル2 - (4 - (3,5 - ジクロロピリジル - 2 - オキシ)フェノキシ)プロピオネート

(EP-A-2925参照)

プロパルギル2 - (4 - (3,5 - ジクロロピリジル - 2 - オキシ)フェノキシ)プロピオネート

(EP-A-3114参照)

メチル2 - (4 - (3 - クロロ - 5 - トリフルオロメチル - 2 - ピリジルオキシ)フェノキシ)プロピオネート

(EP-A-3890参照)

エチル2 - (4 - (3 - クロロ - 5 - トリフルオロメチル - 2 - ピリジルオキシ)フェノキシ)プロピオネート

(EP-A-3890参照)

プロパルギル2 - (4 - (5 - クロロ - 3 - フルオロ - 2 - ピリジルオキシ)フェノキシ)プロピオネート

(EP-A-191736参照)

ブチル2 - (4 - (5 - トリフルオロメチル - 2 - ピリジルオキシ)フェノキシ)プロピオネート(フルアジホップブチル)、

A3) 「二核」ヘテロアリールオキシフェノキシアルカンカルボン酸誘導体、例えば、

メチルおよびエチル2 - (4 - (6 - クロロ - 2 - キノキサリルオキシ)フェノキシ)ブ

10

20

30

40

50

ロピオネート(キザロホップ-メチルおよびエチル)

メチル2-(4-(6-フルオロ-2-キノキサリルオキシ)フェノキシ)プロピオネート

(J. Pest. Sci. Vol. 10, 61 (1985) 参照)

2-(4-(6-クロロ-2-キノキサリルオキシ)フェノキシ)プロピオン酸および、

2-イソプロピリデンアミノオキシエチル2-(4-(6-クロロ-2-キノキサリルオキシ)フェノキシ)プロピオネート(プロパキザホップおよびエステル)、

エチル(2-(4-(6-クロロベンゾキサゾル-2-イルオキシ)フェノキシ)プロピオネート(フェノキサプロップ-エチル)、そのD(+)異性体(フェノキサプロップ-P-エチル)および、

エチル2-(4-(6-クロロベンゾチアゾル-2-イルオキシ)フェノキシ)プロピオネート

(DE-A-2640730参照)

テトラヒドロフル-2-イルメチル2-(4-(6-クロロキノキサリルオキシ)フェノキシ)プロピオネート

(EP-A-323727参照)

B) スルホニル尿素群の除草剤、例えばピリミジニルまたはトリアジニルアミノカルボニル[ベンゼン-、ピリジン-、ピラゾール-、チオフェン-および(アルキルスルホニル)アルキルアミノ]スルファミド。ピリミジン環またはトリアジン環上の好ましい置換基は、アルコキシ、アルキル、ハロアルコキシ、ハロアルキル、ハロゲンまたはジメチルアミノであり、全ての置換基が相互に独立して組み合わせられることができる。ベンゼン-、ピリジン-、ピラゾール-、チオフェン-または(アルキルスルホニル)アルキルアミノ部分における好ましい置換基は、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、アルコキシアミノカルボニル、ハロアルコキシ、ハロアルキル、アルキルカルボニル、アルコキシアルキル、(アルキルスルホニル)アルキルアミノである。

適当なスルホニル尿素の例を以下に示す。

B1) フェニル-およびベンジルスルホニル尿素および関連化合物、例えば1-(2-クロロフェニルスルホニル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)尿素(クロロスルフロン)、

1-(2-エトキシカルボニルフェニルスルホニル)-3-(4-クロロ-6-メトキシピリミジン-2-イル)尿素(クロリムロン-エチル)、

1-(2-メトキシフェニルスルホニル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)尿素(メチルフロン-メチル)、

1-(2-クロロエトキシフェニルスルホニル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)尿素(トリアスルフロン)、

1-(2-メトキシカルボニルフェニルスルホニル)-3-(4,6-ジメチルピリミジン-2-イル)尿素(スルホメツロン-メチル)、

1-(2-メトキシカルボニルフェニルスルホニル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-3-メチル尿素(トリベヌロン-メチル)、

1-(2-メトキシカルボニルベンジルスルホニル)-3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)尿素(ベンスルフロン-メチル)、

1-(2-メトキシカルボニルフェニルスルホニル)-3-(4,6-ビス(ジフルオロメトキシ)ピリミジン-2-イル)尿素(ピリミスルフロン-メチル)、

3-(4-エチル-6-メトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-1-(2,3-ジヒドロ-1,1-ジオキソ-2-メチルベンゾ[b]チオフェン-7-スルホニル)尿素(EP-A-79683参照)、

3-(4-エトキシ-6-エチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-1-(2,3-ジヒドロ-1,1-ジオキソ-2-メチルベンゾ[b]チオフェン-7-スルホニル)尿素(EP-A-79683参照)、

10

20

30

40

50

3 - (4 - メトキシ - 6 - メチル - 1,3,5 - トリアジン - 2 - イル) - 1 - (2 - メトキシカルボニル - 5 - ヨードフェニルスルホニル) 尿素 (WO 92 / 13845 参照)、DPX-66037, トリフルスルフロン - メチル (Brighton Crop Prot. Conf. -Weeds-1995, p.8 53 参照)、

CGA-277476, (Brighton Crop Prot. Conf. -Weeds-1995, p.79 参照)、メチル 2 - [3 - (4,6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) ウレイドスルホニル] - 4 - メタン - スルホンアミドメチルベンゾエート (WO 95 / 10507 参照)、N,N - ジメチル - 2 - [3 - (4,6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) ウレイドスルホニル] - 4 - ホルミル - アミノベンズアミド (PCT / EP 95 / 01344 参照)、

B2) チエニルスルホニル尿素、例えは

1 - (2 - メトキシカルボニルチオフェン - 3 - イル) - 3 - (4 - メトキシ - 6 - メチル - 1,3,5 - トリアジン - 2 - イル) 尿素 (チフェンスルフロン - メチル)、

B3) ピラゾリルスルホニル尿素、例えは

1 - (4 - エトキシカルボニル - 1 - メチルピラゾル - 5 - イル - スルホニル) - 3 - (4,6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) 尿素 (ピラゾスルフロン - メチル)、メチル 3 - クロロ - 5 - (4,6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) - 1 - メチル - ピラゾール - 4 - カルボキシレート (EP 292613 参照)、メチル 5 - (4,6 - ジメチルピリミジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) - 1 - (2 - ピリジル) - ピラゾール - 4 - カルボキシレート (NC-330, Brighton Crop Prot. Conference-Weeds-1991, Vol. 1, p.45 ~ 参照)、

DPX-A8947, アジムスルフロン, (Brighton Crop Prot. Conf. -Weeds-1995, p.65 参照)、

、

B4) スルホンジアミド誘導体、例えは

3 - (4,6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 1 - (N - メチル - N - メチルスルホニルアミノスルホニル) 尿素 (アミドスルフロン) および構造類縁体 (EP-A-131258 および Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Special Issue XII, 489-497 (1990) 参照)、

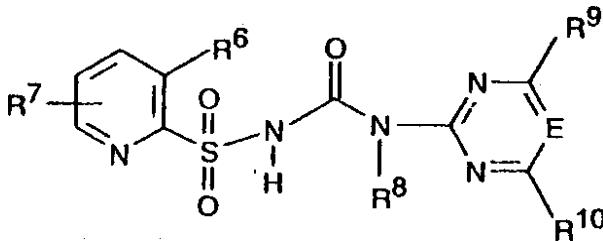
B5) ピリジルスルホニル尿素、例えは

1 - (3 - N,N - ジメチルアミノカルボニルピリジン - 2 - イルスルホニル) - 3 - (4,6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) 尿素 (ニコスルフロン)、

1 - (3 - エチルスルホニルピリジン - 2 - イルスルホニル) - 3 - (- (4,6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) 尿素 (リムスルフロン)、

メチル 2 - [3 - (4,6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) ウレイドスルホニル] - 6 - トリフルオロメチル - 3 - ピリジンカルボキシレート, ナトリウム塩 (DPX-KE459, フルピルスルフロン Brighton Crop Prot. Conf. -Weeds- 1995, p.49 参照)。

DE-A-4000503 および DE-A-4030577 に記載されているようなピリジルスルホニル尿素、好ましくは、下記式：



[式中、

E は CH または N、好ましくは CH であり、

R⁶ は ヨウ素または NR¹¹R¹² であり、

R⁷ は H、ハロゲン、シアノ、(C₁-C₃) - アルキル、(C₁-C₃) - アルコキシ、(C₁-C₃) - ハロアルキル、(C₁-C₃) - ハロアルコキシ、(C₁-C₃) - アルキルチオ、(C₁-C₃) - アルコキシ - (C₁-C₃) - アルキル、(C₁-C₃) - アルコキシカルボニル、モノ - またはジ - ((C₁-C₃) - アルキル) アミノ、(C₁-C₃) - アルキルスルフィニルまたは - スルホニル

