

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成29年12月28日(2017.12.28)

【公表番号】特表2016-539095(P2016-539095A)

【公表日】平成28年12月15日(2016.12.15)

【年通号数】公開・登録公報2016-068

【出願番号】特願2016-524093(P2016-524093)

【国際特許分類】

C 07 D 401/04 (2006.01)

C 07 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 07 D 401/04 C S P

C 07 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成29年11月17日(2017.11.17)

【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】

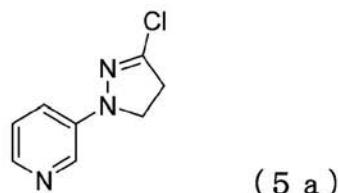
【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 塩基性条件下で3-ヒドラジノピリジンジヒドロクロリドをアクリル酸メチルと反応させて1-(ピリジン-3-イル)ピラゾリジン-3-オンを与え；そして

(b) 塩化ホスホリル(POCl<sub>3</sub>)を用いて1-(ピリジン-3-イル)ピラゾリジン-3-オンを塩素化してジヒドロピラゾールクロリド(5a)

【化1】



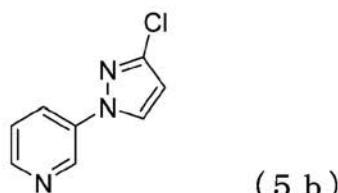
を与える

ことを含んでなる方法。

【請求項2】

ジヒドロピラゾールクロリド(5a)を酸化して3-(3-クロロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン(5b)

【化2】



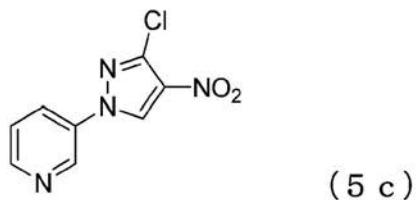
を与えることを含んでなる方法。

【請求項3】

3-(3-クロロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン(5b)をニトロ化して3-

(3-クロロ-4-ニトロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン(5c)

【化3】

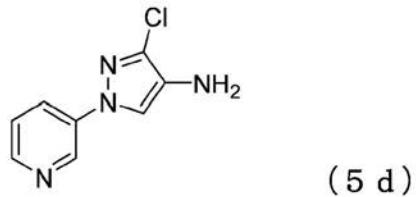


を与えることを含んでなる方法。

【請求項4】

3-(3-クロロ-4-ニトロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン(5c)を還元して3-クロロ-1-(ピリジン-3-イル)-1H-ピラゾール-4-アミン(5d)

【化4】

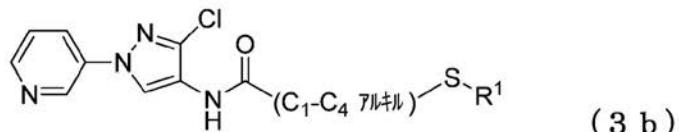


を与えることを含んでなる方法。

【請求項5】

3-クロロ-1-(ピリジン-3-イル)-1H-ピラゾール-4-アミン(5d)を、式 $X^1C(=O)C_1-C_4$ -アルキル-S-R<sup>1</sup>の活性化カルボニルチオエーテルと反応させて有害生物防除性チオエーテル(3b)

【化5】



[式中、

R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-ハロアルキル及びC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-ハロシクロアルキルより成る群から選ばれ、そして

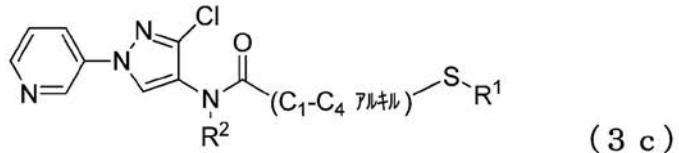
X<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>、OC(=O)C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル及び活性化カルボン酸を形成する基より成る群から選ばれる]

を与えることを含んでなる方法。

【請求項6】

R<sup>2</sup>-X<sup>2</sup>を用いて有害生物防除性チオエーテル(3b)をアルキル化して有害生物防除性チオエーテル(3c)

【化6】



[式中、

X<sup>2</sup>は脱離基であり、

R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-ハロアルキル及びC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-ハロシクロアルキルより成る群から選ばれ、そして

R<sup>2</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル及びC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-アルキニルより成る群から選ばれる]

を与えることを含んでなる方法。

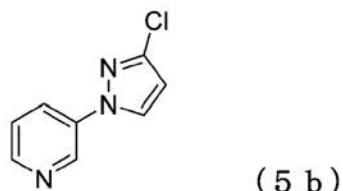
**【請求項 7】**

3 - (3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5 b) の製造方法であって、

(a) 3 - ヒドラジノピリジンジヒドロクロリドを 2 - アセトアミドアクリル酸メチルと反応させて N - (3 - オキソ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) ピラゾリジン - 4 - イル) アセトアミドを与える；そして

