

【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 0 7 D 401/04 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 D 401/04 C S P

C 0 7 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】

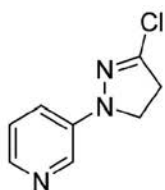
【特許請求の範囲】

【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 ( $\text{POCl}_3$ ) 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 (5 a)

【化 1】



(5 a)

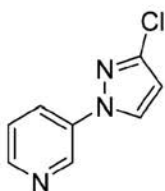
を与える

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

【化 2】



(5 b)

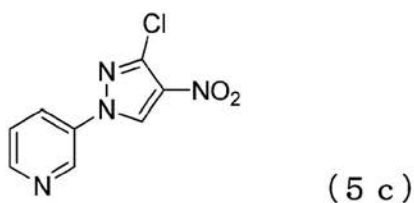
を与えることを含んでなる方法。

【請求項 3】

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

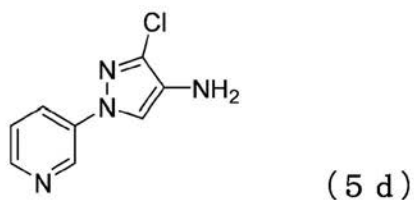


を与えることを含んでなる方法。

【請求項 4】

3 - ( 3 - クロロ - 4 - ニトロ - 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 4】

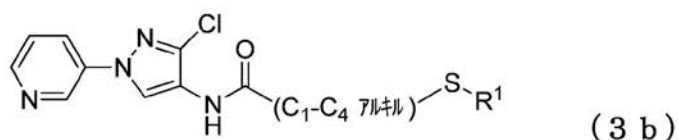


を与えることを含んでなる方法。

【請求項 5】

3 - クロロ - 1 - ( ピリジン - 3 - イル ) - 1 H - ピラゾール - 4 - アミン ( 5 d ) を、式  $X^1C(=O)C_1-C_4$  - 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 5】



[ 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

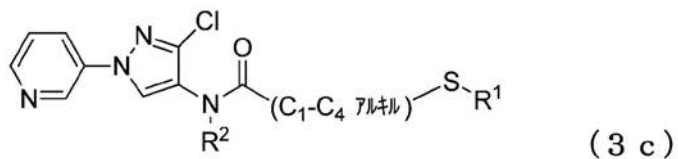
$X^1$  は  $Cl$ 、 $OC(=O)C_1 - C_4$  アルキル及び活性化カルボン酸を形成する基より成る群から選ばれる]

を与えることを含んでなる方法。

【請求項 6】

$R^2 - X^2$  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 6】



[ 式中、

$X^2$  は脱離基であり、

$R^1$  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

$R^2$  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。

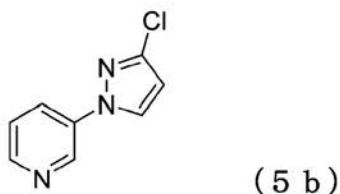
【請求項 7】

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；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】



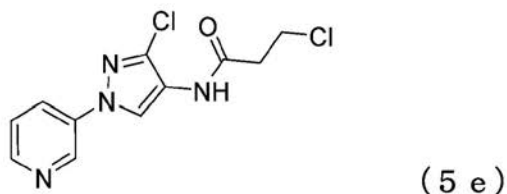
を与える

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】



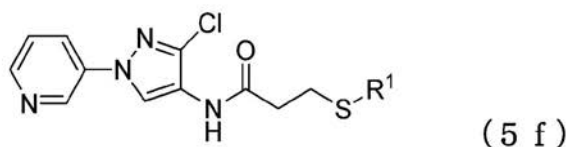
を与え；

( b ) 化合物 ( 5 e ) を H 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】



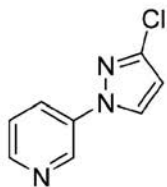
を与える

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 )

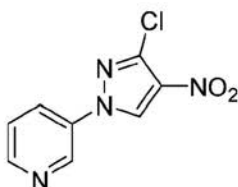
【化 1 0】



(5 b)