10

20

30

40

50

、 $\text{SO}_2\text{-NR}^a\text{R}^b$ または $\text{CO-NR}^a\text{R}^b$ 、特に H であり、

R^a および R^b は相互に独立して各々 H、 $(\text{C}_1\text{-C}_3)$ - アルキル、 $(\text{C}_1\text{-C}_3)$ - アルケニル、 $(\text{C}_1\text{-C}_3)$ - アルキニルであるか、またはいっしょになって $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_5-$ または $(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2-$ であり、

R^8 は H または CH_3 であり、

R^9 はハロゲン、 $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ - アルキル、 $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ - アルコキシ、 $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ - ハロアルコキシ、好ましくは CF_3 、 $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ - ハロアルコキシ、好ましくは OCHF_2 または OCH_2CF_3 であり、

R^{10} は $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ - アルキル、 $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ - ハロアルキル、好ましくは OCHF_2 または $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ - アルコキシであり、そして、

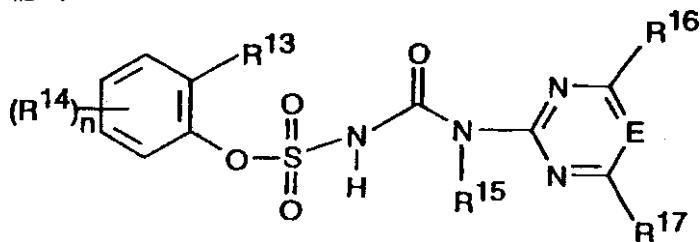
10

R^{11} は $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ - アルキルであり、および、

R^{12} は $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ - アルキルスルホニルであるか、または、

R^{11} と R^{12} は一緒になって式 $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2$ - または $-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2$ の鎖を形成する] の化合物、例えば、3 - (4,6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 1 - (3 - N - メチルスルホニル - N - メチルアミノピリジン - 2 - イル) スルホニル尿素またはその塩、

B6) EP-A-0342569に記載のようなアルコキシフェノキシスルホニル尿素、好ましくは下記式：



20

[式中、

E は CH または N、好ましくは CH であり、

R^{13} はエトキシ、プロポキシまたはイソプロポキシであり、

R^{14} は水素、ハロゲン、 NO_2 、 CF_3 、 CN 、 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ - アルキル、 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ - アルコキシ、 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ - アルキルチオまたは $(\text{C}_1\text{-C}_3)$ - アルコキシカルボニルであり、好ましくはフェニル環の 6 位に有り、

30

n は 1、2 または 3、好ましくは 1 であり、

R^{15} は水素、 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ - アルキルまたは $(\text{C}_1\text{-C}_3)$ - アルケニルであり、

R^{16} 、 R^{17} は相互に独立して各々ハロゲン、 $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ - アルキル、 $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ - アルコキシ、 $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ - ハロアルキル、 $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ - ハロアルコキシまたは $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ - アルコキシ - $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ - アルキル、好ましくは OCH_3 または CH_3 である] の化合物、例えば 3 - (4,6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 1 - (2 - エトキシフェノキシ) スルホニル尿素またはその塩、

30

B7) イミダゾリルスルホニル尿素、例えば

MON 37500、スルホスルフロン (Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, p.57 参照)、および他の関連スルホニル尿素誘導体およびそれらの混合物。

40

C) シクロヘキサンジオン除草剤、例えば

メチル 3 - (1 - アリルオキシイミノブチル) - 4 - ヒドロキシ - 6,6 - ジメチル - 2 - オキソシクロヘキス - 3 - エンカルボキシレート (アロキシジム)、

2 - (1 - エトキシイミノブチル) - 5 - (2 - エチルチオプロピル) - 3 - ヒドロキシシクロヘキス - 2 - エン - 1 - オン (セソキシジム)、

2 - (1 - エトキシイミノブチル) - 5 - (2 - フェニルチオプロピル) - 3 - ヒドロキシシクロヘキス - 2 - エン - 1 - オン (クロプロキシジム)、

2 - (1 - (3 - クロロアリルオキシ)イミノブチル) - 5 - [2 - (エチルチオ)プロピル] - 3 - ヒドロキシシクロヘキス - 2 - エン - 1 - オン、

2 - (1 - (3 - クロロアリルオキシ)イミノプロピル) - 5 - [2 - (エチルチオ)ブ

50

ロピル] - 3 - ヒドロキシシクロヘキス - 2 - エン - 1 - オン (クレトジム)、
2 - (1 - (エトキシイミノ) ブチル) - 3 - ヒドロキシ - 5 - (チアン - 3 - イル) シ
クロヘキス - 2 - エノン (シクロキシジム)、

または

2 - (1 - エトキシイミノプロピル) - 5 - (2,4,6 - トリメチルフェニル) - 3 - ヒド
ロキシシクロヘキス - 2 - エン - 1 - オン (トラルコキシジム)、

D) イミダゾリノン除草剤、例えば

メチル 2 - (4 - イソプロピル - 4 - メチル - 5 - オキソ - 2 - イミダゾリン - 2 - イル
)- 5 - メチルベンゾエートおよび

2 - (4 - イソプロピル - 4 - メチル - 5 - オキソ - 2 - イミダゾリン - 2 - イル) - 4
- メチル安息香酸 (イマザメタベンズ)、

5 - エチル - 2 - (4 - イソプロピル - 4 - メチル - 5 - オキソ - 2 - イミダゾリン - 2
- イル) ピリジン - 3 - カルボン酸 (イマゼサピル)、

2 - (4 - イソプロピル - 4 - メチル - 5 - オキソ - 2 - イミダゾリン - 2 - イル) キノ
リン - 3 - カルボン酸 (イマザキン)、

2 - (4 - イソプロピル - 4 - メチル - 5 - オキソ - 2 - イミダゾリン - 2 - イル) ピリ
ジン - 3 - カルボン酸 (イマザピル)、

5 - メチル - 2 - (4 - イソプロピル - 4 - メチル - 5 - オキソ - 2 - イミダゾリン - 2
- イル) ピリジン - 3 - カルボン酸 (イマゼタメタピル)、

E) トリアゾロピリミジンスルホンアミド誘導体、例えば

N - (2,6 - ジフルオロフェニル) - 7 - メチル - 1,2,4 - トリアゾロ - (1,5-c) - ピリ
ミジン - 2 - スルホンアミド (フルメツラム)、

N - (2,6 - ジクロロ - 3 - メチルフェニル) - 5,7 - ジメトキシ - 1,2,4 - トリアゾロ -
(1,5-c) - ピリミジン - 2 - スルホンアミド、

N - (2,6 - ジフルオロフェニル) - 7 - フルオロ - 5 - メトキシ - 1,2,4 - トリアゾロ -
(1,5-c) - ピリミジン - 2 - スルホンアミド、

N - (2,6 - ジクロロ - 3 - メチルフェニル) - 7 - クロロ - 5 - メトキシ - 1,2,4 - ト
リアゾロ - (1,5-c) ピリジン - 2 - スルホンアミド、

N - (2 - クロロ - 6 - メトキシカルボニル) - 5,7 - ジメチル - 1,2,4 - トリアゾロ -
(1,5-c) - ピリミジン - 2 - スルホンアミド (例えばEP-A-343 752, US-4 988 812参照)

、

F) ベンゾイルシクロヘキサンジオン誘導体、例えば

2 - (2 - クロロ - 4 - メチルスルホニルベンゾイル) シクロヘキサン - 1,3 - ジオン (S
C-0051, EP-A-37963参照)、

2 - (2 - ニトロベンゾイル - 4,4 - ジメチルシクロヘキサン - 1,3 - ジオン (EP-A-27463
4参照)、

2 - (2 - ニトロ - 3 - メチルスルホニルベンゾイル) - 4,4 - ジメチルシクロヘキサン
- 1,3 - ジオン (WO 91 / 13548参照)、

G) ピリミジニルオキシピリミジンカルボン酸誘導体またはピリミジニルオキシ - 安息香
酸誘導体、例えば

ベンジル 3 - (4,6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) オキシピリジン - 2 - カルボキ
シレート (EP-A-249 707)、

メチル 3 - (4,6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) オキシピリジン - 2 - カルボキシ
レート (EP-A-249 707)、

2,6 - ビス [(4,6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) オキシ] 安息香酸 (EP-A-321 846
)、

1 - エトキシカルボニルオキシエチル 2,6 - ビス [(4,6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イ
ル) オキシ] ベンゾエート (EP-A-472 113) および

H) S - (N - アリール - N - アルキルカルバモイルメチル) ジチオホスホニックエステ
ル例えば S - [N - (4 - クロロフェニル) - N - イソプロピルカルバモイルメチル] O