(b) N - (3 - オキソ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) ピラゾリジン - 4 - イル) アセトアミドを塩素化 / 脱離して 3 - (3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5 b)

**【化 7】**



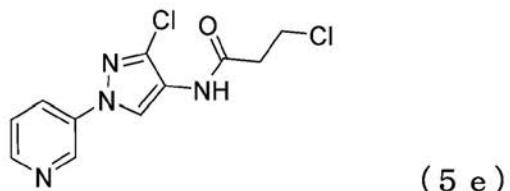
を与える

ことを含んでなる方法。

**【請求項 8】**

(a) 3 - クロロ - N - エチル - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - アミン (5 d) を 3 - クロロプロピオニルクロリドと反応させて 3 - クロロ - N - (3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 4 - イル) - N - エチルプロパンアミド (5 e)

**【化 8】**



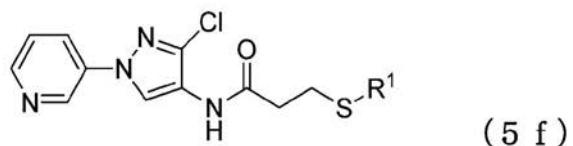
を与える；

(b) 化合物 (5 e) を HSR<sup>1</sup>

[式中、R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - ハロアルキル及びC<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - アルキル - C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub> - ハロシクロアルキルより成る群から選ばれる]

と反応させて有害生物防除性チオエーテル (5 f)

**【化 9】**



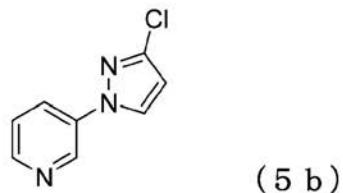
を与える

ことを含んでなる方法。

**【請求項 9】**

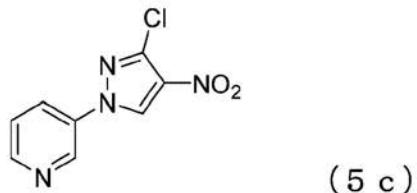
(a) 3 - (3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5 b)

【化10】



をニトロ化して 3 - ( 3 - クロロ - 4 - ニトロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ピリジン  
( 5 c )

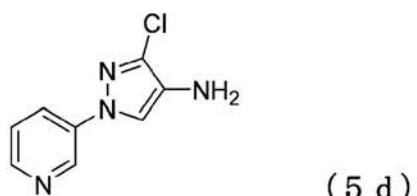
【化11】



を与える；

( b ) 3 - ( 3 - クロロ - 4 - ニトロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ピリジン ( 5 c )  
を還元して 3 - クロロ - 1 - ( ピリジン - 3 - イル ) - 1 H - ピラゾール - 4 - アミン ( 5 d )

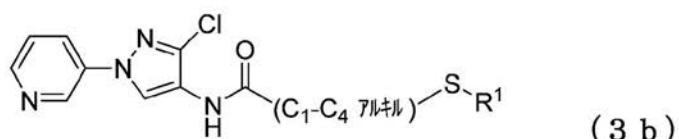
【化12】



を与える；

( c ) 3 - クロロ - 1 - ( ピリジン - 3 - イル ) - 1 H - ピラゾール - 4 - アミン ( 5 d )  
を式  $X^1 C (=O) C_1 - C_4 - \text{アルキル} - S - R^1$  の活性化カルボニルチオエーテルと反応させて有害生物防除性チオエーテル ( 3 b )

【化13】



[ 式中、

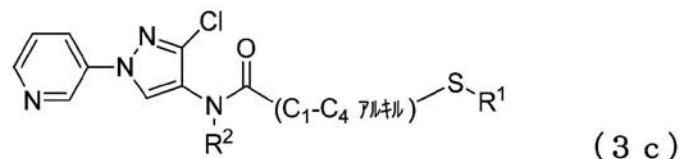
$R^1$  は  $C_1 - C_4$  - ハロアルキル及び  $C_1 - C_4$  - アルキル -  $C_3 - C_6$  - ハロシクロアルキルより成る群から選ばれ、そして

$X^1$  は  $C_1$  、  $O C (=O) C_1 - C_4$  アルキル及び活性化カルボン酸を形成する基より成る群から選ばれる ]

を与える；そして

( d )  $R^2 - X^2$  を用いて有害生物防除性チオエーテル ( 3 b ) をアルキル化して有害生物防除性チオエーテル ( 3 c )

## 【化14】

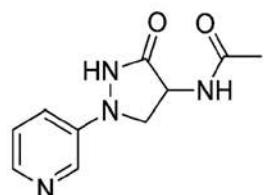


[式中、  
 $X^2$ は脱離基であり、そして  
 $R^2$ は $C_1 - C_4$ -アルキル及び $C_2 - C_4$ -アルキニルより成る群から選ばれる]  
 を与える  
 ことを含んでなる方法。