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 1 1】



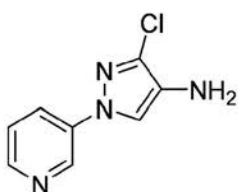
(5 c)

を与え ;

( 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 1 2】



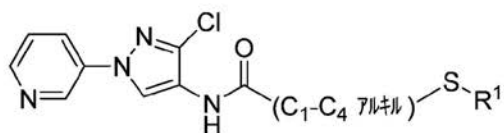
(5 d)

を与え ;

( 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  $X^1C(=O)C_1-C_4$  - 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 1 3】



(3 b)

[ 式中、

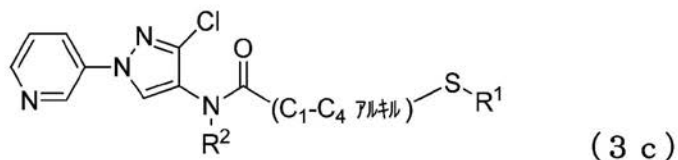
$R^1$  は  $C_1-C_4$  - ハロアルキル及び  $C_1-C_4$  - アルキル -  $C_3-C_6$  - ハロシクロアルキルより成る群から選ばれ、そして

$X^1$  は Cl、 $OC(=O)C_1-C_4$  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 ; 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 1 4】



[ 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 ]

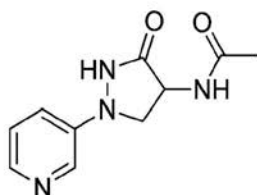
を与える

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

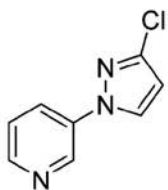
## 【化 1 5】



を与え ;

( 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 1 6】

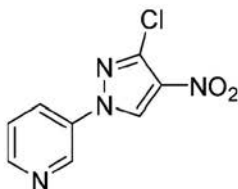


( 5 b )

を与え ;

( c ) 3 - ( 3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ピリジン ( 5 b ) 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 1 7】

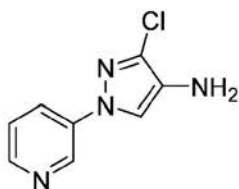


( 5 c )

を与え ;

( d ) 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 18】

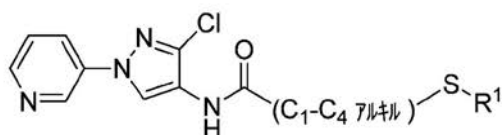


(5 d)

を与え；

(e) 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  $X^1C(=O)C_1-C_4$  - 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 19】



(3 b)

[ 式中、

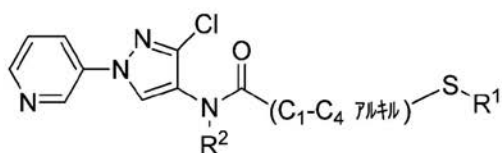
$R^1$  は  $C_1 - C_4$  - ハロアルキル及び  $C_1 - C_4$  - アルキル -  $C_3 - C_6$  - ハロシクロアルキルより成る群から選ばれ、そして

$X^1$  は  $Cl$ 、 $OC(=O)C_1 - C_4$  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；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】



(3 c)

[ 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]

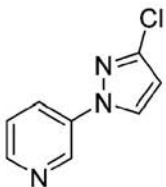
を与える

ことを含んでなる方法。

## 【請求項 11】

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

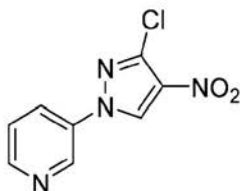
## 【化 21】



(5 b)

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 2 2】

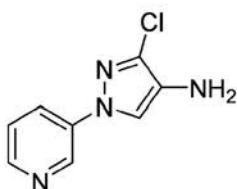


(5 c)