20

30

40

50

, O - ジメチルジチオホスフェート (アニロホス)。

上記した A ~ H の群の除草剤は当業者の知るものであり、一般的に、"The Pesticide Manual", The British Crop Protection Council および the Royal Soc. of Chemistry, 10th edition, 1994 または "Agricultural Chemicals Book II-Herbicides" by W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 または "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA 1990 に記載されている。

記載した除草活性物質および薬害緩和剤は同時に (レディミックスとしてまたはタンクミックス法により) または、いずれか順序で順々に施用することができる。薬害緩和剤: 除草剤の重量比は広範に変化でき、好ましくは 1 : 10 ~ 10 : 1、特に 1 : 10 ~ 5 : 1 の範囲である。各々の場合において最適である除草剤と薬害緩和剤の量は使用する除草剤の種類 10 または使用する薬害緩和剤により、そして処理すべきはえている植物の性質により変化し、そして、簡単な予備実験により個々の場合において決定することができる。

薬害緩和剤を使用する主な対象は穀物類 (小麦、ライ麦、大麦、カラスムギ、コメ、トウモロコシ、モロコシ類)、更に綿花や大豆であり、好ましくは穀物、特に好ましくはトウモロコシである。

本発明の式 (I) の薬害緩和剤で特に好都合な点は、それらをスルホニル尿素の群に属する除草剤と組み合わせた場合にみとめられる。この構造に属する除草剤の一部は特に穀物、例えばトウモロコシでは使用できないか、または十分な選択性がえられなかった。このような除草剤の場合でもこれらを本発明の薬害緩和剤と組み合わせることにより穀物やトウモロコシで顕著な選択性が達成できる。

その特性に応じて、式 (I) の薬害緩和剤は作物植物の種子に対して前処理 (種子散布) するか、または、播種前に種子溝に配合しておくか、または、植物の発芽前後に除草剤とともに使用することができる。発芽前の処理には、播種前の耕地の処理のみならず、まだ生育が始まっていない耕地の播種後の地区の処理も含まれる。好ましくは除草剤とともに使用する。この目的のためにはタンクミックスおよびレディミックスが使用できる。

適応例および使用する除草剤に応じて、必要な薬害緩和剤の施用比率は広範に変化し、一般的にヘクタール当たり活性化合物 0.001 ~ 5 kg、好ましくは 0.005 ~ 0.5 kg の範囲である。

式 (I) の化合物およびこれと 1 種以上の上記除草剤との混合剤は、特定の生物学的および / または物理化学的パラメーターに応じて種々の方法で製剤できる。適当な製剤の例として挙げられるものは、水和剤 (WP)、水溶性粉剤 (SP)、水溶性濃縮物、乳剤 (EC)、エマルジョン (EW) 例えば O / W または W / O のエマルジョン、噴霧用の溶液または懸濁液、懸濁乳剤、懸濁濃縮剤 (SC)、油性または水性の分散液、油混和性溶液、カプセル懸濁液 (CS)、粉剤 (DP)、種子ドレッシング製品、散布および土壤適用のための顆粒製剤、微小顆粒、噴霧顆粒、コーティング顆粒および吸着顆粒の形態の顆粒 (GR)、土壤適用または散布による適用のための顆粒、水分散性顆粒 (WG)、水溶性顆粒 (SG)、ULV 製剤、マイクロカプセルおよびワックスである。

これらの個々の製剤の種類は原則として既知であり、例えば、

Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (chemical technology),

Volume 7, C. Hauser Verlag Munich, 4th edition 1986, Wade van

Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973;

K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd edition 1979, G. Goodwin

Ltd. London

に記載されている。

不活性物質、界面活性剤、溶媒および他の添加剤のような、製剤助剤として必要なものも既知であり、例えば、

10

20

30

40

50

Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd edition, Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry" ; 2nd edition, J. Wiley & Sons, N.Y. ; C. Marsden, "Solvents Guide" ; 2nd edition, Interscience, N.Y. 1963 ; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J. ; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964 ; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte" [surface-active ethylene oxide adducts], Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Kuchler, "Chemische Technologie" [chemical technology], Volume 7, 10

C. Hauser Verlag Munich, 4th edition 1986

に記載されている。

これらの製剤を基剤として、他の農薬活性物質、肥料および／または成長調整剤との組み合わせを、例えばレディミックスやタンクミックスの形態で調製することも可能である。水和剤は水中に均一に分散する製剤であり、活性成分の他に、イオン系および／または非イオン系界面活性剤（湿润剤、分散剤）、例えば、ポリオキシエチル化アルキルフェノール、ポリオキシエチル化脂肪族アルコール、ポリオキシエチル化脂肪族アミン、脂肪族アルコールポリグリコールエーテルスルフェート、アルカンスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、リグノスルホン酸ナトリウム、2,2 - ジナフチルメタン - 6,6 - ジスルホン酸ナトリウム、ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、またはナトリウムオレオイルメチルタウリネートも、希釈剤または不活性物質に加えて含有する。 30

乳剤は、活性物質を有機溶媒、例えばブタノール、シクロヘキサン、ジメチルホルミアミド、キシレンまたは高沸点の芳香族または炭化水素、または有機溶媒の混合物に、1種または2種以上のイオン系および／または非イオン系の界面活性剤（乳化剤）を加えながら溶解することにより調製する。乳化剤として使用できる物質の例は、カルシウムデシルベンゼンスルホネートのようなカルシウムアルキルアリールスルホネート類、または非イオン系乳化剤、例えば脂肪酸ポリグリコールエステル、アルキルアリールポリグリコールエーテル、脂肪族アルコールポリグリコールエーテル、プロピレンオキシド／エチレンオキシド縮合物、アルキルポリエーテル、ソルビタンエステル、例えばソルビタン脂肪酸エステル、またはポリオキシエチレンソルビタンエステル、例えばポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルである。 40

粉剤は活性物質を微細分散した固体物質、例えばタルク、天然粘土例えばカオリン、ベントナイトおよびパイロフィライトまたはケイソウ土とともに粉碎することにより調製する。

懸濁液濃縮物は水性または油性であることができる。これらは、市販のビーズミルを用い、界面活性剤を添加するか、添加することなく、例えば、他の種類の製剤で前述したものを湿式粉碎することにより調製できる。

エマルジョン、例えば、O/Wエマルジョン（EW）は、例えば攪拌機、コロイドミルおよび／または静電気ミキサーにより、水性溶媒を用いて、例えば他の種類の製剤で前述した界面活性剤の存在下または不存在下で調製できる。 50

顆粒は活性物質を吸着性の顆粒化された不活性物質に噴霧するか、または、活性物質の濃縮物を砂、カオリナイトまたは顆粒化された不活性物質の表面に向けてバインダー例えばポリビニルピロリドン、ナトリウムポリアクリレートまたは鉱物油を併用しながら適用することにより調整できる。このような活性化物質はまた、所望により肥料との混合物として、肥料顆粒の調製のための従来法でも顆粒化することができる。

一般的に水分散性顆粒は噴霧乾燥、流動床顆粒化、ディスク顆粒化、高速ミキサーによる混合および押し出し法のような慣用的な方法により固体不活性物質を用いることなく調製する。

ディスク、流動床、押し出しおよび噴霧顆粒の調製については、例えば、“Spray-Drying Handbook” 3rd edition, 1979, G. Goodwin Ltd., London ; J.E. Browning, “Agglomeration”, Chemical and Engineering 1967, pages 147 et seq. ; “Perry's Chemical Engineer's Handbook”, 5th edition, McGraw-Hill, New York 1973, p.8-57に記載の方法を参照されたい。10

作物保護剤の製剤に関する詳細は、例えば、G.C. Kringman, “Weed Control as a Science”, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, pages 81-96 and J.D. Freyer, S. A. Evans, “Weed Control Handbook”, 5th edition, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, pages 101-103を参照されたい。

一般的に、農薬製剤は式 (I) の活性物質 (薬害緩和剤) または薬害緩和剤 / 除草剤混合物を0.1～99重量%、特に0.1～95重量%、固体または液体の添加物を1～99.9重量%、特に5～99.8重量%、および、界面活性剤を0～25重量%、特に0.1～25重量%含有する。20

水和剤の場合は、活性物質の濃度は例えば10～90重量%であり、100%とするための残余は慣用的な製剤成分よりなる。乳剤の場合は、活性成分の濃度は約1～90重量%、好ましくは5～80重量%である。散粉剤処方は活性成分1～30重量%、大部分の場合、好ましくは活性成分5～20重量%を含有し；噴霧用溶液は活性成分約0.05～80重量%、好ましくは2～50重量%を含有する。水分散性顆粒の場合は、活性成分の含有量は部分的には活性化合物が液体か固体か、そしてどのような顆粒化助剤、充填剤などを使用するかにより異なる。水分散性顆粒の活性物質の含有量は例えば1～95重量%、好ましくは10～80重量%である。