## 【請求項10】

(a) 3-ヒドラジノピリジンジヒドロクロリドを2-アセトアミドアクリル酸メチルと反応させてN-(3-オキソ-1-(ピリジン-3-イル)ピラゾリジン-4-イル)アセトアミド

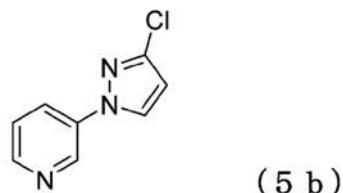
## 【化15】



を与える；

(b) N-(3-オキソ-1-(ピリジン-3-イル)ピラゾリジン-4-イル)アセトアミドを塩素化／脱離して3-(3-クロロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン(5b)

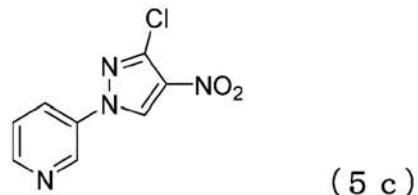
## 【化16】



を与える；

(c) 3-(3-クロロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン(5b)をニトロ化して3-(3-クロロ-4-ニトロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン(5c)

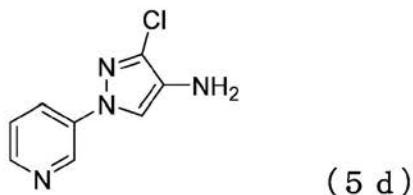
## 【化17】



を与える；

(d) 3-(3-クロロ-4-ニトロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン(5c)を還元して3-クロロ-1-(ピリジン-3-イル)-1H-ピラゾール-4-アミン(5d)

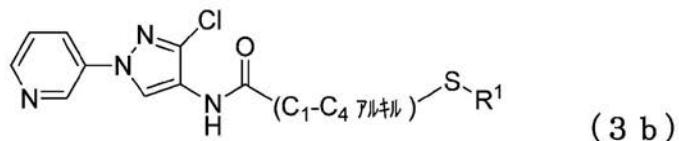
【化18】



を与える；

(e) 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1H - ピラゾール - 4 - アミン (5 d)  
を式  $X^1 C (=O) C_1 - C_4$  - アルキル - S - R<sup>1</sup> の活性化カルボニルチオエーテルと反応させて有害生物防除性チオエーテル (3 b)

【化19】



[式中、

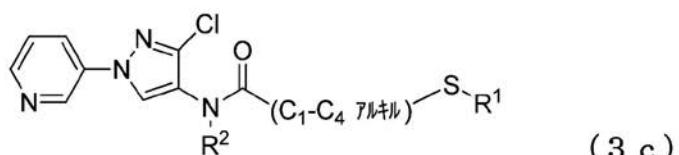
R<sup>1</sup> は  $C_1 - C_4$  - ハロアルキル及び  $C_1 - C_4$  - アルキル -  $C_3 - C_6$  - ハロシクロアルキルより成る群から選ばれ、そして

$X^1$  は  $C_1$  、  $O C (=O) C_1 - C_4$  アルキル及び活性化カルボン酸を形成する基より成る群から選ばれる]

を与える；そして

(f)  $R^2 - X^2$  を用いて有害生物防除性チオエーテル (3 b) をアルキル化して有害生物防除性チオエーテル (3 c)

【化20】



[式中、

$X^2$  は脱離基であり、そして

$R^2$  は  $C_1 - C_4$  - アルキル及び  $C_2 - C_4$  - アルキニルより成る群から選ばれる]

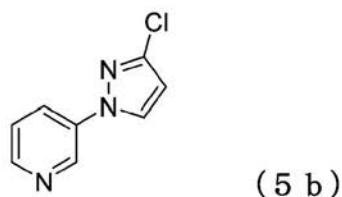
を与える

ことを含んでなる方法。

【請求項11】

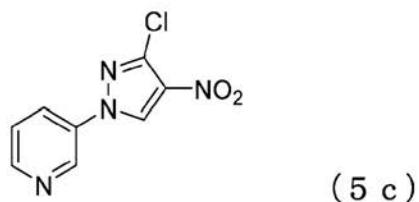
(a) 3 - (3 - クロロ - 1H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5 b)

【化21】



をニトロ化して 3 - (3 - クロロ - 4 - ニトロ - 1H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5 c)

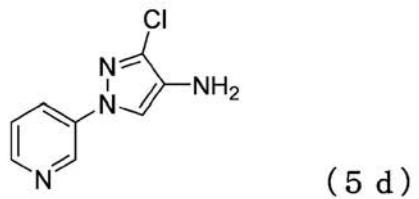
## 【化22】



を与える；

(b) 3-(3-クロロ-4-ニトロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン(5c)  
を還元して3-クロロ-1-(ピリジン-3-イル)-1H-ピラゾール-4-アミン(5d)