を与え；

(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 2 3】



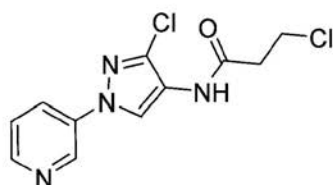
(5 d)

を与え；

( c )

( 1 ) 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 2 4】



(5 e)

を与え、

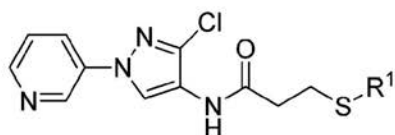
( 2 ) 化合物 ( 5 e ) を H S R<sup>1</sup>

[ 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る]

と反応させて有害生物防除性チオエーテル ( 5 f )

## 【化 2 5】

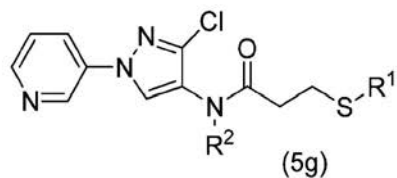


(5 f)

を与え；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 ( 5 f ) をアルキル化して有害生物防除性チオエーテル ( 5 g )

## 【化 2 6】



[ 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 ]

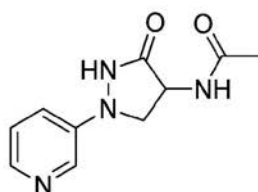
を与える

ことを含んでなる方法。

## 【請求項 1 2】

( 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

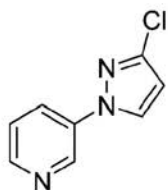
## 【化 2 7】



を与え ;

( 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 2 8】

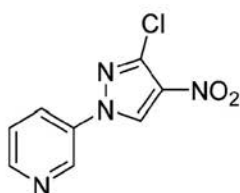


( 5 b )

を与え ;

( c ) 3 - ( 3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ピリジン ( 5 b ) 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 2 9】



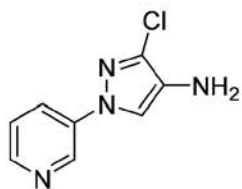
( 5 c )

を与え ;

( d ) 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 3 0】



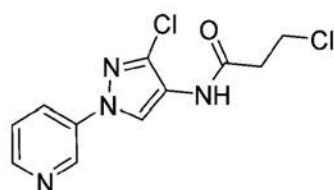
(5 d)

を与え；

( e )

( 1 ) 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 3 1】



(5 e)

を与え、

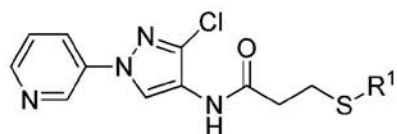
( 2 ) 化合物 ( 5 e ) を  $\text{HSR}^1$

[ 式中、

$\text{R}^1$  は  $\text{C}_1$  -  $\text{C}_4$  - ハロアルキル及び  $\text{C}_1$  -  $\text{C}_4$  - アルキル -  $\text{C}_3$  -  $\text{C}_6$  - 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 3 2】

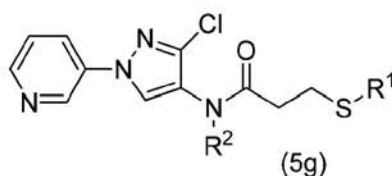


(5 f)

を与え；そして

( f )  $\text{R}^2$  -  $\text{X}^2$  を用いて有害生物防除性チオエーテル ( 5 f ) をアルキル化して有害生物防除性チオエーテル ( 5 g )

## 【化 3 3】



(5g)

[ 式中、

$\text{X}^2$  は脱離基であり、そして

$\text{R}^2$  は  $\text{C}_1$  -  $\text{C}_4$  - アルキル及び  $\text{C}_2$  -  $\text{C}_4$  - アルキニルより成る群から選ばれる ]

