

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4052942号
(P4052942)

(45) 発行日 平成20年2月27日 (2008. 2. 27)

(24) 登録日 平成19年12月14日 (2007. 12. 14)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 239/60 (2006. 01)

A O 1 N 43/54 (2006. 01)

C O 7 D 401/12 (2006. 01)

C O 7 D 401/14 (2006. 01)

C O 7 D 409/12 (2006. 01)

C O 7 D 239/60

A O 1 N 43/54

C O 7 D 401/12

C O 7 D 401/14

C O 7 D 409/12

C

請求項の数 10 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2002-537715 (P2002-537715)
 (86) (22) 出願日 平成13年9月13日 (2001. 9. 13)
 (65) 公表番号 特表2004-512326 (P2004-512326A)
 (43) 公表日 平成16年4月22日 (2004. 4. 22)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2001/001395
 (87) 国際公開番号 W02002/034724
 (87) 国際公開日 平成14年5月2日 (2002. 5. 2)
 審査請求日 平成15年4月17日 (2003. 4. 17)
 (31) 優先権主張番号 00 1 30735.5
 (32) 優先日 平成12年10月16日 (2000. 10. 16)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)
 (31) 優先権主張番号 01 1 12689.2
 (32) 優先日 平成13年4月20日 (2001. 4. 20)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(73) 特許権者 503128065
 中国科学院上海有機化学研究所
 中華人民共和国上海市楓林路 3 5 4 号
 (73) 特許権者 503128010
 浙江省化工研究院
 中華人民共和国、チョーチアン 3 1 0 0
 2 3、ハンチョウ、ティエン・ム・シャン
 ・ロード、ナンバー 3 8 7
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (72) 発明者 呂龍
 中華人民共和国上海市楓林路 3 5 4 号

最終頁に続く

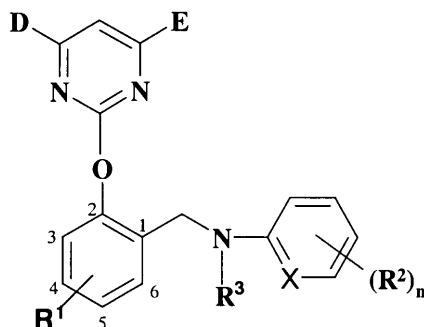
(54) 【発明の名称】 2-ピリミジニルオキシ-N-アリアルベンジルアミン誘導体、その製造方法及び利用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式：

【化 1】



〔式中、D又はEは、独立して水素、ハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル又は $C_1 - C_4$ ハロアルコキシを表し、D及びEは、同一又は異なってもよく、

R^1 は、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシであり、ベンゼン環の3 -、4 -、5 -、又は6 - 位のいずれかにあってよく、

R^2 は、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ カルバミ

ル、 $C_1 - C_4$ アルコキシカルボニル、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、シアノ、ニトロ、カルボキシル又はそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩若しくは有機アンモニウム塩、 $C_1 - C_4$ アルキルアミド、 $C_1 - C_4$ ハロアルキルアミド、複素環アミド、ベンズアミド又は置換ベンズアミド、あるいはベンゾ又は置換ベンゾ化合物であり、ここで、 R^2 は、ベンゼン環の *o* - 位、*m* - 位、又は *p* - 位にあってよく、 $n = 1 - 3$ であり、

R^3 は、水素、 $C_1 - C_4$ アルカノイル、 $C_1 - C_4$ ハロアルカノイル、ベンゾイル又は $C_1 - C_4$ アルコキシアセチルであり、

Xは、CH又は窒素を表す]

で示されることを特徴とする、2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体。

10

【請求項 2】

前記 D 及び E の双方が、メトキシであることを特徴とする、請求項 1 記載の 2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体。

【請求項 3】

前記 R^2 が、トリフルオロホルムアミド、*o* - 位、*m* - 位若しくは *p* - 位に位置するハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、トリフルオロメチル、シアノ、ニトロ置換ベンズアミド、メチル、メトキシ、トリフルオロメチル、 $C_1 - C_4$ アルコキシカルボニル、カルボキシル又はそのナトリウム塩、カリウム塩若しくはアンモニウム塩であることを特徴とする、請求項 1 記載の 2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体。

20

【請求項 4】

前記 R^3 が、水素、アセチル、クロロアセチル、ジクロロアセチル、ベンゾイル又はメトキシアセチルであることを特徴とする、請求項 1 記載の 2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体。

【請求項 5】

前記複素環アミドが、ピリジン、チオフェン、チアゾール又はピリミジン複素環アミドであることを特徴とする、請求項 1 に記載の 2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体。

【請求項 6】

有機溶媒中、室温から溶媒の沸点までの反応温度で、サリチルアルデヒド、芳香族アミン及びパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸、塩酸又は酢酸である触媒を、 $1 : (1 - 2) : (0 - 0.2)$ のモル比で、 $0.5 - 12$ 時間反応させて中間体 (II) を得；

30

有機溶媒中、室温から 40°C までの反応温度で、中間体 (II) 及び水素化ホウ素ナトリウム又は水素化ホウ素カリウムである還元剤を、 $1 : (0.5 - 2)$ のモル比で、 $0.5 - 10$ 時間反応させて、中間体 (III) を得、又は

有機溶媒中、室温から 40°C までの反応温度で、ラネーニッケル、パラジウム炭素又は白金黒である触媒の作用下で、水素ガスを用いて中間体 (II) を還元させ、中間体 (III) を得 (中間体 (II) と触媒とのモル比は、 $1 : (0.01 - 0.5)$ で、反応時間は、 $0.5 - 10$ 時間である)；

40

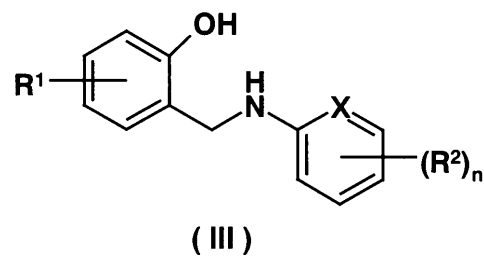
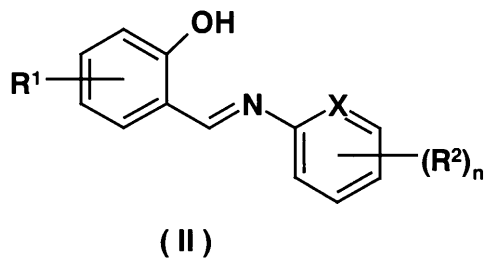
有機溶媒中、室温から溶媒の沸点までの反応温度で、中間体 (III) と 2 - メチルスルホニル - 4 - D, 6 - E - 置換ピリミジンとを、塩基存在下、 $0.5 - 20$ 時間反応させ、2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン ($R^3 = H$) を得 (中間体 (III) と 2 - メチルスルホニル - 4 - D, 6 - E - 置換ピリミジンと塩基とのモル比は、 $1 : (1.0 - 1.2) : (1 - 5)$ であり、前記塩基は 1 価又は 2 価金属の水素化物、アルコキシド又は炭酸塩、あるいはトリエチルアミン及びピリジンからなる群から選択される有機塩基である)；