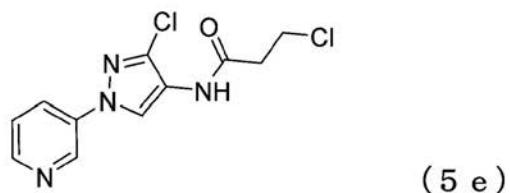
## 【化23】



を与える；

(c)  
(1) 3-クロロ-N-エチル-1-(ピリジン-3-イル)-1H-ピラゾール-ア  
ミン(5d)を3-クロロプロピオニルクロリドと反応させて3-クロロ-N-(3-ク  
ロロ-1-(ピリジン-3-イル)-1H-ピラゾール-4-イル)-N-エチルプロパ  
ンアミド(5e)

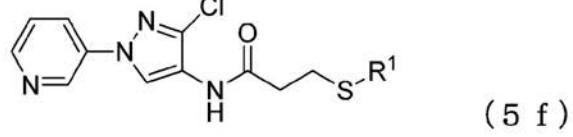
## 【化24】



を与える、

(2) 化合物(5e)をHSR<sup>1</sup>  
[式中、  
R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-ハロアルキル及びC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-ハロシクロアルキル  
より成る群から選ばれる]  
と反応させて有害生物防除性チオエーテル(5f)

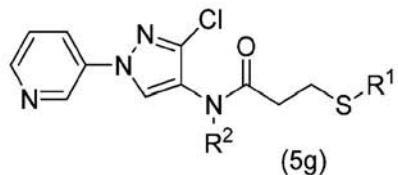
## 【化25】



を与える；そして

(d) R<sup>2</sup>-X<sup>2</sup>を用いて有害生物防除性チオエーテル(5f)をアルキル化して有害生物  
防除性チオエーテル(5g)

## 【化26】



[式中、

X<sup>2</sup>は脱離基であり、そして

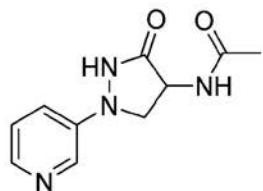
R<sup>2</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル及びC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-アルキニルより成る群から選ばれる]を与える

ことを含んでなる方法。

## 【請求項12】

(a) 3 - ヒドラジノピリジンジヒドロクロリドを2 - アセトアミドアクリル酸メチルと反応させてN - (3 - オキソ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) ピラゾリジン - 4 - イル) アセトアミド

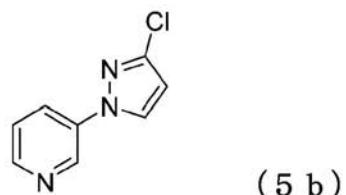
## 【化27】



を与える；

(b) N - (3 - オキソ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) ピラゾリジン - 4 - イル) アセトアミドを塩素化 / 脱離して3 - (3 - クロロ - 1H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン(5b)

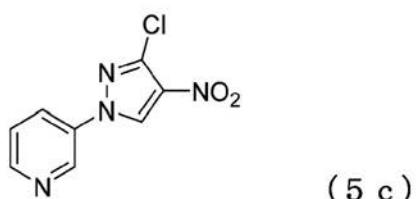
## 【化28】



を与える；

(c) 3 - (3 - クロロ - 1H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン(5b)をニトロ化して3 - (3 - クロロ - 4 - ニトロ - 1H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン(5c)

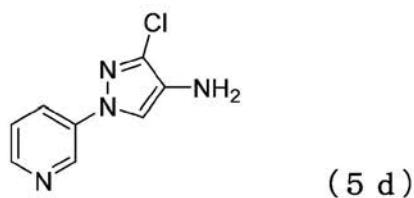
## 【化29】



を与える；

(d) 3 - (3 - クロロ - 4 - ニトロ - 1H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン(5c)を還元して3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1H - ピラゾール - 4 - アミン(5d)

【化30】

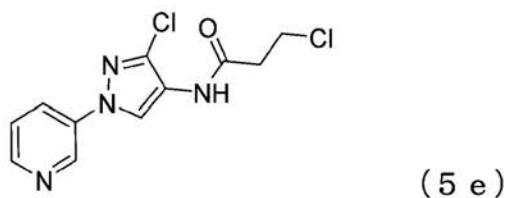


を与える；

(e)

(1) 3-クロロ-N-エチル-1-(ピリジン-3-イル)-1H-ピラゾール-アミン(5d)を3-クロロプロピオニルクロリドと反応させて3-クロロ-N-(3-クロロ-1-(ピリジン-3-イル)-1H-ピラゾール-4-イル)-N-エチルプロパンアミド(5e)