そのほか、活性成分の上記製剤は適宜、粘着付与剤、湿潤剤、分散剤、乳化剤、浸透剤、保存料、凍結防止剤、溶媒、充填剤、担体、着色料、消泡剤、蒸発防止剤およびpHおよび粘度調節剤など各々慣用的なものを含有してよい。30

使用の際は、市販形態の製剤は、所望により、慣用的な方法で、例えば水和剤、乳剤、分散剤および水分散性顆粒の場合は水を用いて希釈する。

散粉剤、顆粒および噴霧用溶液の形態の製剤は、通常は使用前に他の不活性物質で更に希釈することはない。薬害緩和剤の施用必要量は外的条件、特に、温度、湿度、および使用する除草剤の性質により異なる。

以下の実施例により本発明を説明する。

A. 製剤例

a) 式 (I) の化合物または除草剤と式 (I) の薬害緩和剤の活性物質混合物10重量%、および、不活性物質としてのタルク90重量%を混合し、混合物をハンマーミルで粉碎することにより粉剤を得る。40

b) 水に容易に分散する水和剤は、式 (I) の化合物または除草剤と式 (I) の薬害緩和剤の活性物質混合物25重量%、不活性物質としてのカオリン含有水晶64重量%、カリウムリグノスルホネート10重量%および湿潤剤および分散剤としてのナトリウムオレオイルメチルタウリネート1重量%を混合し、混合物をピンディスクミルで粉碎することにより得る。

c) 水に容易に分散する分散性濃縮物は式 (I) の化合物または除草剤と式 (I) の薬害緩和剤の活性物質混合物20重量%をアルキルフェニルポリグリコールエーテル (Triton X-207) 重量%、イソトリデカノールポリグリコールエーテル (8EO) 3重量%およびパラフィン系鉱物油 (沸点範囲は例えば約255～277) 71重量%と混合し、混合物をボール

ミルで5ミクロン未満の微細度となるまで粉碎することにより得る。

d) 乳剤は式(I)の化合物または除草剤と式(I)の薬害緩和剤の活性物質混合物15重量%、溶媒としてのシクロヘキサン75重量%、および、乳化剤としてのエトキシリ化ノニルフェノール10重量%から得る。

e) 水分散性顆粒は式(I)の化合物または除草剤と式(I)の薬害緩和剤の活性物質混合物75重量%、

リグノスルホン酸カルシウム10重量%、

ラウリル硫酸ナトリウム5重量%、

ポリビニルアルコール3重量%、および、

カオリン7重量%、

10

を混合し、混合物をピンディスクミルで粉碎し、粉末を流動床中で顆粒化液としての水を噴霧しながら顆粒化することにより得る。

f) 水分散性顆粒もまた、

式(I)の化合物または除草剤と式(I)の薬害緩和剤の活性物質混合物25重量%、

ナトリウム2,2-ジナフチルメタン-6,6-ジスルホネート5重量%、

ナトリウムオレオイルメチルタウリネート2重量%、

ポリビニルアルコール1重量%、

炭酸カルシウム17重量%、

水50重量%

20

をコロイドミル中でホモゲナライズおよび予備粉碎し、その後、混合物をビーズミル中で粉碎し、得られた懸濁液を単一物質ノズルを用いて噴霧塔内で噴霧し乾燥することにより得る。

B. 製造例

1. エチル(E)-2-フルオロ-3-(4-クロロフェニル)プロペノエート(表1の実施例1.1)

-78 アルゴン下トリエチル2-フルオロ-2-ホスホノアセテート5.42g(22.4ミリモル)をまずTHF 35mlに入れ、2.5M BuLi溶液8.92ml(22.4ミリモル)と混合する。30分後、この温度で、THF 50mlに溶解した4-クロロベンズアルデヒド2.81g(20ミリモル)を滴加する。2時間-78の後、混合物を更に5時間室温で攪拌する。半-濃塩酸約60mlを添加し、有機層を分離し、飽和NaCl溶液2×25mlおよび水25mlで洗浄し、乾燥し、濃縮し、無色油状物として生成物を得る。

30

収量: 2.59g(57%)、¹H NMR(CDCl₃, ppm; TMS): d=1.25(t, 3H), 4.25(q, 2H), 6.82(d, 24Hz, 1H), 7.35(dd, 4H)

2. エチル(E)-2-フルオロ-3-(4-トリフルオロメチルフェニル)プロペノエート(表1の実施例1.2)

-78 アルゴン下、トリエチル2-フルオロ-2-ホスホノアセテート5.33g(22ミリモル)をまずTHF 35mlに添加し、2.5M BuLi溶液10ml(26ミリモル)と混合する。この温度で30分の後、THF 50mlに溶解した4-トリフルオロメチルベンズアルデヒド5.33g(22ミリモル)を滴加する。2時間-78の後、混合物を更に5時間室温で攪拌する。半-濃塩酸約60mlを添加し、有機層を分離し、飽和NaCl溶液2×25mlおよび水25mlで洗浄し、乾燥し、濃縮し、樹脂状物として生成物を得る。

40

収量: 4.12g(71%)、¹H NMR(d₆-DMSO, ppm; TMS): d=1.17(t, 3H), 4.20(q, 2H), 7.31(d, 24Hz, 1H), 7.72(dd, 4H)

3. エチル(Z)-2-フルオロ-3-(4-クロロフェニル)プロペノエート(表2の実施例2.1)

室温で、ジエチルオキサロフルオロアセテートのナトリウム塩6g(26.3ミリモル)をTHF 200mlに懸濁し、4-クロロベンズアルデヒド3.7g(26.3ミリモル)と混合する。混合物を3時間還流下に加熱し、濃縮し、ジエチルエーテルに溶解し、飽和KHCO₃溶液とともに攪拌する。有機層を分離しMgSO₄上に乾燥し、溶液を濃縮する。Kugelrohr蒸留により固化樹脂として生成物を得る。

50

収量 : 4.5 g (75 %) , ¹H NMR (d₆-DMSO, ppm ; TMS) : d=1.31 (t, 3H) , 4.32 (q, 2H) , 7.10 (d, 36Hz, 1H) , 7.62 (dd, 4H)

4 . エチル (Z) - 2 - フルオロ - 3 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) プロペノエート (表 2 の実施例2.2)

室温で、ジエチルオキサロフルオロアセテートのナトリウム塩26.2 g (115ミリモル) をTHF 120mLに懸濁し、4 - トリフルオロメチルベンズアルデヒド20 g (115ミリモル) と混合する。混合物を3時間還流下に加熱し、濃縮し、ジエチルエーテルに溶解し、飽和KHCO₃溶液とともに攪拌する。有機層を分離しMgSO₄上に乾燥し、溶液を濃縮する。Kugelrohr蒸留により固化樹脂として生成物を得る。

収量 : 21.4 g (71 %) , ¹H NMR (d₆-DMSO, ppm ; TMS) : d=1.35 (t, 3H) , 4.32 (q, 2H) , 7.20 (d, 35Hz, 1H) , 7.85 (dd, 4H) 10

5 . (Z) - 2 - フルオロ - 3 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) プロピオン酸 (表 2 の実施例2.32)

室温で、(Z) - エチル - 2 - フルオロ - 3 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) プロピオネート15.0 g (57ミリモル) をメタノール150mLに懸濁し、水50mLに溶解した水酸化ナトリウム21.0 g (0.52モル) と混合する。混合物を室温で1時間攪拌し、濃縮し、2N塩酸でpH 4とする。沈殿を吸引濾過し、水で洗浄し、乾燥する。

収量 : 10.8 g (81 %) 、融点 : 210

6 . (Z) - 2 - フルオロ - 3 - (4 - クロロフェニル) プロピオン酸 (表 2 の実施例2.49) 20

室温で、(Z) - エチル - 2 - フルオロ - 3 - (4 - クロロフェニル) プロピオネート12.8 g (56ミリモル) をメタノール100mLに懸濁し、水50mLに溶解した水酸化ナトリウム21.0 g (0.52モル) と混合する。混合物を室温で1時間攪拌し、濃縮し、2N塩酸でpH 4とする。沈殿を吸引濾過し、水で洗浄し、乾燥する。

収量 : 11.5 g (92 %) 、融点 : 285

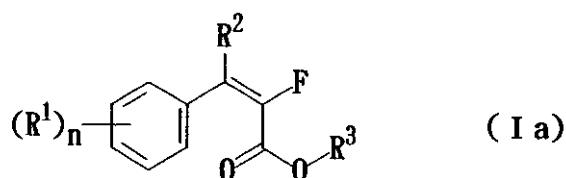
7 . プチル (Z) - 2 - フルオロ - 3 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) プロペノエート (表 2 の実施例2.34)