上記の式 (I) に示された化合物 ($R^3 = H$) : 2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン (I, $R^3 = H$)、酸無水物又は酸クロリド $R^3C(1)(R^3)H$ 及び塩基の混合物を、 $1 : (1.0 - 4) : (0 - 2)$ のモル比で、溶媒中、室温から還流温度

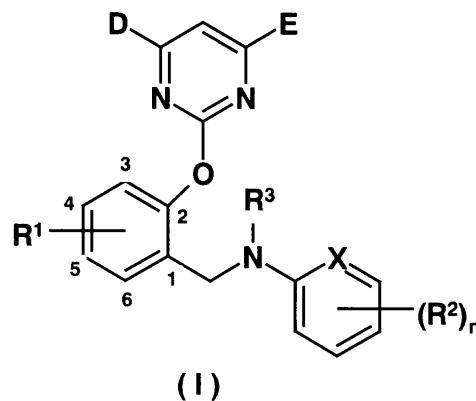
50

で、2 - 8 時間反応させ、式 (I、 R^3 H) に示された化合物、即ち 2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミンのアシル化生成物 (I、 R^3 H) を得、それらの中間体 (II)、(III) 又は式 (I) に示された化合物は、下記式：

【化 2】



10



20

〔式中、D、E、X、 R^1 、 R^2 、 R^3 又はnは、請求項1に記載されたのと同じである〕で示されることを特徴とする、請求項1記載の2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体の製造方法。

【請求項7】

最終生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー又は再結晶により精製することを特徴とする、請求項6記載の2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体の製造方法。

30

【請求項8】

中間体(II)を製造する場合に、前記触媒とアリールアミンとのモル比が(0.01 - 0.1) : 1であることを特徴とする、請求項6記載の2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体の製造方法。

【請求項9】

前記1価又は2価金属の水素化物及びアルコキシドが、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム又は炭酸カルシウムであることを特徴とする、請求項6記載の2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体の製造方法。

40

【請求項10】

農業用化学除草剤として用いることを特徴とする、請求項1記載の2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新しい2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体、その製造方法及び農業用化学除草剤としての利用に関する。

50

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

農薬は、人類が糧食を獲得し、農業生産の安定性と豊かさを確保するに、不可欠の生産資料である。近百年来、例えば、殺虫剤、殺菌剤、除草剤等の農薬は人類に大きな貢献をした。近年、世界人口の増加に伴って、人類の糧食に対する需要もますます増えているが、耕地の増加速度は人口の増加速度に比べて遥かに遅れているので、この世界的な難題を解決するには、単位面積における糧食の生産量の向上と農作物の品質改良に頼らなければならない。例えば、品種改良、栽培、施肥等の各種手段を利用すべきだが、その中で農薬の利用も不可欠な手段の一つである。ところが、注意が必要なのは、農薬は人類の文化的生活に多大な貢献をする一方、農薬に対する人間の認識の限界により、高毒性、高残留性の農薬が人類の生存環境に悪影響をもたらすことである。社会進歩と文明向上に伴って、低効率、高毒性、高残留性及び抵抗性の高い農薬に替え、高効率、低毒性、易分解性、安全性、環境との適合性の良い新規農薬の開発方向になっている。

10

【 0 0 0 3 】

ピリミジニルオキシベンゼン類誘導体を、化学除草剤として使用できることは、例えば、Agr. Biol. Chem., Vol.30, p896 (1966)、JP79-55729、米国特許4,248,619と4,427,437等の文献に報告されている。近年、ピリミジニルオキシベンゼン類誘導体に基づき、除草活性に優れた化合物、ピリミジンサリチル酸誘導体類が発見され、例えば、EP223,406、249,708、287,072、287,079、315,889、321,846、330,990、335,409、346,789、363,040、402,751、434,170、435,186、457,505、459,243、468,690、658,549、及び768,034；JP04368361；GB2,237,570；DE3,942,476等がある。その中で、代表的なものは、Pyri thio bac-sodium (KIH-2031、EP315,889)、Bispyribac-sodium (KIH-2023、EP321,846)、Pyri minobac-methyl (KIH-6127、JP04-368361)、Pyribenzoxim (EP658,549)とPyrifitalid (EP768,034)であり、これらの作用原理は、スルホニルウレア類除草剤と同じで、いずれもアセト乳酸合成酵素 (ALS) の抑制剤であって、植物体内のアミノ酸、例えば、バリン、ロイシン、イソロイシンの合成を破壊する。ピリミジンサリチル酸誘導体類は非常に高い除草活性を有しているが、現在は綿畑と稲田の除草にしか適応されていない。

20

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体を提供することを目的とする。本発明は、上記2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体の製造方法を提供することをそのもう一つの目的とする。本発明は、また上記2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体を有効活性成分とする農用化学除草剤の利用を提供する。

30

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体に関し、目的化合物は以下の方法で製造される：まずサリチルアルデヒドをアリールアミンと反応させ中間体 (II) を製造し、続いて中間体 (II) を還元させて対応する中間体 (III) を得、さらに最後に中間体 (III) を2 - メチルスルホニル - 4 - D , 6 - E - 置換ピリミジンと塩基の存在下に反応させ、目的化合物を製造する。塩基の存在下での、この目的化合物と酸無水物又は酸クロリド化合物の反応は、別の目的化合物である2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミンのN - アシル化生成物を製造できる。本発明の化合物は、除草剤の活性成分であり、農薬工業製剤の一般的方法により、各種水剤、油剤、乳剤、粉剤、粒剤又はカプセル剤等の処方することができ、ナタネ、綿、稲、大豆等の農作物の雑草の防除に利用される。

40

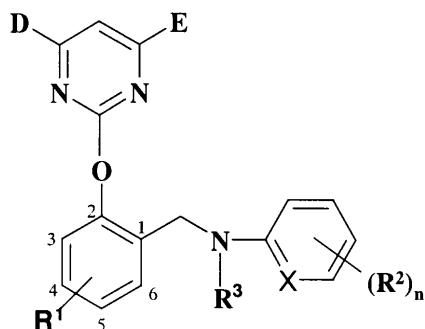
【 0 0 0 6 】

本発明の2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体は下記の式 (I) :

【 0 0 0 7 】

50

【化 3】



10

(I)

【0008】

〔式中、DとEは、同一又は異なってもよく、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル又は $C_1 - C_4$ ハロアルコキシを表し、特に好ましいのはD及びEの双方が、メトキシである。〕

【0009】

R^1 は、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシであり、ベンゼン環の3 - 、4 - 、5 - 、又は6 - 位のいずれかにあってよい。