【化31】



を与える、

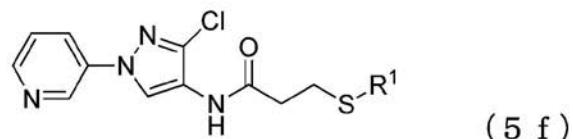
(2) 化合物(5e)をHSR<sup>1</sup>

[式中、

R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-ハロアルキル及びC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-ハロシクロアルキルより成る群から選ばれる]

と反応させて有害生物防除性チオエーテル(5f)

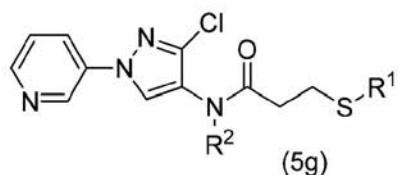
【化32】



を与える；そして

(f) R<sup>2</sup>-X<sup>2</sup>を用いて有害生物防除性チオエーテル(5f)をアルキル化して有害生物防除性チオエーテル(5g)

【化33】



[式中、

X<sup>2</sup>は脱離基であり、そして

R<sup>2</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル及びC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-アルキニルより成る群から選ばれる]

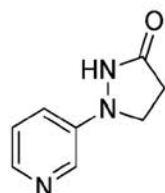
を与える

ことを含んでなる方法。

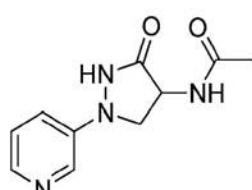
【請求項13】

化合物1-(ピリジン-3-イル)ピラゾリジン-3-オン、

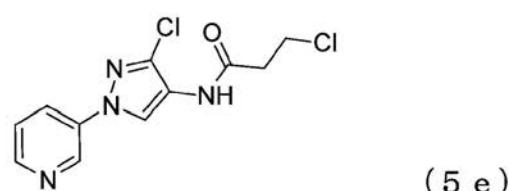
【化34】

N-(3-オキソ-1-(ピリジン-3-イル)ピラゾリジン-4-イル)アセトアミド

【化35】

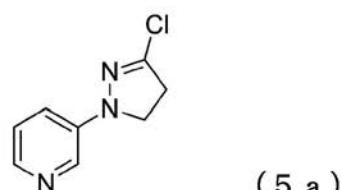
3-クロロ-N-(3-クロロ-1-(ピリジン-3-イル)-1H-ピラゾール-4-イル)プロパンアミド(5e)、

【化36】

または、3-(3-クロロ-4,5-ジヒドロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン(5a)

。

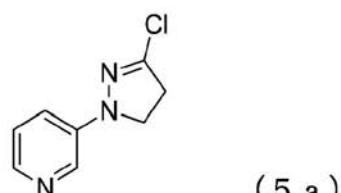
【化37】



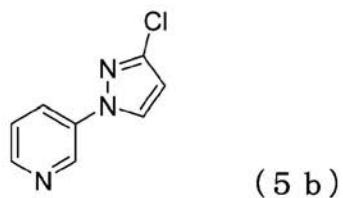
【請求項14】

極性非プロトン性溶媒中で、酸素の存在下に、約0.3当量～約0.5当量の硫酸銅(I)又は塩化銅(I)を用いて3-(3-クロロ-4,5-ジヒドロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン

【化38】

を酸化することにより3-(3-クロロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン

## 【化39】

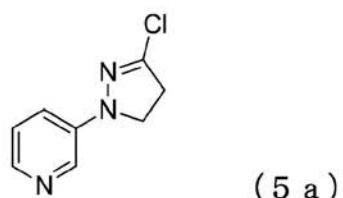


(5 b)

を製造する、または、

約2当量～約20当量のアルカリ金属塩基の存在下に、約50～約100の範囲の温度で、水中の約2当量～約4当量のフェリシアン化カリウムを用いて3-(3-クロロ-4,5-ジヒドロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン

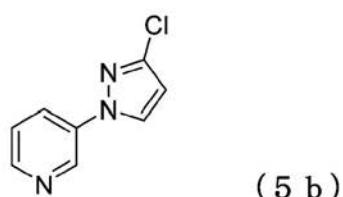
## 【化40】



(5 a)

を酸化することにより3-(3-クロロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン

## 【化41】

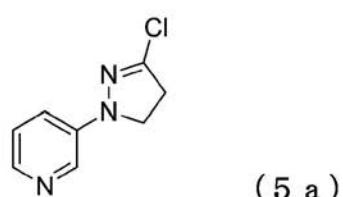


(5 b)

を製造する、または、

約60～約90の範囲の温度で約1.5当量～約10当量の酸化マンガン(IV)を用いて3-(3-クロロ-4,5-ジヒドロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン

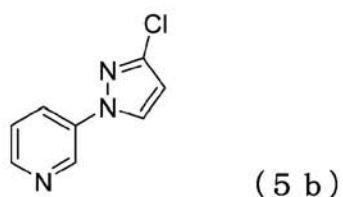
## 【化42】



(5 a)