室温でエチル (Z) - 2 - フルオロ - 3 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) プロペノエート5.0 g (19ミリモル) をまずブタノール40mLに添加し、チタニウムテトライソプロポキシド1mLと混合し、4時間還流下に加熱する。反応混合物を減圧下濃縮乾固し、粗生成物をカラムクロマトグラフィー (溶離剤 : 石油エーテル / �酢酸エチル = 9 / 1) で精製する。 30

収量 : 4.9 g (89 %) , ¹H NMR (CDCl₃, ppm ; TMS) : 0.98 (t, 3H) , 1.44 (m, 2H) , 1.73 (m, 2H) , 4.29 (t, 2H) , 6.86 (d, 34Hz, 1H) , 7.38 (dd, 2H) , 7.58 (d, 2H)

同様の方法で得ることのできる一連の式 (I) の化合物を以下の表に例示する。

表1：式(Ia)の化合物



No.	(R ¹) _n	R ²	R ³	物理的データ(¹ H NMR)	
1.1	4-Cl	H	Et	1.25(t, 3H), 4.25(q, 2H), 6.82(d, 24Hz, 1H), 7.35(dd, 4H)	10
1.2	4-CF ₃	H	Et	1.17(t, 3H), 4.20(q, 2H), 7.31(d, 24Hz, 1H), 7.72(dd, 4H)	
1.3		H	Et	1.14(t, 3H), 4.19(q, 2H), 7.20(d, 25Hz, 1H), 7.36(m, 3H), 7.51(m, 2H)	
1.4	2,4-Di-Cl	H	Et	1.21(t, 3H), 4.20(q, 2H), 6.87(d, 20Hz, 1H), 7.22(m, 1H), 7.40(m, 2H)	20
1.5	2,4-Di-F	H	Et	1.22(t, 3H), 4.24(q, 2H), 6.80(d, 24Hz, 1H), 6.85(m, 2H), 7.50(m, 1H)	
1.6	4-F	H	Et	1.25(t, 3H), 4.23(q, 2H), 6.84(d, 23Hz, 1H), 7.01(m, 2H), 7.48(m, 2H)	30
1.7	2-F	H	Et		
1.8	3-F	H	Et		
1.9	2-Cl	H	Et		
1.10	3-Cl	H	Et		
1.11	3,4-Di-Cl	H	Et		
1.12	2,4-Di-F	H	H		40
1.13	4-OMe	H	Et		
1.14	2,4-Di-F	H	CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁		
1.15	2,4-Di-F	H	n-Bu		
1.16	4-CF ₃	H	CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁		

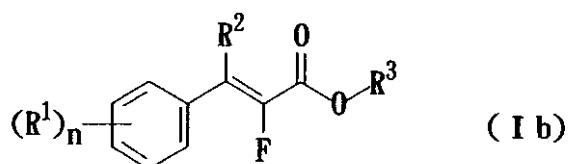
No.	(R ¹) _n	R ²	R ³	物理的データ(¹ H NMR)
1.17	4-CF ₃	H	n-Bu	
1.18	3, 4-Di-Cl	H	CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁	
1.19	3, 4-Di-Cl	H	n-Bu	
1.20	4-Me	H	Et	
1.21	4-OC ₆ H ₅	H	Et	10
1.22	4-OCF ₂ CF ₂ H	H	Et	
1.23	4-C ₆ H ₅	H	Et	
1.24	4-OCF ₃	H	Et	
1.25	4-SMe	H	Et	
1.26	4-CH(CH ₃) ₂	H	Et	
1.27	4-Br	H	Et	20
1.28	2-CF ₃	H	Et	
1.29	3-CF ₃	H	Et	
1.30	4-OCF ₂ H	H	Et	
1.31	2-COOMe	H	Et	
1.32	4-CF ₃	H	H	
1.33	4-Br	H	CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁	30
1.34	4-Cl	H	n-Bu	
1.35	4-Cl	H	CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁	
1.36	4-Cl	H	H	
1.37	4-SO ₂ Me	H	Et	
1.38	4-Cl, 3-CF ₃	H	Et	
1.39	3, 4-Di-Br	H	Et	
1.40	3, 4-Di-Br	H	H	40
1.41	3, 4-Di-Cl	H	Me	
1.42	3-Cl	H	H	
1.43	2-NO ₂	H	Et	

No.	(R ¹) _n	R ²	R ³	物理的データ(¹ H NMR)
1. 44	2-NO ₂ , 5-Cl	H	Me	
1. 45	3, 5-Di-Cl	H	Et	
1. 46	4-Cl	H	Me	
1. 47	4-CF ₃	H	Me	
1. 48	4-CF ₃	H	Pr	10
1. 49	4-CF ₃	H	i-Bu	
1. 50	4-CF ₃	H	t-Bu	
1. 51	4-CF ₃	H	(CH ₂) ₄ -CH ₃	
1. 52	4-CF ₃	H	(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂	
1. 53	4-CF ₃	H	CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH ₃	
1. 54	4-CF ₃	H	CH ₂ -CH=CH ₂	20
1. 55	4-CF ₃	H	(CH ₂) ₂ -O-C ₄ H ₉	
1. 56	4-CF ₃	H	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅	
1. 57	4-CF ₃	H	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	
1. 58	4-CF ₃	H	i-C ₈ H ₁₇	
1. 59	4-CF ₃	H	Na	塩
1. 60	4-CF ₃	H	K	塩
1. 61	4-CF ₃	H	NH ₄	塩
1. 62	4-CF ₃	H	NH ₂ (CH ₃) ₂	塩
1. 63	4-CF ₃	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃	塩
1. 64	4-CF ₃	H	NH ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂	塩
1. 65	4-Cl	H	i-Pr	
1. 66	4-Cl	H	Pr	40
1. 67	4-Cl	H	i-Bu	
1. 68	4-Cl	H	t-Bu	
1. 69	4-Cl	H	(CH ₂) ₄ -CH ₃	
1. 70	4-Cl	H	(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂	

No.	(R ¹) _n	R ²	R ³	物理的データ(¹ H NMR)
1. 71	4-Cl	H	CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH ₃	
1. 72	4-Cl	H	CH ₂ -CH=CH ₂	
1. 73	4-Cl	H	(CH ₂) ₂ -O-C ₄ H ₉	
1. 74	4-Cl	H	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅	
1. 75	4-Cl	H	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	10
1. 76	4-Cl	H	i-C ₈ H ₁₇	
1. 77	4-Cl	H	Na	塩
1. 78	4-Cl	H	K	塩
1. 79	4-Cl	H	NH ₄	塩
1. 80	4-Cl	H	NH ₂ (CH ₃) ₂	塩
1. 81	4-Cl	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃	塩
1. 82	4-Cl	H	NH ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂	塩
1. 83	3, 4-Di-Cl	H	Pr	
1. 84	3, 4-Di-Cl	H	i-Bu	
1. 85	3, 4-Di-Cl	H	t-Bu	
1. 86	3, 4-Di-Cl	H	(CH ₂) ₄ -CH ₃	
1. 87	3, 4-Di-Cl	H	(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂	30
1. 88	3, 4-Di-Cl	H	CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH ₃	
1. 89	3, 4-Di-Cl	H	CH ₂ -CH=CH ₂	
1. 90	3, 4-Di-Cl	H	(CH ₂) ₂ -O-C ₄ H ₉	
1. 91	3, 4-Di-Cl	H	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅	
1. 92	3, 4-Di-Cl	H	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	40
1. 93	3, 4-Di-Cl	H	i-C ₈ H ₁₇	
1. 94	3, 4-Di-Cl	H	Na	塩
1. 95	3, 4-Di-Cl	H	K	塩
1. 96	3, 4-Di-Cl	H	NH ₄	塩

No.	(R ¹) _n	R ²	R ³	物理的データ(¹ H NMR)
1. 97	3, 4-Di-Cl	H	NH ₂ (CH ₃) ₂	塩
1. 98	3, 4-Di-Cl	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃	塩
1. 99	3, 4-Di-Cl	H	NH ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂	塩
1. 100	3, 4-Di-Cl	H	i-Pr	
1. 101	4-CF ₃	H	i-Pr	10
1. 102	2, 4-Di-Cl	H	H	
1. 103	2, 4-Di-Cl	H	(CH ₂) ₂ -OMe	
1. 104	2, 4-Di-Cl	H	n-Bu	
1. 105	2, 4-Di-Cl	H	i-Bu	
1. 106	2, 4-Di-Cl	H	(CH ₂) ₂ -OC ₂ H ₅	
1. 107	3, 4-Di-Cl	H	(CH ₂) ₂ -OMe	20