20

【0010】

R^2 は、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ カルバミル、 $C_1 - C_4$ アルコキシカルボニル、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル（特にトリフルオロメチル）、シアノ、ニトロ、カルボキシル又はそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩若しくは有機アンモニウム塩、 $C_1 - C_4$ アルキルアミド、 $C_1 - C_4$ ハロアルキルアミド、（特にトリフルオロホルムアミド）、ベンズアミド又は置換ベンズアミド（置換基は、o - 位、m - 位、又はp - 位のハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、トリフルオロメチル、シアノ、ニトロ等である）、複素環アミド（例えばピリジン、チオフェン、チアゾール、ピリミジン等）であり、 R^2 は、ベンゼン環のo - 位、m - 位、又はp - 位にあってよく、 $n = 1 - 3$ であり、ベンゾ又は置換ベンゾ化合物であってよく、好ましくは、 R^2 は、ベンゼン環のo - 位、m - 位、又はp - 位にモノ置換されたハロゲン、メチル、メトキシ、トリフルオロメチル、 $C_1 - C_4$ アルコキシカルボニル、 $C_1 - C_4$ カルバミル、カルボキシル又はそのナトリウム塩、カリウム塩若しくはアンモニウム塩、 $C_1 - C_4$ アルキルアミド、ベンゼン又は置換ベンズアミド、複素環アミド等である。

30

【0011】

R^3 は、水素、 $C_1 - C_4$ アルカノイル、 $C_1 - C_4$ ハロアルカノイル、ベンゾイル又は $C_1 - C_4$ アルコキシアセチルである。 R^3 は、好ましくは水素、アセチル、クロロアセチル、ジクロロアセチル、ベンゾイル又はメトキシアセチルであり、特に好ましくは、水素である。

Xは、CH又は窒素であり、特に好ましくは、CHである。〕

40

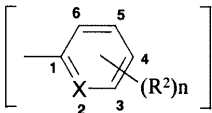
【0012】

次の表1には、本発明に関する典型的な化合物を示した。

【0013】

【表1】

表 1. 2-ピリミジニルオキシ-N-アリールベンジルアミン誘導体

Compound No.	D=E	R ¹	R ² 	R ³	X
I-1	OCH ₃	H	H	H	<u>CH</u>
I-2	OCH ₃	6-Cl	H	H	<u>CH</u>
I-3	OCH ₃	5-F	H	H	<u>CH</u>
I-4	OCH ₃	5-OCH ₃	H	H	<u>CH</u>
I-5	OCH ₃	5-Cl	H	H	<u>CH</u>
I-6	OCH ₃	H	2-F	H	<u>CH</u>
I-7	OCH ₃	H	2-F	-COCH ₂ OCH ₃	<u>CH</u>
I-8	OCH ₃	H	2-F	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-9	OCH ₃	H	3-F	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-10	OCH ₃	6-Cl	4-F	H	<u>CH</u>
I-11	OCH ₃	H	2-Cl	H	<u>CH</u>
I-12	OCH ₃	H	2-Cl	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-13	OCH ₃	H	3-Cl	H	<u>CH</u>
I-14	OCH ₃	H	3-Cl	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-15	OCH ₃	H	3-Cl	-COCH ₂ OCH ₃	<u>CH</u>
I-16	OCH ₃	H	4-Cl	H	<u>CH</u>
I-17	OCH ₃	H	4-Cl	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-18	OCH ₃	H	4-Cl	-COCH ₂ OCH ₃	<u>CH</u>
I-19	OCH ₃	3-OCH ₃	2-Br	H	<u>CH</u>
I-20	OCH ₃	H	4-Br	H	<u>CH</u>
I-21	OCH ₃	H	4-Br	-CO(CH ₂) ₃ Cl	<u>CH</u>
I-22	OCH ₃	H	4-Br	-CO(C ₆ H ₅)	<u>CH</u>
I-23	OCH ₃	H	4-Br	-COCHCl ₂	<u>CH</u>
I-24	OCH ₃	H	4-Br	-COCH ₂ CH ₃	<u>CH</u>
I-25	OCH ₃	H	4-Br	-COCHCl ₂	<u>CH</u>
I-26	OCH ₃	H	2-I	H	<u>CH</u>
I-27	OCH ₃	H	2-I	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-28	OCH ₃	H	3-I	H	<u>CH</u>
I-29	OCH ₃	H	3-I	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-30	OCH ₃	H	3-I	-COCH ₂ OCH ₃	<u>CH</u>
I-31	OCH ₃	H	4-I	H	<u>CH</u>
I-32	OCH ₃	H	4-I	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>

10

20

30

40

I-33	OCH ₃	H	4-I	-COCHCl ₂	<u>CH</u>
I-34	OCH ₃	H	4-I	-COCH ₃	<u>CH</u>
I-35	OCH ₃	H	4-I	-COCH ₂ OCH ₃	<u>CH</u>
I-36	OCH ₃	H	2-CH ₃	H	<u>CH</u>
I-37	OCH ₃	H	2-CH ₃	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-38	OCH ₃	H	4-CH ₃	H	<u>CH</u>
I-39	OCH ₃	H	4-CH ₃	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-40	OCH ₃	H	2-CF ₃	H	<u>CH</u>
I-41	OCH ₃	H	2-CF ₃	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-42	OCH ₃	H	4-CF ₃	H	<u>CH</u>
I-43	OCH ₃	H	4-CF ₃	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-44	OCH ₃	H	4-OCH ₃	H	<u>CH</u>
I-45	OCH ₃	H	4-OCH ₃	-COCHCl ₂	<u>CH</u>
I-46	OCH ₃	H	4-OCH ₃	-CO(CH ₂) ₃ Cl	<u>CH</u>
I-47	OCH ₃	H	3,4-ジフルオロ	H	<u>CH</u>
I-48	OCH ₃	H	2,5-ジクロロ	H	<u>CH</u>
I-49	OCH ₃	H	2,5-ジクロロ	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-50	OCH ₃	H	2,3-ジクロロ	H	<u>CH</u>
I-51	OCH ₃	H	2,3-ジクロロ	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-52	OCH ₃	H	3,4-ジクロロ	H	<u>CH</u>
I-53	OCH ₃	H	3,4-ジクロロ	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-54	OCH ₃	H	3,4-ジクロロ	-COCH ₂ OCH ₃	<u>CH</u>
I-55	OCH ₃	3-OCH ₃	3,4-ジクロロ	H	<u>CH</u>
I-56	OCH ₃	H	3,5-ジクロロ	H	<u>CH</u>
I-57	OCH ₃	H	3,5-ジクロロ	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-58	OCH ₃	H	2,4-ジクロロ	H	<u>CH</u>
I-59	OCH ₃	H	2,4-ジクロロ	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-60	OCH ₃	H	2,4-ジクロロ-3-フルオロ	H	<u>CH</u>
I-61	OCH ₃	3-OCH ₃	2,4-ジクロロ-3-フルオロ	H	<u>CH</u>
I-62	OCH ₃	H	2-F-4-Br	H	<u>CH</u>
I-63	OCH ₃	3-OCH ₃	2-F-4-Br	H	<u>CH</u>
I-64	OCH ₃	H	2-CH ₃ -5-Cl	H	<u>CH</u>
I-65	OCH ₃	H	2-CH ₃ -5-Cl	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-66	OCH ₃	H	2-CH ₃ -3-Cl	H	<u>CH</u>
I-67	OCH ₃	H	2,4-ジメチル	H	<u>CH</u>
I-68	OCH ₃	H	2,4-ジメチル	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-69	OCH ₃	H	3,4-ジメチル	H	<u>CH</u>
I-70	OCH ₃	H	2,6-ジエチル	H	<u>CH</u>