を酸化することにより3-(3-クロロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン

## 【化43】



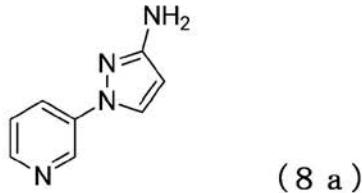
(5 b)

を製造する、または、

a) C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>脂肪族アルコール中で約25～約100の温度においてアルカリ金属C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコキシドの存在下に、3-ヒドラジノピリジン・ジヒドロクロリドを3-エト

キシアクリロニトリルで処理して 3 - ( 3 - アミノ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ピリジン ( 8 a )

【化 4 9】

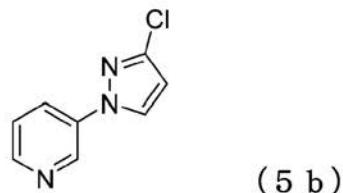


を与える；

b ) 約 0 ~ 約 25 の温度において塩酸水溶液中の 3 - ( 3 - アミノ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ピリジン ( 8 a ) を亜硝酸ナトリウムで処理して対応するジアゾニウム塩を与え；そして

c ) 約 0 ~ 約 25 の温度でジアゾニウム塩を塩化銅で処理することにより、3 - ( 3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ピリジン

【化 5 0】

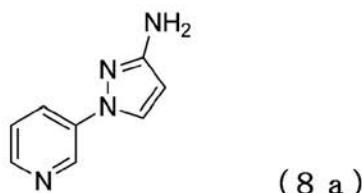


を製造する、

または、

a ) 水混和性極性非プロトン性有機溶媒中で、約 75 ~ 約 155 の温度において、触媒量の塩化銅及び塩基の存在下に、3 - ブロモピリジンを 3 - アミノピラゾールで処理して 3 - ( 3 - アミノ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ピリジン ( 8 a )

【化 5 1】

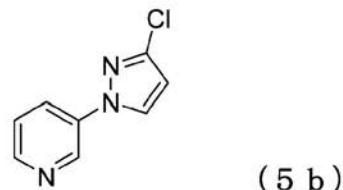


を与える；

b ) 約 0 ~ 約 25 の温度において塩酸水溶液中の 3 - ( 3 - アミノ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ピリジン ( 8 a ) を亜硝酸ナトリウムで処理して対応するジアゾニウム塩を与え；そして

c ) 約 0 ~ 約 25 の温度でジアゾニウム塩を塩化銅で処理することにより、3 - ( 3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ピリジン

【化 5 2】



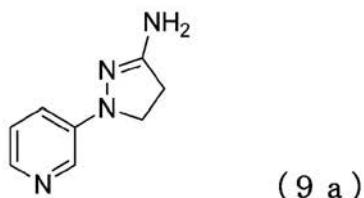
を製造する、

または、

a ) C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> 脂肪族アルコール中で約 25 ~ 約 100 の温度において、アルカリ金属

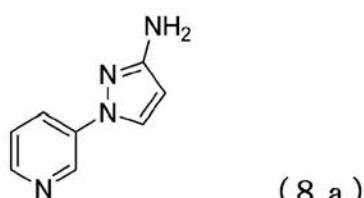
C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルコキシドの存在下に3 - ヒドラジノピリジン・ジヒドロクロリドをアクリロニトリルで処理して1 - (ピリジン-3 - イル) - 4 , 5 - デヒドロ - 1 H - ピラゾール - 3 - アミン(9 a)

## 【化53】

を与える

b ) 有機溶媒中で約25 ~ 約100 の温度において、1 - (ピリジン-3 - イル) - 4 , 5 - デヒドロ - 1 H - ピラゾール - 3 - アミン(9 a)を酸化剤で処理して3 - (3 - アミノ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン(8 a)

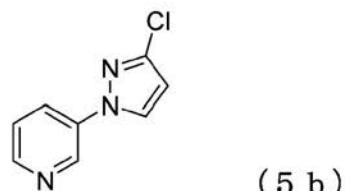
## 【化54】

を与える

c ) 約0 ~ 約25 の温度において塩酸水溶液中の3 - (3 - アミノ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン(8 a)を亜硝酸ナトリウムで処理して対応するジアゾニウム塩を与える；そして

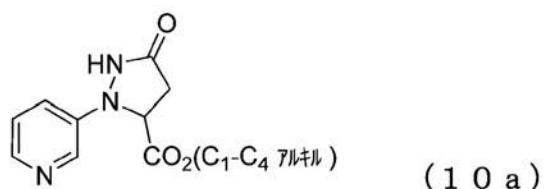
d ) 約0 ~ 約25 の温度においてジアゾニウム塩を塩化銅で処理することにより、3 - (3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン