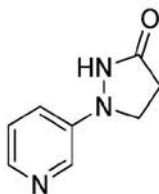
を与える

ことを含んでなる方法。

## 【請求項 1 3】

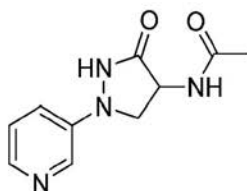
化合物 1 - ( ピリジン - 3 - イル ) ピラゾリジン - 3 - オン、

【化 3 4】



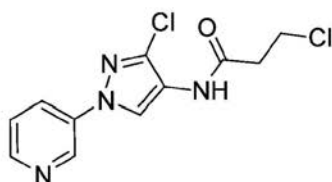
N - ( 3 - オキソ - 1 - ( ピリジン - 3 - イル ) ピラゾリジン - 4 - イル ) アセトアミド

【化 3 5】



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 ) プロパンアミド ( 5 e )、

【化 3 6】



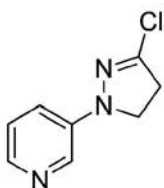
( 5 e )

または、

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

。

【化 3 7】

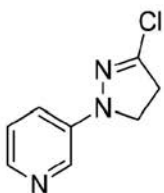


( 5 a )

【請求項 1 4】

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 - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ピリジン

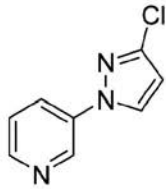
【化 3 8】



( 5 a )

を酸化することにより 3 - ( 3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ピリジン

## 【化 3 9】

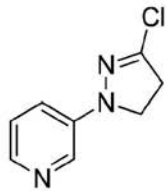


(5 b)

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 - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ピリジン

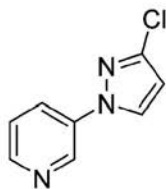
## 【化 4 0】



(5 a)

を酸化することにより 3 - ( 3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ピリジン

## 【化 4 1】

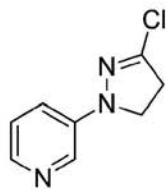


(5 b)

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 ( I V ) を用いて 3 - ( 3 - クロロ - 4 , 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ピリジン

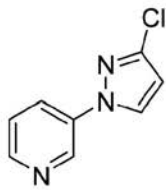
## 【化 4 2】



(5 a)

を酸化することにより 3 - ( 3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ピリジン

## 【化 4 3】



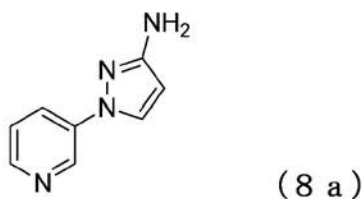
(5 b)

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】

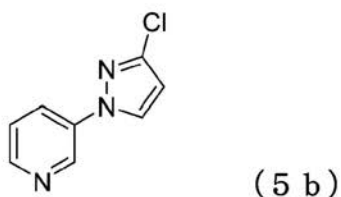


を与え；

b ) 約 0 ~ 約 2 5 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 2 5 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】

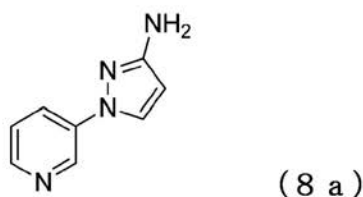


を製造する、

または、

a ) 水混和性極性非プロトン性有機溶媒中で、約 7 5 ~ 約 1 5 5 の温度において、触媒量の塩化銅及び塩基の存在下に、3 - プロモピリジンを 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】

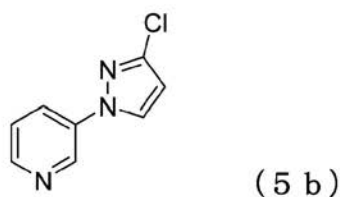


を与え；

b ) 約 0 ~ 約 2 5 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 2 5 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】