10

20

30

40

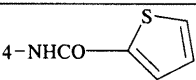
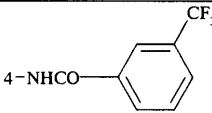
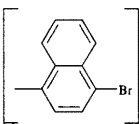
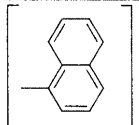
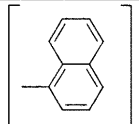
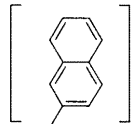
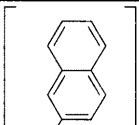
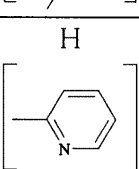
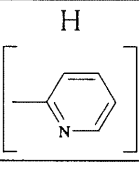
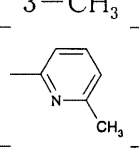
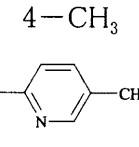
I-71	OCH ₃	H	3,4-ジメチル	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-72	OCH ₃	H	2,6-ジエチル	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-73	OCH ₃	H	2-Cl-5-CF ₃	H	<u>CH</u>
I-74	OCH ₃	H	2-Cl-5-CF ₃	-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-75	OCH ₃	H	4-NO ₂	H	<u>CH</u>
I-76	OCH ₃	H	4-CO ₂ CH ₃	H	<u>CH</u>
I-77	OCH ₃	H	4-CO ₂ CH ₂ CH ₃	H	<u>CH</u>
I-78	OCH ₃	H	4-CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	<u>CH</u>
I-79	OCH ₃	H	4-CO ₂ CH(CH ₃) ₂	H	<u>CH</u>
I-80	OCH ₃	H	4-CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	<u>CH</u>
I-81	OCH ₃	H	4-CO ₂ C(CH ₃) ₃	H	<u>CH</u>
I-82	OCH ₃	H	4-CO ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	<u>CH</u>
I-83	OCH ₃	H	4-CO ₂ CH ₂ CF ₃	H	<u>CH</u>
I-84	OCH ₃	H	4-CO ₂ CH ₂ CF ₂ CF ₂ H	H	<u>CH</u>
I-85	OCH ₃	H	4-CO ₂ CH(CF ₃) ₂	H	<u>CH</u>
I-86	OCH ₃	H	4-CO ₂ CH ₂ C≡CH	H	<u>CH</u>
I-87	OCH ₃	H	4-CO ₂ CH ₂ CH=CH ₂	H	<u>CH</u>
I-88	OCH ₃	5-n-C ₉ H ₁₉	4-CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	<u>CH</u>
I-89	OCH ₃	3-OCH ₃	4-CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	<u>CH</u>
I-90	OCH ₃	H	2-CO ₂ CH ₃	H	<u>CH</u>
I-91	OCH ₃	H	2-CO ₂ CH ₂ CH ₃	H	<u>CH</u>
I-92	OCH ₃	H	2-CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	<u>CH</u>
I-93	OCH ₃	H	3-CO ₂ CH ₃	H	<u>CH</u>
I-94	OCH ₃	H	3-CO ₂ CH ₂ CH ₃	H	<u>CH</u>
I-95	OCH ₃	H	3-CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	<u>CH</u>
I-96	OCH ₃	H	3-CO ₂ CH(CH ₃) ₂	H	<u>CH</u>
I-97	OCH ₃	H	4-CON(CH ₂ CH ₃) ₂	H	<u>CH</u>
I-98	OCH ₃	H	4-CONHCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	<u>CH</u>
I-99	OCH ₃	H	4-CONHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	<u>CH</u>
I-100	OCH ₃	H	4-CO ₂ H	H	<u>CH</u>
I-101	OCH ₃	H	4-NHCOCH(CH ₃) ₂	H	<u>CH</u>
I-102	OCH ₃	H	4-NHCO(C ₆ H ₅)	H	<u>CH</u>
I-103	OCH ₃	H	4-NHCOCF ₃	H	<u>CH</u>
I-104	OCH ₃	H	4-NHCOCH ₃	H	<u>CH</u>
I-105	OCH ₃	3-OCH ₃	4-NHCOCH(CH ₃) ₂	H	<u>CH</u>
I-106	OCH ₃	3-OCH ₃	4-NHCOCH ₃	H	<u>CH</u>
I-107	OCH ₃	H	4-NHCOCH(CH ₃) ₂	Ac	<u>CH</u>

10

20

30

40

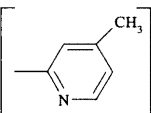
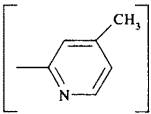
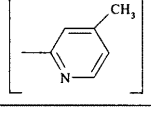
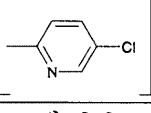
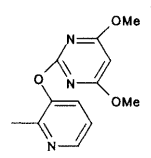
I-108	OCH ₃	H		H	<u>CH</u>
I-109	OCH ₃	H		H	<u>CH</u>
I-110	OCH ₃	H		H	<u>CH</u>
I-111	OCH ₃	H		H	<u>CH</u>
I-112	OCH ₃	H		-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-113	OCH ₃	H		H	<u>CH</u>
I-114	OCH ₃	H		-COCH ₂ Cl	<u>CH</u>
I-115	OCH ₃	H		H	N
I-116	OCH ₃	6-Cl		H	N
I-117	OCH ₃	H		H	N
I-118	OCH ₃	H		H	N

10

20

30

40

I-119	OCH ₃	H	$5-\text{CH}_3$ 	H	N
I-120	OCH ₃	H	$5-\text{CH}_3$ 	-COCHCl ₂	N
I-121	OCH ₃	H	$5-\text{CH}_3$ 	-COCH ₂ CH ₃	N
I-122	OCH ₃	H	$4-\text{Cl}$ 	H	N
I-123	OCH ₃	H	<p>6-(4,6-ジメトキシ-2- ピリミジニル)オキシ</p> 	H	N