表2：式(Ib)の化合物



No.	(R ¹) _n	R ²	R ³	物理的データ (¹H NMR, b.p., 等)	
2.1	4-Cl	H	Et	1.31(t, 3H), 4.32(q, 2H), 7.10(d, 36Hz, 1H), 7.62(dd, 4H)	10
2.2	4-CF ₃	H	Et	1.35(t, 3H), 4.32(q, 2H), 7.20(d, 35Hz, 1H), 7.85(dd, 4H)	
2.3	H	H	Et	沸点 : 143°C(19mbar)	
2.4	2,4-Di-Cl	H	Et	1.35(t, 3H), 4.37(q, 2H), 7.20(d, 35Hz, 1H), 7.50(m, 2H), 7.85(m, 1H)	20
2.5	2,4-Di-F	H	Et	1.40(t, 3H), 4.38(q, 2H), 6.90(m, 2H), 7.15(d, 35Hz, 1H), 7.92(m, 1H)	
2.6	4-F	H	Et	1.31(t, 3H), 4.32(q, 2H), 7.10(d, 36Hz, 1H), 7.34(m, 2H), 7.80(m, 2H)	
2.7	2-F	H	Et	1.32(t, 3H), 4.32(q, 2H), 7.10(d, 38Hz, 1H), 7.35(m, 2H), 7.52(m, 1H), 7.85(m, 1H)	30
2.8	3-F	H	Et	1.31(t, 3H), 4.32(q, 2H), 7.13(d, 38Hz, 1H), 7.28(m, 1H), 7.57(m, 2H)	
2.9	2-Cl	H	Et	1.32(t, 3H), 4.35(q, 2H), 7.25(d, 38Hz, 1H), 7.47(m, 2H), 7.60(m, 1H), 7.85(m, 1H)	40
2.10	3-Cl	H	Et	1.31(t, 3H), 4.31(q, 2H), 7.10(d, 35Hz, 1H), 7.50(m, 2H), 7.68(m, 1H), 7.75(s, 1H)	
2.11	3,4-Di-Cl	H	Et	1.30(t, 3H), 4.30(q, 2H), 7.18(d, 38Hz, 1H), 7.75(d, 2H), 7.98(s, 1H)	

No.	(R ¹) _n	R ²	R ³	物理的データ (¹H NMR, b. p., 等)	
2.12	2, 4-Di-F	H	H	6.80(d, 36Hz, 1H), 7.15(m, 1H), 7.32(m, 1H), 7.85(m, 1H)	
2.13	4-OMe	H	Et	1.30(t, 3H), 3.80(s, 3H), 4.25(q, 2H), 7.02(d, 38Hz, 1H), 7.03(d, 2H), 7.67(d, 2H)	
2.14	2, 4-Di-F	H	CH(CH ₃)—C ₅ H ₁₁	n _D : 1.4680(21°C)	10
2.15	2, 4-Di-F	H	n-Bu	0.92(t, 3H), 1.40(m, 2H), 1.70(m, 2H), 4.28(t, 2H), 7.00(d, 35Hz, 1H), 7.20(m, 1H), 7.37(m, 1H), 7.90(m, 1H)	
2.16	4-CF ₃	H	CH(CH ₃)—C ₅ H ₁₁	n _D : 1.4720(23°C)	
2.17	4-CF ₃	H	n-Bu	0.98(t, 3H), 1.45(m, 2H), 1.72(m, 2H), 4.31(t, 2H), 6.92(d, 32Hz, 1H), 7.70(dd, 4H)	20
2.18	3, 4-Di-Cl	H	CH(CH ₃)—C ₅ H ₁₁	n _D : 1.5147(22°C)	
2.19	3, 4-Di-Cl	H	n-Bu	0.98(t, 3H), 1.43(m, 2H), 1.72(m, 2H), 4.30(t, 2H), 6.80(d, 33Hz, 1H), 7.48(d, 2H), 7.73(s, 1H)	
2.20	4-Me	H	Et	n _D : 1.5428(23°C)	
2.21	4-OC ₆ H ₅	H	Et	1.32(t, 3H), 4.32(q, 2H), 6.88(d, 35Hz, 1H), 7.10(m, 5H), 7.35(d, 2H), 7.60(d, 2H)	30
2.22	4-OCF ₂ -CF ₂ H	H	Et	1.38(t, 3H), 4.38(q, 2H), 5.92(tt, 1H), 6.90(d, 35Hz, 1H), 7.22(d, 2H), 7.65(d, 2H)	
2.23	4-C ₆ H ₅	H	Et	1.37(t, 3H), 4.30(q, 2H), 6.92(d, 35Hz, 1H), 7.4(m, 3H), 7.6(m, 6H)	40
2.24	4-OCF ₃	H	Et	1.40(t, 3H), 4.37(q, 2H), 6.90(d, 33Hz, 1H), 7.22(d, 2H), 7.65(d, 2H)	
2.25	4-SMe	H	Et	1.39(t, 3H), 2.48(s, 3H), 4.32(q, 2H), 6.85(d, 38Hz, 1H), 7.22(d, 2H), 7.55(d, 2H)	

No.	$(R^1)_n$	R^2	R^3	物理的データ (1H NMR, b.p., 等)	
2.26	4-CH(CH ₃) ₂	H	Et	1.22(d, 6H), 1.38(t, 3H), 2.90(m, 1H), 4.35(q, 2H), 6.90(q, 36Hz, 1H), 7.25(d, 2H), 7.60(d, 2H)	
2.27	4-Br	H	Et	1.38(t, 3H), 4.32(q, 2H), 6.87(d, 38Hz, 1H), 7.50(m, 4H)	
2.28	2-CF ₃	H	Et	n_D : 1.4782(25°C)	10
2.29	3-CF ₃	H	Et	1.39(t, 3H), 4.37(q, 2H), 6.92(d, 32Hz, 1H), 7.57(m, 2H), 7.83(m, 2H)	
2.30	4-OCF ₂ H	H	Et	1.39(t, 3H), 4.35(q, 2H), 6.59(t, 71Hz, 1H), 6.90(d, 33Hz, 1H), 7.15(d, 2H), 7.63(d, 2H)	
2.31	2-COOMe	H	Et	1.40(t, 3H), 3.92(s, 3H), 4.38(q, 2H), 7.41(t, 1H), 7.58(t, 1H), 7.80(d, 35Hz, 1H), 7.82(d, 2H), 8.03(d, 2H)	20
2.32	4-CF ₃	H	H	m.p. : 210°C	
2.33	4-Br	H	CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁	n_D : 1.5058(22°C)	
2.34	4-Cl	H	n-Bu	0.98(t, 3H), 1.44(m, 2H), 1.73(m, 2H), 4.29(t, 2H), 6.86(d, 34Hz, 1H), 7.38(dd, 2H), 7.58(d, 2H)	30
2.35	4-Cl	H	CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁	n_D : 1.5109(26°C)	
2.36	4-OCF ₃	H	CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁		
2.37	4-OCF ₂ H	H	CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁		
2.38	4-OCF ₃	H	n-Bu		
2.39	4-OCF ₂ H	H	n-Bu		40
2.40	4-OMe	H	n-Bu		
2.41	3,4-Di-Cl	H	Me	3.90(s, 3H), 6.83(d, 35Hz, 1H), 7.43(s, 2H), 7.75(s, 1H)	
2.42	4-Cl	H	Me		
2.43	4-CF ₃	H	i-Pr		

No.	(R ¹) _n	R ²	R ³	物理的データ (¹H NMR, b. p., 等)
2.44	2, 4-Di-Cl	H	Me	
2.45	4-F	H	Me	
2.46	4-F	H	n-Bu	
2.47	4-F	H	H	
2.48	4-F	H	CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁	10
2.49	4-Cl	H	H	m. p. : 285°C
2.50	4-SO ₂ Me	H	Et	m. p. : 115°C
2.51	4-Cl, 3-CF ₃	H	Et	1.40(t, 3H), 4.37(t, 2H), 6.90(d, 34Hz, 1H), 7.60(d, 1H), 7.77(d, 1H), 7.86(s, 1H)
2.52	3, 4-Di-Br	H	Et	
2.53	3, 4-Di-Br	H	H	20
2.54	3, 4-Di-Cl	H	i-Pr	
2.55	3-Cl	H	H	
2.56	2-NO ₂	H	Et	
2.57	2-NO ₂ , 5-Cl	H	Me	
2.58	3, 5-Di-Cl	H	Et	
2.59	4-Cl	Me	Et	30
2.60	4-Cl	Me	H	
2.61	4-Cl	Me	CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁	
2.62	4-Cl	Me	n-Bu	
2.63	4-CF ₃	Me	Et	
2.64	4-CF ₃	Me	H	
2.65	4-CF ₃	Me	CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁	40
2.66	4-CF ₃	Me	n-Bu	
2.67	3, 4-Di-Cl	Me	Et	
2.68	3, 4-Di-Cl	Me	H	
2.69	3, 4-Di-Cl	Me	CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁	