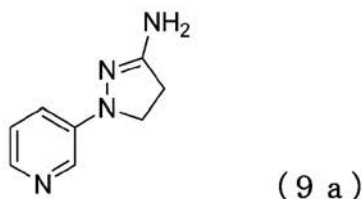
を製造する、

または、

a ) C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> 脂肪族アルコール中で約 2 5 ~ 約 1 0 0 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 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 3 - アミン (9 a)

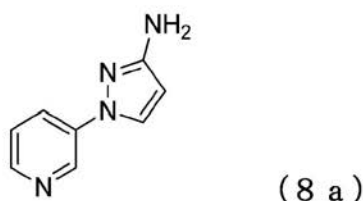
【化 5 3】



を与え、

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 - ジヒドロ - 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 5 4】

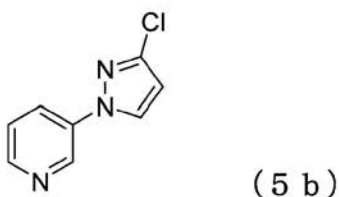


を与え、

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、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 5 5】

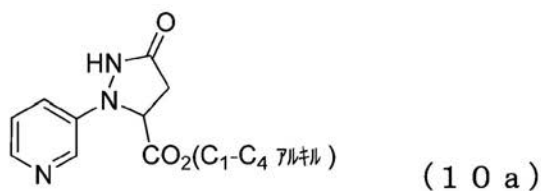


を製造する

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>アルキルマレエートで処理してピラゾリジンカルボキシレート

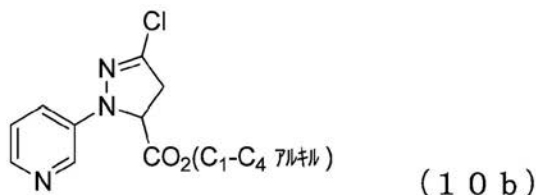
【化 6 2】



を与え、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

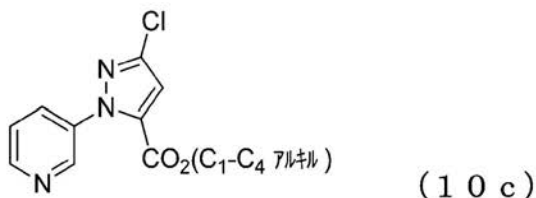
【化 6 3】



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

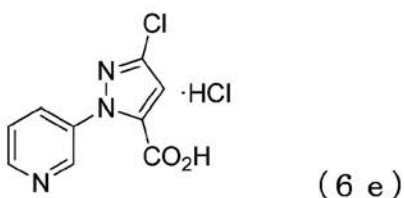
【化 6 4】



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) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸ヒドロクロリド (6e)

【化 6 5】

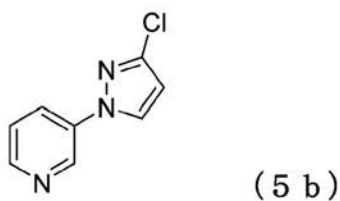


を与え；そして

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) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸ヒドロクロリド (6e) を酸化銅 (II) 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 6 6】

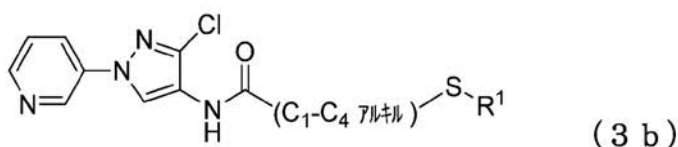


を製造する、請求項 2, 9 又は 11 に記載の方法。

【請求項 15】

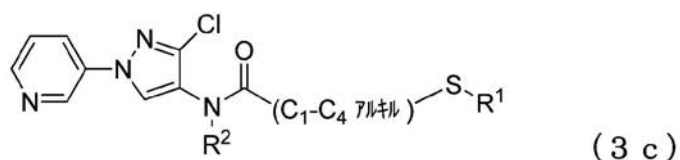
塩基の存在下、極性非プロトン性溶媒の存在下及び添加剤の存在下で  $R^2 - X^2$  を用いてチオエーテル (3b)