10

20

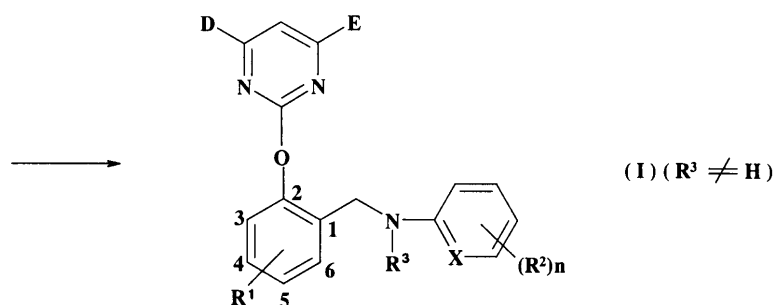
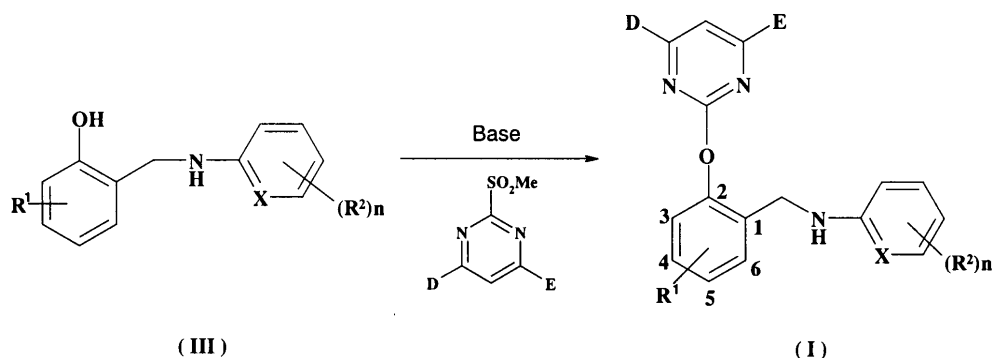
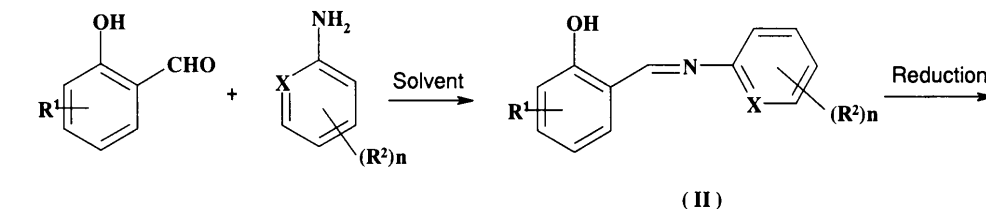
【 0 0 1 4 】

本発明に関する 2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体は、以下の反応スキームにより合成される。

【 0 0 1 5 】

【 化 4 】

30



【 0 0 1 6 】

上記反応スキームの中で、R¹、R²、R³、D及びEで表される置換基は、前記と同義であり、XはC H又は窒素原子を表す。

【 0 0 1 7 】

中間体 (II) は、1 : 1 - 1 : 2 のモル比を用い、サリチルアルデヒドと芳香族アミンとの反応により合成される。反応溶媒は、ベンゼン、トルエン又はキシレン等の炭化水素溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン又はクロロホルム等のハロゲン化炭化水素溶媒、テトラヒドロフラン又はジオキサン等のエーテル溶媒、アセトン又はメチルイソブチルケトン等のケトン溶媒、メタノール、エタノール又はイソプロパノール等のアルコール溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル及び上記溶媒の混合物であってもよい。上記反応の最適な溶媒は、アルコール類である。反応の温度は、室温から使用される溶媒の沸点までの範囲であり、反応時間は0.5 - 12時間である。上記反応は無触媒の条件で反応させることができるが、触媒を添加すると反応を加速させ、反応収率を向上させる場合もある。反応に用いられる溶媒としては、パラトルエンスルホン酸、メチルスルホン酸、硫酸、塩酸又は酢酸等が挙げられ、触媒とアリアルアミンとのモル比は、(0.01 - 0.1) : 1 が好ましい。

【 0 0 1 8 】

中間体 (III) は化合物 (II) の還元により合成される。還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム又は水素化ホウ素カリウムが用いられ、反応物 (II) と還元剤とのモル比は、1 : (0.5 - 2) である。反応温度は室温から40℃の範囲であり、反応時間は0.5 - 10時間である。溶媒は、ベンゼン、トルエン又はキシレン等の炭化水素溶媒、テトラヒドロフラン又はジオキサン等のエーテル溶媒、メタノール、エタノール又はイソプロパノール等のアルコール溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニト

リル及び上記溶媒の混合物であってもよい。この反応の最適溶媒は、アルコール類である。また、該中間体(III)は、触媒の作用下で水素ガスにより化合物(II)を還元しても得られる。該触媒は、ラネーニッケル、パラジウム炭素又は白金黒等である。反応物(II)と該触媒とのモル比は、1 : (0.01 - 0.5)、反応の温度は室温から40の範囲、反応時間は0.5 - 10時間である。反応溶媒は、ベンゼン、トルエン又はキシレン等の炭化水素溶媒、テトラヒドロフラン又はジオキサン等のエーテル溶媒、メタノール、エタノール又はイソプロパノール等のアルコール溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル及び上記溶媒の混合物であってもよい。この反応の最適溶媒は、アルコール類である。

【0019】

最後に、中間体(III)を2 - メチルスルホニル - 4 - D, 6 - E - 置換ピリミジンと塩基存在下で反応させて目的化合物(I, $R^3 = H$)を調製した。該反応工程において、用いられる塩基としては、1価又は2価金属の水素化物、アルコキシド又は炭酸塩、例えば水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム、ナトリウムメトキシド若しくはナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド若しくはカリウムエトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム又は炭酸カルシウム、あるいはトリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基であってよい。反応溶媒は、ベンゼン、トルエン又はキシレン等の炭化水素溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン又はクロロホルム等のハロゲン化炭化水素溶媒、テトラヒドロフラン又はジオキサン等のエーテル溶媒、アセトン又はメチルイソブチルケトン等のケトン溶媒、メタノール、エタノール又はイソプロパノール等のアルコール溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル及び上記溶媒の混合物であってもよい。この反応の最適溶媒は、エーテル類である。反応温度は室温から使用される溶媒の沸点までの範囲であり、反応時間は、0.5 - 20時間である。中間体(III)と2 - メチルスルホニル - 4 - D, 6 - E - 置換ピリミジンと塩基とのモル比は1 : (1.0 - 1.2) : (1 - 5)である。最終生成物は、シリカゲルカラムクロマトグラフィー又は再結晶より精製させる。

【0020】

目的化合物2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン(I, $R^3 = H$)を、さらに相応する酸無水物又は酸クロリドと反応させて、相応する2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミンのN - アシル化生成物(I, $R^3 = H$)が得られる。

【0021】

前述のように、式(I, $R^3 = H$)で示される、得られた化合物(3)は、即ち本発明における除草活性を有する活性物の一つである。さらにこれを酸無水物又は酸クロリド R^3C1 と塩基の存在下、溶媒中で反応させると、同じく除草活性を持っている式(I, $R^3 = H$)で示されるN - アシル化合物が得られる。

【0022】

反応スキームにおいて、 R^3 は、 $C_1 - C_4$ アルコキシアセチル又はハロアセチルであり、D及びE、 $R^1 - R^2$ は、前記と同義である。