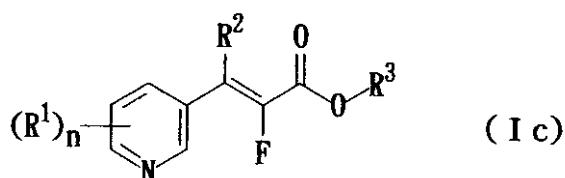
No.	(R ¹) _n	R ²	R ³	物理的データ (¹H NMR, b.p., 等)	
2.70	3, 4-Di-Cl	Me	n-Bu		
2.71	2, 4-Di-Cl	Me	Et		
2.72	2, 4-Di-Cl	Me	H		
2.73	2, 4-Di-Cl	Me	CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁		
2.74	2, 4-Di-Cl	Me	n-Bu		10
2.75	4-CF ₃	H	(CH ₂) ₂ -OMe	n _D : 1.4881(25°C)	
2.76	4-CF ₃	H	Me	3.90(s, 3H), 6.95(d, 34Hz, 1H), 7.65(d, 2H), 7.75(d, 2H)	
2.77	4-NO ₂	H	Et	m. p. : 130°C	
2.78	3, 4-Di-OMe	H	Et	1.39(t, 3H), 3.90(s, 3H), 3.92(s, 3H), 4.35(q, 2H), 6.85(d, 35Hz, 1H), 6.90(d, 1H), 7.20(d, 1H), 7.24(s, 1H)	20
2.79	4-F-3-OPh	H	Et	1.38(t, 3H), 4.37(q, 2H), 6.80(d, 34Hz, 1H), 7.00(d, 1H), 7.20(m, 2H), 7.39(m, 5H)	
2.80	3-OPh	H	Et	n _D : 1.5748(22°C)	
2.81	3-OMe-4- OCH ₂ -O-5	H	Et	1.30(t, 3H), 3.82(s, 3H), 4.25(q, 2H), 6.08(s, 2H), 7.00(d, 34Hz, 1H), 6.98(s, 1H), 7.05(s, 1H)	30
2.82	3-O-(CH ₂) ₂ - O-4	H	Et	1.35(t, 3H), 4.25(s, br, 4H), 4.30 (q, 2H), 6.80(d, 35Hz, 1H), 6.85(d, 1H), 7.10(dd, 1H), 7.20(d, 1H)	
2.83	4-Cl-3-F	H	Et	1.40(t, 3H), 4.38(q, 2H), 6.83(d, 34Hz, 1H), 7.30(d, 1H), 7.42(m, 2H)	
2.84	3-O-CH ₂ -O-4	H	Et	m. p. : 88°C	40
2.85	3-O-CH ₂ -O-4	H	H	m. p. : 290°C	
2.86	2-F-4-CF ₃	H	(CH ₂) ₂ -OMe	n _D : 1.4761(23°C)	
2.87	2-F-4-CF ₃	H	Et	n _D : 1.4765(24°C)	
2.88	3, 4-Di-Cl	H	H	m. p. : 215°C	

No.	(R ¹) _n	R ²	R ³	物理的データ (H NMR, b.p., 等)
2. 89	4-O-tBu	H	Et	n _D : 1.5249
2. 90	4-CF ₃	H	Pr	
2. 91	4-CF ₃	H	i-Bu	
2. 92	4-CF ₃	H	t-Bu	
2. 93	4-CF ₃	H	(CH ₂) ₄ -CH ₃	10
2. 94	4-CF ₃	H	(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂	
2. 95	4-CF ₃	H	CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH ₃	
2. 96	4-CF ₃	H	CH ₂ -CH=CH ₂	
2. 97	4-CF ₃	H	(CH ₂) ₂ -O-C ₄ H ₉	
2. 98	4-CF ₃	H	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅	
2. 99	4-CF ₃	H	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	20
2. 100	4-CF ₃	H	i-C ₈ H ₁₇	
2. 101	4-CF ₃	H	Na	塩
2. 102	4-CF ₃	H	K	塩
2. 103	4-CF ₃	H	NH ₄	塩
2. 104	4-CF ₃	H	NH ₂ (CH ₃) ₂	塩
2. 105	4-CF ₃	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃	30
2. 106	4-CF ₃	H	NH ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂	塩
2. 107	4-Cl	H	i-Pr	
2. 108	4-Cl	H	Pr	
2. 109	4-Cl	H	i-Bu	
2. 110	4-Cl	H	t-Bu	
2. 111	4-Cl	H	(CH ₂) ₄ -CH ₃	40
2. 112	4-Cl	H	(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂	
2. 113	4-Cl	H	CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH ₃	
2. 114	4-Cl	H	CH ₂ -CH=CH ₂	

No.	(R ¹) _n	R ²	R ³	物理的データ (H NMR, b.p., 等)
2.115	4-Cl	H	(CH ₂) ₂ -O-C ₄ H ₉	
2.116	4-Cl	H	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅	
2.117	4-Cl	H	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	
2.118	4-Cl	H	i-C ₈ H ₁₇	
2.119	4-Cl	H	Na	塩
2.120	4-Cl	H	K	塩
2.121	4-Cl	H	NH ₄	塩
2.122	4-Cl	H	NH ₂ (CH ₃) ₂	塩
2.123	4-Cl	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃	塩
2.124	4-Cl	H	NH ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂	塩
2.125	3, 4-Di-Cl	H	Pr	
2.126	3, 4-Di-Cl	H	i-Bu	
2.127	3, 4-Di-Cl	H	t-Bu	
2.128	3, 4-Di-Cl	H	(CH ₂) ₄ -CH ₃	
2.129	3, 4-Di-Cl	H	(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂	
2.130	3, 4-Di-Cl	H	CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH ₃	
2.131	3, 4-Di-Cl	H	CH ₂ -CH=CH ₂	30
2.132	3, 4-Di-Cl	H	(CH ₂) ₂ -O-C ₄ H ₉	
2.133	3, 4-Di-Cl	H	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅	
2.134	3, 4-Di-Cl	H	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	
2.135	3, 4-Di-Cl	H	i-C ₈ H ₁₇	
2.136	3, 4-Di-Cl	H	Na	塩
2.137	3, 4-Di-Cl	H	K	塩
2.138	3, 4-Di-Cl	H	NH ₄	塩
2.139	3, 4-Di-Cl	H	NH ₂ (CH ₃) ₂	塩
2.140	3, 4-Di-Cl	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃	塩
2.141	3, 4-Di-Cl	H	NH ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂	塩

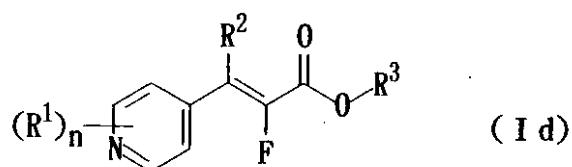
No.	(R ¹) _n	R ²	R ³	物理的データ (¹H NMR, b. p., 等)	
2. 142	2-F-4-CF ₃	H	H		
2. 143	2-F-4-CF ₃	H	Me		
2. 144	2-F-4-CF ₃	H	Pr		
2. 145	2-F-4-CF ₃	H	i-Pr		
2. 146	2-F-4-CF ₃	H	n-Bu	10	
2. 147	2-F-4-CF ₃	H	i-Bu		
2. 148	2-F-4-CF ₃	H	t-Bu		
2. 149	2-F-4-CF ₃	H	(CH ₂) ₄ -CH ₃		
2. 150	2-F-4-CF ₃	H	(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂		
2. 151	2-F-4-CF ₃	H	CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH ₃		
2. 152	2-F-4-CF ₃	H	CH ₂ -CH=CH ₂	20	
2. 153	2-F-4-CF ₃	H	(CH ₂) ₂ -O-C ₄ H ₉		
2. 154	2-F-4-CF ₃	H	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅		
2. 155	2-F-4-CF ₃	H	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅		
2. 156	2-F-4-CF ₃	H	i-C ₈ H ₁₇		
2. 157	2-F-4-CF ₃	H	Na	塩	
2. 158	2-F-4-CF ₃	H	K	塩	
2. 159	2-F-4-CF ₃	H	NH ₄	塩	
2. 160	2, 4-Di-Cl	H	(CH ₂) ₂ -OMe		
2. 161	2, 4-Di-Cl	H	(CH ₂) ₂ -OC ₂ H ₅		
2. 162	2, 4-Di-Cl	H	i-Bu		
2. 163	3, 4-Di-Cl	H	(CH ₂) ₂ -OMe		
2. 164	4-CF ₃	H	N=C(CH ₃) ₂	2. 12(s, 6H), 7. 05(d, 35Hz, 1H), 7. 71(dd, 4H)	40
2. 165	4-CO ₂ Me	H	Et	1. 40(t, 3H), 3. 92(s, 3H), 4. 38(q, 2H), 6. 95(d, 34Hz, 1H), 7. 70(d, 2H), 8. 07(d, 2H)	
2. 166	4-CF ₃	H	N=CHCH ₃	2. 11(s, 3H), 7. 05(d, 34Hz, 1H), 7. 70(dd, 4H), 7. 95(q, 1H)	