## 【化55】

を製造するまたは

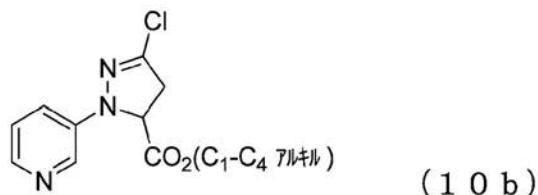
a ) C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>脂肪族アルコール中で約25 ~ 約100 の温度において、アルカリ金属C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルコキシドの存在下に、3 - ヒドラジノピリジン・ジヒドロクロリドをジ - C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルマレートで処理してピラゾリジンカルボキシレート

## 【化62】

を与える；そして

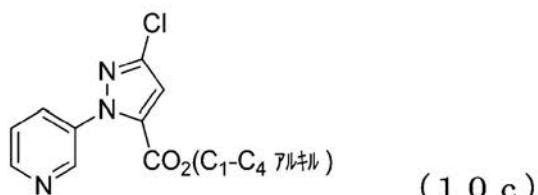
b ) 不活性有機溶媒中で、約25 ~ 約100 の温度においてピラゾリジンカルボキシレートを塩素化試薬で処理して塩素化ジヒドロピラゾールカルボキシレート

【化63】

を与え；そして

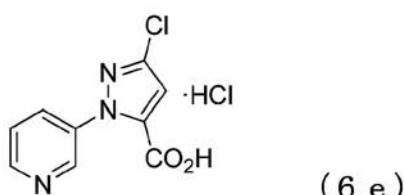
c ) 不活性有機溶媒中で約25～約100の温度において塩素化ジヒドロピラゾールカルボキシレートを酸化剤で処理して塩素化ピラゾールカルボキシレート

【化64】

を与え；

d ) 約25～約100の温度において塩素化ピラゾールカルボキシレートを塩酸水溶液で処理して3-クロロ-1-(ピリジン-3-イル)-1H-ピラゾール-5-カルボン酸ヒドロクロリド(6e)

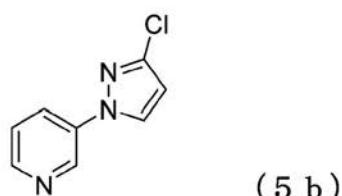
【化65】

を与え；そして

e ) 約80～約140の温度において極性非プロトン性溶媒中で3-クロロ-1-(ピリジン-3-イル)-1H-ピラゾール-5-カルボン酸ヒドロクロリド(6e)を酸化銅(I)で処理する

ことにより3-(3-クロロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン

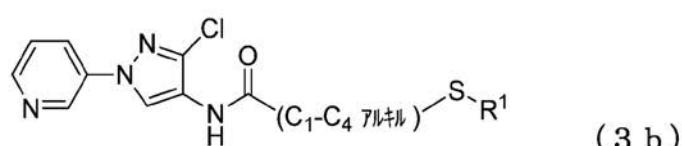
【化66】

を製造する、請求項2, 9又は11に記載の方法。

【請求項15】

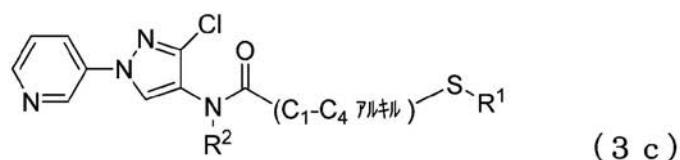
塩基の存在下、極性非プロトン性溶媒の存在下及び添加剤の存在下でR<sup>2</sup>-X<sup>2</sup>を用いてチオエーテル(3b)

【化44】



をアルキル化することによりチオエーテル(3c)

【化45】



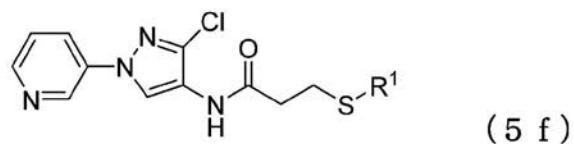
[式中、R<sup>2</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル及びC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-アルキニルより成る群から選ばれ、X<sup>2</sup>は脱離基である]

を製造する、請求項6, 9又は10に記載の方法。

【請求項16】

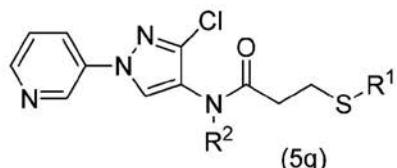
塩基の存在下、極性非プロトン性溶媒の存在下及び添加剤の存在下でR<sup>2</sup>-X<sup>2</sup>を用いてチオエーテル(5f)

【化46】



をアルキル化することによりチオエーテル(5g)

【化47】



[式中、R<sup>2</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル及びC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-アルキニルより成る群から選ばれ、X<sup>2</sup>は脱離基である]