【0023】

式(I, $R^3 = H$)に表された上記2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン(I, $R^3 = H$)によって示される化合物(3)と、酸無水物又は酸クロリド R^3C1 と塩基のモル比が、1 : (1.0 - 4) : (0 - 2)の場合、反応を塩基の存在下、溶媒中、室温から還流温度までの温度で、2 - 8時間行うことにより、式(I, $R^3 = H$)に示された化合物、2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミンのN - アシル化生成物(I, $R^3 = H$)が得られた。反応に用いられる溶媒及び塩基は、前記の式(I, $R^3 = H$)に示された化合物(3)の合成における第三工程と同様である。

【0024】

更に効果的に使用する為に、本発明の化合物を除草剤の活性成分として使用することが出来る。本発明の化合物に、農薬工業製剤の一般的な加工方法により、水、有機溶媒、界面活性剤、担体等の各種配合剤を添加して、各種の水剤、油剤、乳剤、粉剤、粒剤又はカプ

10

20

30

40

50

セル剤等を処方し、それらはナタネ、綿、稲及び大豆等の農作物の雑草防除に用いられる。

【 0 0 2 5 】

本発明における化合物及びその製剤は、下記の特徴と長所を持っている：

- 1．高い除草活性を有し、低い用量で良好な出芽後除草効果を示すことができる。
 - 2．広い除草スペクトルを有し、農地中のイネ科雑草を有効に防除できるだけでなく、広葉雑草とスゲ属の雑草も防除でき、大齡イネ科雑草（3 - 7 葉）に対しても十分に有効な除草活性を有している。
 - 3．農作物例えばナタネ、綿、稲及び大豆等に対して、高い安全性を有している。
 - 4．土壌中での残留期間が短く、輪作後の作物に対して有害作用がない。
 - 5．哺乳動物及び魚類に対して明らかな毒性がなく、比較的高い環境安全性を有している。
- 。すなわち低毒性で環境にやさしい農薬である。

10

【 0 0 2 6 】

本発明が提供する式（I）の化合物及びその製剤は、農地の雑草の大部分を有効的に防除できる。それらは低用量でイネ科雑草を有効に防除し、高用量で広葉雑草とCyperus種（スゲ属の雑草）を有効に防除できる。具体的な防除及び除草対象としては、次のものが含まれる：イヌビエ（*Echinochloa crusgalli*）、メヒシバ（*Digitaria sanguinalis*）、オヒシバ（*Eleusine indica*）、エノコログサ（*Setaria viridis*）、スズメノカタビラ（*Poa annua*）、カラスムギ（*Avena fatua*）、スズメノテッポウ（*Alopecurus aequalis*）、セトガヤ（*Alopecurus japonicus*）、アオゲイトウ（*Amaranthus retroflexus*）、ハリビ

20

ユ（*Amaranthus spinosus*）、シロザ（*Chenopodium album*）、セイヨウカラシナ（*Brassica juncea*）、スベリヒコ（*Portulaca oleracea*）、エノキグサ（*Acalypha australis*）、タマガヤツリ（*Cyperus difformis*）、アゼガヤ（*Leptochloa chinensis*）、ハマスゲ（*Cyperus rotundus*）、ヒデリコ（*Fimbristylis miliacea*）、コハコベ（*Stellaria media*）、ノミノフスマ（*Stellaria alsine*）、ヒメジョオン（*Erigeron annuus*）、ヤエオモダカ（*Sagittaria sagittifolia*）、セイヨウヒルガオ（*Convolvulus arvensis*）等。

【 0 0 2 7 】

本発明の2 - ピリミジニルオキシ - N - アリールベンジルアミン誘導体は、容易に合成することができる。その製品は優れた除草活性を有し、農業用除草剤を処方するための、有効な活性物質である。

30

【 0 0 2 8 】

【発明の実施の形態】

次に部分的な実施例により詳しい反応条件、精製方法、構造確認に必要な物理定数及び分析データを幾つかの実施例に示す。しかしながら、本発明は以下の実施例の範囲に限定されるものではないことに注意されたい。

【 0 0 2 9 】

実施例1：表1の化合物No. I - 78の合成

p - アミノ安息香酸 n - プロピル 17.9 g (0.1 mol) を、無水メタノール 200 ml に溶かした。サリチルアルデヒド 14.6 g (0.12 mol) を溶液に滴下した。室温で 50 分間攪拌した後、反応混合物を濾過し、得られた固体を無水メタノールで洗浄して、n - プロピル 4 - (2 - ヒドロキシベンジリデンアミノ) ベンゾアート 24.8 g を黄色い固体として得た。この中間体を無水メタノール 400 ml に溶かし、室温で、水素化ホウ素ナトリウム 3.8 g (0.1 mol) を分けて加えた。室温で 60 分間攪拌後、メタノールを濃縮除去した。次いで残留物にクロロホルム 350 ml、水 250 ml を加え、充分均一に攪拌してから、放置した。有機層を分離し、飽和食塩水を用いて洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮し、n - プロピル 4 - (2 - ヒドロキシベンジリデンアミノ) ベンゾアート 22.7 g を白色固体として得た。2 工程における収率は、80 % であった。

40

【 0 0 3 0 】

得られた中間体 n - プロピル 4 - (2 - ヒドロキシベンジリデンアミノ) ベンゾアート (22.7 g、0.08 mol)、2 - メチルスルホニル - 4, 6 - ジメトキシルピリミジン 17

50

44 g (0.08 mol) を、500 ml のジオキサン中に溶かし、室温で炭酸カリウム 22 g (0.16 mol) を加えた。混合物を 11 時間加熱還流し、次いで吸引濾過し、フィルターケーキをジオキサンで洗浄 (50 ml × 2) し、母液を濃縮して、酢酸エチルにより再結晶させ、n-プロピル 4-[2-(4,6-ジメトキシ-2-ピリミジニルオキシ)-ベンジルアミノ]ベンゾアート (I-78) 25.4 g を白色固体生成物として得た。収率は 75% であった。

m.p.: 96-97°C; m/z: 423(M⁺);

¹HNMR(CDCl₃ δ): 7.14-7.88(m, 8H), 6.51(d, 1H), 5.78(s, 1H), 4.45(s, 2H), 4.1

9(t, 2H), 3.80(s, 6H), 1.77(m, 2H), 1.03(t, 3H) ppm

元素分析: C₂₃H₂₅N₃O₅

計算値 C: 65.24; H: 5.95; N: 9.92;

実測値 C: 65.52; H: 5.86; N: 9.83;

【0031】

実施例 2: 表 1 の化合物 No. I-79 の合成

p-アミノ安息香酸イソプロピル 17.9 g (0.1 mol) を無水メタノール 200 ml に溶かし、サリチルアルデヒド 14.6 g (0.12 mol) を該溶液に滴下した。室温で 50 分間攪拌し、反応混合物を濾過し、得られた固体を無水メタノールで洗浄し、イソプロピル 4-(2-ヒドロキシベンジリデンアミノ)ベンゾアート 24.8 g を黄色い固体として得た。この中間体を無水メタノール 400 ml に溶かし、室温で、水素化ホウ素ナトリウム 3.8 g (0.1 mol) を分けて加えた。混合物を、室温で 60 分間攪拌反応させた後、メタノールを濃縮除去した。次いで、残留物にクロロホルム 350 ml、水 250 ml を加え、充分均一に攪拌してから、放置した。有機層を分離し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥し、濃縮し、イソプロピル 4-(2-ヒドロキシベンジルアミノ)ベンゾアート 23.3 g を白色固体として得た。2 工程における収率は、82% であった。