表3：式(Ic)の化合物



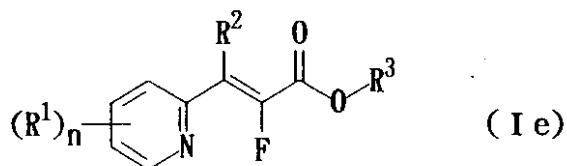
No.	$(R^1)_n$	R^2	R^3	物理的データ (1H NMR, b. p., 等)	
				10	20
3.1	6-Cl	H	Et	m. p. : 70°C	
3.2	H	H	Et	n _D : 1.5375(25°C)	
3.3	6-Cl	H	Me		
3.4	H	H	Me		
3.5	6-Cl	H	n-Bu		
3.6	H	H	n-Bu		
3.7	6-Cl	H	$CH(CH_3)-C_5H_{11}$		
3.8	H	H	$CH(CH_3)-C_5H_{11}$		
3.9	2-Me	H	Et		
3.10	2-Me	H	Me		
3.11	2-Me	H	n-Bu		
3.12	2-Me	H	$CH(CH_3)-C_5H_{11}$		
3.13	6-Cl	H	H	m. p. : 229°C	
3.14	6-Cl	H	Pr		
3.15	6-Cl	H	i-Pr		
3.16	6-Cl	H	i-Bu		
3.17	6-Cl	H	t-Bu		

表4：式(I d)の化合物



No.	$(R^1)_n$	R^2	R^3	物理的データ	10
				$(^1H\ NMR, b.p., 等)$	
4. 1	H	H	Et	1.40(t, 3H), 4.39(d, 2H), 6.85(d, 35Hz, 1H), 7.48(d, 2H), 8.68(d, 2H)	
4. 2	H	H	Me		
4. 3	H	H	n-Bu		
4. 4	H	H	$CH(CH_3)-C_5H_{11}$		
4. 5	2,6-Di-Cl	H	Et		20
4. 6	2,6-Di-Cl	H	Me		
4. 7	2,6-Di-Cl	H	n-Bu		
4. 8	2,6-Di-Cl	H	$CH(CH_3)-C_5H_{11}$		

表5：式(Ie)の化合物



No.	$(\text{R}^1)_n$	R^2	R^3	物理的データ ($^1\text{H NMR}$ 等)		10
				n_D		
5.1	H	H	Et		$n_D : 1.5261(23^\circ\text{C})$	
5.2	H	H	Me			
5.3	H	H	n-Bu			
5.4	H	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{---C}_5\text{H}_{11}$			
No.	$(\text{R}^1)_n$	R^2	R^3	物理的データ ($^1\text{H NMR}$ 等)		20
				n_D		
5.5	6-Me	H	Et		$n_D : 1.5260(23^\circ\text{C})$	
5.6	6-Me	H	Me			
5.7	6-Me	H	n-Bu			
5.8	6-Me	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{---C}_5\text{H}_{11}$			
5.9	3-Cl-5-CF ₃	H	Et		1.40(t, 3H), 4.41(q, 2H), 7.38(d, 36Hz, 1H), 8.00 (s, 1H), 8.86(s, 1H)	
5.10	3-Cl-5-CF ₃	H	Me			30
5.11	3-Cl-5-CF ₃	H	n-Bu			
5.12	3-Cl-5-CF ₃	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{---C}_5\text{H}_{11}$			
5.13	H	H	H		m.p. : 150°C	

表1～5の略記法：

$\text{Me} = \text{CH}_3$ 、 $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{Pr} = \text{C}_3\text{H}_7 = \text{n-プロピル}$ 、 $\text{i-Pr} = \text{イソプロピル}$ 、 $\text{Bu} = \text{C}_4\text{H}_9 = \text{n-ブチル}$ 、 $\text{i-Bu} = \text{イソブチル}$ 、 $\text{t-Bu} = \text{t-ブチル}$ 、 $\text{b.p.} = \text{沸点}$ 、 $\text{m.p.} = \text{融点}$ 、 $n_D = \text{ナトリウムD線による屈折率}$ 。

If $(\text{R}^1)_n = \text{H}$ の場合は未置換 ($n = 0$) に相当。

C. 生物学的実施例

オオムギ、コメまたはトウモロコシの種子を砂壌土のプラスチックポットに入れ、温室中3葉～4葉期まで生育させ、順次、本発明の化合物および除草剤を発芽後処理方法により処理した。除草剤と式(I)の化合物を水性懸濁液またはエマルジョンの形態で、水300L/ha(変換後)の施用比率で施用した。投与後3～4週に植物を目視により、施用した除草剤による損傷があるかどうか、特に持続生育阻害の範囲を考慮しながら評価した。結果は未処理の対照との比較において%で評価した。

いくつかの試験結果を表6、7および8に示す。

表6：オオムギにおける薬害緩和剤の作用

製品 除草剤／薬害緩和剤	用量 (活性成分kg/ha)	%除草活性 HORVU
H ₁	0.2	80
H ₁ + No. 2. 41	0.2 + 1.25	35
H ₁ + No. 2. 3	0.2 + 1.25	55
H ₁ + No. 2. 5	0.2 + 1.25	60
H ₁ + No. 2. 6	0.2 + 1.25	45
H ₁ + No. 1. 2	0.2 + 1.25	60
H ₁ + No. 2. 1	0.2 + 1.25	30
H ₁ + No. 2. 4	0.2 + 1.25	20
H ₁ + No. 2. 11	0.2 + 1.25	25

10

20

H₁=フェノキサプロプロ-エチル

HORVU=Hordeum vulgare(オオムギ)

No. ... =セクションB(薬品例)の薬害緩和剤番号

表7：コメにおける薬害緩和剤の作用

製品 除草剤／薬害緩和剤	用量 (活性成分kg/ha)	%除草活性 ORYSA
H ₁	0.3	85
H ₁ + No. 2. 41	0.3 + 1.25	65
H ₁ + No. 2. 56	0.3 + 1.25	65
H ₁ + No. 2. 27	0.3 + 1.25	65

30

H₁=フェノキサプロプロ-エチル

ORYSA=Oryza sativa(コメ)

40

No. ... =セクションB(薬品例)の薬害緩和剤番号

表8：トウモロコシにおける薬害緩和剤の作用

製品 除草剤／薬害緩和剤	用量 (活性成分kg/ha)	%除草活性 ZEAMA
H ₂	0.075	90
H ₂ +No. 2.41	0.075+1.25	50
H ₂ +No. 2.27	0.075+1.25	65
H ₂ +No. 1.2	0.075+1.25	45
H ₂ +No. 2.1	0.075+1.25	60
H ₂ +No. 2.2	0.075+1.25	40
H ₂ +No. 2.17	0.075+1.25	45
H ₂ +No. 2.16	0.075+1.25	40

H₂=3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-
1-[3-(N-メチル-N-メチルスルホニル
アミノ)-2-ピリジルスルホニル尿素

ZEAMA=Zea mays(トウモロコシ)

No. ...=セクションB(薬品例)の薬害緩和剤番号

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C	69/734 (2006.01)	C 0 7 C	69/734 Z
C 0 7 C	69/76 (2006.01)	C 0 7 C	69/76 Z
C 0 7 C	251/66 (2006.01)	C 0 7 C	251/66
C 0 7 C	317/44 (2006.01)	C 0 7 C	317/44
C 0 7 C	323/62 (2006.01)	C 0 7 C	323/62
C 0 7 D	213/55 (2006.01)	C 0 7 D	213/55
C 0 7 D	213/61 (2006.01)	C 0 7 D	213/61
C 0 7 D	317/54 (2006.01)	C 0 7 D	317/54
C 0 7 D	319/18 (2006.01)	C 0 7 D	319/18

(72)発明者	ツィーマー, フランク ドイツ連邦共和国デー 65830 クリフテル. ウーラントシュトラーセ2
(72)発明者	ヴィルムス, ロータール ドイツ連邦共和国デー 65719 ホーフハイム. ケーニヒシュタイナーシュトラーセ50
(72)発明者	バウアー, クラウス ドイツ連邦共和国デー 63456 ハーナウ. ドールナーシュトラーセ53デー
(72)発明者	ビーリンガー, ヘルマン ドイツ連邦共和国デー 65817 エプシュタイン. アイヒエンヴェーク26
(72)発明者	ロジンガー, クリストファー ドイツ連邦共和国デー 65719 ホーフハイム. アム・ホーホフェルト33
(72)発明者	デマセイ, ジャック フランス国エフ 77144 シャリフェール. アレーサンジャック29

審査官 小林 均

(56)参考文献 特開平02-091034 (JP, A)
 特開平01-172356 (JP, A)
 米国特許第05489592 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 69/65, 69/734 - 69/736
 A01N 43/40
 CA(STN)
 REGISTRY(STN)