【化 4 4】



をアルキル化することによりチオエーテル ( 3 c )

【化 4 5】



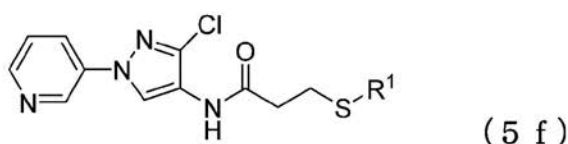
[ 式中、 $R^2$ は $C_1 - C_4$ -アルキル及び $C_2 - C_4$ -アルキニルより成る群から選ばれ、 $X^2$ は脱離基である ]

を製造する、請求項 6 , 9 又は 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 6】

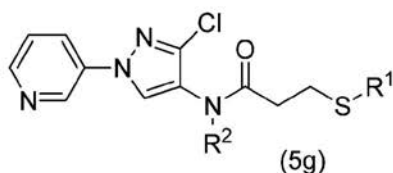
塩基の存在下、極性非プロトン性溶媒の存在下及び添加剤の存在下で $R^2 - X^2$ を用いてチオエーテル ( 5 f )

【化 4 6】



をアルキル化することによりチオエーテル ( 5 g )

【化 4 7】



[ 式中、 $R^2$ 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、 $X^2$ は脱離基である ]

を製造する、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

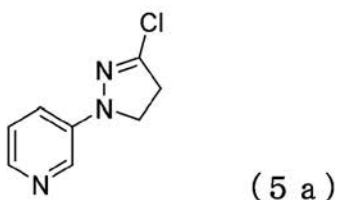
【請求項 1 7】

( 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 ; そして

( 2 ) 三塩化ホスホリル (  $POCl_3$  ) 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 ( 5 a )

【化 4 8】

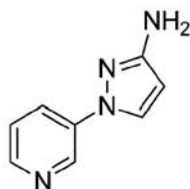


を製造する、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 8】

水混和性極性非プロトン性有機溶媒中で、約 7 5 ~ 約 1 5 5 の温度において、触媒量の塩化銅及び塩基の存在下に、3 - プロモピリジンを 3 - アミノピラゾールで処理することにより 3 - ( 3 - アミノ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ピリジン ( 8 a )

【化 5 6】

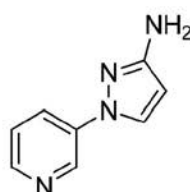


(8 a)

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 - 1 H - ピラゾール - 1 - イル)ピリジン(8 a)

【化 5 7】

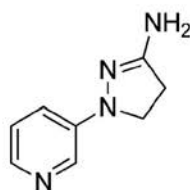


(8 a)

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 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 3 - アミン(9 a)

【化 5 8】

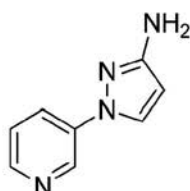


(9 a)

を与え；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 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 3 - アミン(9 a)を酸化剤で処理することにより3 - (3 - アミノ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル)ピリジン(8 a)

【化 5 9】



(8 a)

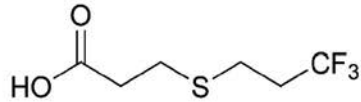
を製造する、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 9】

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 - トリフルオロプロパ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  $X^1C(=O)C_1-C_4$ -アルキル-S- $R^1$

[ 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

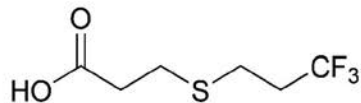
$X^1$ は  $Cl$ 、 $OC(=O)C_1-C_4$ アルキル及び活性化カルボン酸を形成する基より成る群から選ばれる ]

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-メルカプトプロピオン酸と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  $X^1C(=O)C_1-C_4$ -アルキル-S- $R^1$

[ 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  $Cl$ 、 $OC(=O)C_1-C_4$ 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 ]

を製造する、請求項5、9又は10に記載の方法。