【0032】

得られた中間体イソプロピル 4-(2-ヒドロキシベンジルアミノ)ベンゾアート (23.3 g、0.082 mol)、2-メチルスルホニル-4,6-ジメトキシルピリミジン 18.0 g (0.083 mol) を、500 ml のジオキサンに溶かし、室温で炭酸カリウム 23 g (0.167 mol) を加えた。混合物を 12 時間還流し、次いで吸引濾過した。フィルターケーキをジオキサンで洗浄 (50 ml × 2) し、母液を濃縮し、酢酸エチルにより再結晶させ、イソプロピル 4-[2-(4,6-ジメトキシ-2-ピリミジニルオキシ)-ベンジルアミノ]ベンゾアート (I-79) 27 g を白色固体生成物として得た。収率は、78% であった。

m.p.: 83-84°C; m/z: 423(M⁺);

¹HNMR(CDCl₃ δ): 7.11-7.86(m, 6H), 6.52(m, 2H), 5.77(m, 1H), 5.22(m, 1H), 4.4

3(m, 2H), 3.80(s, 6H), 3.70-3.90(m, 1H), 1.35(m, 6H) ppm

元素分析: C₂₃H₂₅N₃O₅

計算値 C: 65.24; H: 5.95; N: 9.92;

実測値 C: 65.24; H: 5.95; N: 9.85;

【0033】

以下に示す化合物の実験の手順は、実施例 1 又は実施例 2 の記載と同様である。分析データは以下の表に示した。

【0034】

【表 2】

10

20

30

40

化合物 番号	融点 m.p.	m/z	¹ HNMR(δ, ppm)	元素分析 計算値	元素分析 実測値
I-1	81.0± 0.5°C	337	3.81(s, 6H), 4.35(s, 2H), 5.78 (d, 1H), 6.56(q, 2H), 6.59-6. 72(t, 1H), 7.10-7.28(m, 4H), 7.28-7.46(q, 2H), 7.48(d, 1H)	C: 67.66 H: 5.64 N: 12.46	C: 67.82 H: 5.78 N: 12.74
I-3	84.4± 0.5°C	355	3.78(s, 6H), 4.52(s, 2H), 4.96 (d, 1H), 5.75(d, 1H), 7.01(m, 8H)	C: 64.23 H: 5.07 N: 11.83	C: 64.42 H: 4.98 N: 11.85
I-4	96.6± 0.5°C	367	3.77(s, 3H), 3.81(s, 6H), 4.30 (s, 2H), 5.77(s, 1H), 6.59-6.8 3(m, 3H), 7.03 -7.15(m, 5H)	C: 65.40 H: 5.76 N: 11.44	C: 65.50 H: 5.72 N: 11.33
I-5	93.5± 0.5°C	371	3.77(s, 6H), 4.31(s, 2H), 5.79 (d, 1H), 6.59(d, 2H), 6.72(t, 1H), 7.10 -7.27(m, 5H)	C: 61.38 H: 4.88 N: 11.30	C: 61.38 H: 4.92 N: 11.23
I-6	104.0± 0.3°C	355	3.71(6H), 4.37(2H), 5.76(1H), 6.60 -7.46(8H)		
I-11	94.1± 0.3°C	371	3.78(6H), 4.36(1H), 4.40(2H), 5.76 (1H), 6.60-7.34(8H)		
I-13	108.2± 0.3°C	371	3.80(6H), 4.19(1H), 4.30(2H), 5.77 (1H), 6.38-7.40(8H)		
I-16	114.1± 0.3°C	371	3.79(6H), 4.29(2H), 5.71(1H), 6.25 -7.38(8H)		
I-19	176.2± 0.5 °C	446	2.84(s, 3H), 3.76(s, 6H), 4.43 (d, 2H), 5.24(s, 1H), 5.81(s, 1H), 6.48-6.54(t, 1H), 6.62(d , 1H), 7.01-7.10(m, 3H), 7.1 9(t, 1H)	C: 53.83 H: 4.52 N: 9.42 Br: 17.90	C: 54.32 H: 4.18 N: 9.43 Br: 17.80
I-20	—	417	3.81(s, 6H), 4.33(s, 2H), 5.78 (s, 1H), 6.45(d, 1H), 7.11-7. 48(m,8H)		
I-26	110.6± 0.3 °C	463	3.79(6H), 4.40(2H), 4.50(1H), 5.77 (1H), 6.38-7.63(8H)		
I-28	113.0± 0.3 °C	463	3.79(6H), 4.18(1H), 4.28(2H), 5.77 (1H), 6.44-7.41(8H)		
I-31	—	463	3.80(s, 6H), 4.32(s, 2H), 5.78 (s, 1H), 6.37(d, 1H), 7.13-7. 50(m,8H)		
I-36	95.3± 0.3 °C	351	2.07(3H), 3.79(6H), 4.05(1H), 4.38 (2H), 5.76(1H),5.53-7.4 5(8H)		