を製造する、請求項11又は12に記載の方法。

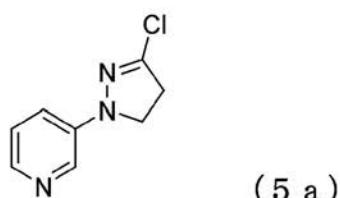
【請求項17】

(1) 塩基性条件下で3-ヒドラジノピリジンジヒドロクロリドをアクリル酸メチルと反応させて1-(ピリジン-3-イル)ピラゾリジン-3-オンを与える；そして

(2) 三塩化ホスホリル(POCl<sub>3</sub>)を用いて1-(ピリジン-3-イル)ピラゾリジン-3-オンを塩素化する

ことによりジヒドロピラゾールクロリド(5a)

【化48】

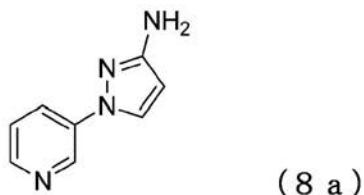


を製造する、請求項14に記載の方法。

【請求項18】

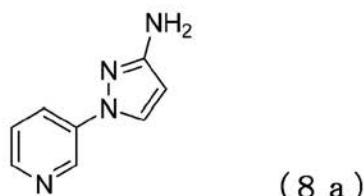
水混和性極性非プロトン性有機溶媒中で、約75～約155の温度において、触媒量の塩化銅及び塩基の存在下に、3-ブロモピリジンを3-アミノピラゾールで処理することにより3-(3-アミノ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン(8a)

## 【化56】

を製造する、または、

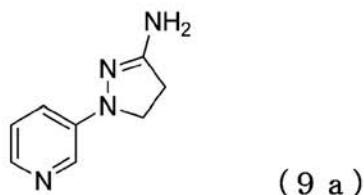
C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>脂肪族アルコール中で約25 ~ 約100 の温度においてアルカリ金属C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルコキシドの存在下に、3 - ヒドラジノピリジン・ジヒドロクロリドを3 - エトキシアクリロニトリルで処理することにより3 - (3 - アミノ - 1H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (8a)

## 【化57】

を製造する、または、

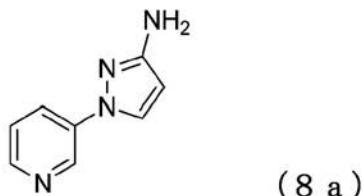
a ) C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>脂肪族アルコール中で約25 ~ 約100 の温度において、アルカリ金属C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルコキシドの存在下に3 - ヒドラジノピリジン・ジヒドロクロリドをアクリロニトリルで処理して1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4 , 5 - デヒドロ - 1H - ピラゾール - 3 - アミン (9a)

## 【化58】

を与える；そして

b ) 有機溶媒中で約25 ~ 約100 の温度において、1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4 , 5 - デヒドロ - 1H - ピラゾール - 3 - アミン (9a) を酸化剤で処理することにより3 - (3 - アミノ - 1H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (8a)

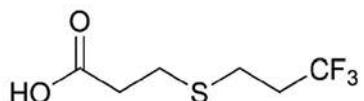
## 【化59】

を製造する、請求項14に記載の方法。

## 【請求項19】

2 , 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン開始剤及び長波長UV光の存在下での不活性有機溶媒中における3 - メルカプトプロピオン酸及びそのエステルと3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペンの光化学的フリーラジカルカップリングにより製造される

## 【化 6 0】



から X<sup>1</sup>C (=O) C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - アルキル - S - R<sup>1</sup>

[式中、

R<sup>1</sup>は C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - ハロアルキル及び C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - アルキル - C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub> - ハロシクロアルキル  
より成る群から選ばれ、そして

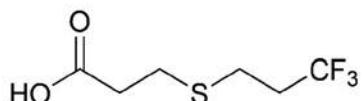
X<sup>1</sup>は C<sub>1</sub>、O C (=O) C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキル及び活性化カルボン酸を形成する基より成る  
群から選ばれる]

を製造する、

または、

2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチル)バレロニトリル(V-70)開始  
剤の存在下に約-50~約40の温度における不活性有機溶媒中での3-メルカブ  
トプロピオン酸と3,3,3-トリフルオロプロペンの低温フリーラジカル開始カップリ  
ングにより製造される

## 【化 6 1】



から X<sup>1</sup>C (=O) C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - アルキル - S - R<sup>1</sup>

[式中、

R<sup>1</sup>は C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - ハロアルキル及び C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - アルキル - C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub> - ハロシクロアルキル  
より成る群から選ばれ、そして

X<sup>1</sup>は C<sub>1</sub>、O C (=O) C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキル及び活性化カルボン酸を形成する基より成る  
群から選ばれる]

を製造する、請求項5、9又は10に記載の方法。