10

20

30

40

I-38	75.6± 0.3 °C	351	2.20(3H), 3.80(6H), 4.29(2H), 5.76 (1H), 6.25-7.46(8H)		
I-40	97.7± 0.3 °C	405	3.79(6H), 4.41(2H), 4.78(1H), 5.77 (1H), 6.63-7.42(8H)		
I-42	116.9± 0.3 °C	405	3.78(6H), 4.37(2H), 4.42(1H), 5.77 (1H), 6.50-7.41(8H)		
I-44	—	366	3.77(s, 3H), 4.30(s, 2H), 4.83 (s, 6H), 5.78(s, 1H), 6.53(d, 1H), 6.72(d, 2H), 7.06-7.48 (m, 6H)		
I-47	131.6± 0.3 °C	373	3.85(s, 6H), 4.32(m, 2H), 5.8 2(s, 1H), 6.13-6.39(m, 2H), 6 .90(m, 1H), 7.2 -7.51(m, 4H)	C: 61.12 H: 4.59 N: 11.25	C: 61.13 H: 4.61 N: 11.25
I-48	115.3± 0.3 °C	405	3.85(6H), 4.50(2H), 5.85(1H), 6.40 -7.70(7H)		
I-50	116.7± 0.3 °C	405	3.78(6H), 4.41(2H), 4.85(1H), 5.77 (1H), 6.25-7.38(7H)		
I-52	162.4± 0.3 °C	405	3.79(6H), 4.20(1H), 4.28(2H), 5.77 (1H), 6.33-7.37(7H)		
I-55	128.5± 0.5 °C	435	1.96(s, 1H), 2.82(s, 3H), 3.76 (s, 6H), 4.32(s, 2H), 5.81(d, 1H), 6.55 (q, 1H), 6.70(d, 1 H), 7.04(t, 2H), 7.14-7.18 (m , 2H)	C: 55.06 H: 4.39 N: 9.36 Cl: 16.25	C: 55.03 H: 4.41 N: 9.42 Cl: 16.19
I-56	146.6± 0.3 °C	405	3.80(6H), 4.29(2H), 5.78(1H), 6.35- 7.37(7H)		
I-58	77.6± 0.3 °C	405	3.78(6H), 4.38(2H), 4.69(1H), 5.76 (1H), 6.49-7.39(7H)		
I-60	101.2± 0.5 °C	423	3.78(s, 6H), 4.48 (d, 2H), 5. 81(s, 1H), 5.84(s, 1H), 6.45- 6.49(q, 1H), 7.12- 7.27(m, 3 H), 7.36(t, 1H), 7.44 (d, 1H)	C: 53.79 H: 3.80 N: 9.90 Cl: 16.71	C: 53.91 H: 3.94 N: 9.98 Cl: 16.54
I-61	128.6± 0.5 °C	453	2.84(s, 3H), 3.76(s, 6H), 4.47 (d, 2H), 5.73(s, 1H), 5.81(s, 1H), 6.49(q, 1H), 6.99-7.22(m, 4H)	C: 52.88 H: 3.99 N: 9.25 Cl: 15.61	C: 52.93 H: 4.07 N: 9.37 Cl: 15.65
I-62	63.5± 0.5 °C	434	3.78(s, 6H), 4.40(d, 2H), 5.5 1(s, 1H), 5.84(s, 1H), 6.54-6. 60(t, 1H), 7.01- 7.05(d, 1H), 7.13-7.25(m, 3H), 7.32- 7.3 8(t, 1H), 7.46-7.48(d, 1H)	C: 52.55 H: 3.95 N: 9.68 Br: 18.12	C: 52.65 H: 4.02 N: 9.74 Br: 18.12

10

20

30

40

I-63	146.9± 0.5 °C	464	2.83(s, 3H), 3.76(s, 6H), 4.38-4.40 (d, 2H), 5.46(s, 1H), 5.81(s, 1H), 6.55-6.61(t, 1H), 7.01-7.05(m, 3H), 7.11-7.21 (m, 2H)	C: 51.74 H: 4.13 N: 9.05 Br: 17.12	C: 51.65 H: 3.75 N: 9.17 Br: 16.97
I-64	116.5± 0.3 °C	385	3.00(3H), 3.85(6H), 4.40(2H), 5.80 (1H), 6.50-7.60(7H)		
I-66	125.0± 0.3 °C	385	2.13(3H), 3.80(6H), 4.10(1H), 4.37 (2H), 5.77(1H), 6.44-7.42(7H)		
I-67	163.7± 0.3 °C	365	2.06(3H), 2.20(3H), 3.80(6H), 4.35 (2H), 5.76(1H), 6.44-7.45(7H)		
I-69	91.4± 0.3 °C	365	2.11(3H), 2.13(3H), 3.79(6H), 4.29 (2H), 5.76(1H), 6.30-7.46(7H)		
I-73	101.8± 0.3 °C	439	3.76(6H), 4.44(2H), 4.82(1H), 5.75 (1H), 6.79-7.42(7H)		
I-75	173.2± 0.3 °C	382	3.79(s, 6H), 4.42(m, 2H), 5.78(m, 1H), 6.47(m, 2H), 7.39-7.16(m, 4H), 8.01 (d, 2H)	C: 59.68 H: 4.74 N: 14.65	C: 59.82 H: 4.76 N: 14.89
I-76	122.6± 0.5 °C	395	3.82(s, 9H), 4.40(m, 2H), 5.76(m, 1H), 6.50(m, 2H), 7.10-7.85 (m, 6H)	C: 63.79 H: 5.35 N: 10.63	C: 63.80 H: 5.36 N: 10.48
I-77	106.2± 0.5 °C	409	1.30(m, 3H), 3.28(m, 1H), 3.82(s, 6H), 4.26(m, 2H), 4.40(m, 2H), 5.85 (m, 1H), 6.65(m, 2H), 7.12-7.78(m, 6H)	C: 64.54 H: 5.66 N: 10.26	C: 64.64 H: 5.72 N: 10.26
I-80	121.1± 0.3 °C	437	0.95(m, 3H), 1.45(m, 2H), 1.73(m, 2H), 3.84(s, 6H), 4.25(m, 2H), 4.45 (m, 2H), 4.60(m, 1H), 5.78(m, 1H), 6.50(m, 2H), 7.11-7.90(m, 6H)	C: 65.89 H: 6.22 N: 9.60	C: 66.20 H: 6.16 N: 9.48
I-81	158.5± 0.5 °C	437	1.56(s, 9H), 3.80(s, 6H), 4.38(m, 2H), 5.78(m, 1H), 6.50(m, 2H), 7.10-7.80 (m, 6H)	C: 65.89 H: 6.18 N: 9.61	C: 65.95 H: 6.21 N: 9.60
I-82	101.1± 0.3 °C	437	1.0(s, 6H), 2.05(m, 1H), 3.82(s, 6H), 4.02(m, 2H), 4.42(m, 2H), 4.66(m, 1H), 5.80(m, 1H), 6.53(m, 2H), 7.11-7.89(m, 6H)	C: 65.89 H: 6.22 N: 9.60	C: 65.71 H: 6.27 N: 9.36

10

20

30

40

I-83	132.9± 0.3 °C	463	3.83(s, 6H), 4.40(m, 2H), 4.58(m, 2H), 4.65(m, 1H), 5.77(m, 1H), 6.52(m, 2H), 7.12-7.89(m, 6H)	C: 57.02 H: 4.35 N: 9.07	C: 56.99 H: 4.45 N: 8.99
I-84	137.8± 0.5 °C	495	3.28(m, 1H), 3.84(s, 6H), 4.45(m, 2H), 4.75(m, 2H), 5.85(m, 1H), 6.67 (m, 2H), 7.12-7.82(m, 6H)	C: 55.76 H: 4.27 N: 8.48	C: 55.86 H: 4.37 N: 8.52
I-85	127.4± 0.5 °C	531	3.26(m, 1H), 3.82(s, 6H), 4.46(m, 2H), 5.85(m, 1H), 6.46(m, 1H), 6.68-6.78 (m, 2H), 7.17-7.88(m, 6H)	C: 51.98 H: 3.60 N: 7.91	C: 52.04 H: 3.75 N: 7.92
I-86	112.3± 0.3 °C	419	2.48(m, 1H), 3.84(s, 6H), 4.40(m, 2H), 4.85(m, 2H), 5.77(m, 1H), 6.50 (m, 2H), 7.12-7.83(m, 6H)		
I-87	96.5± 0.3 °C	421	3.80(s, 6H), 4.39(m, 2H), 4.76(m, 2H), 5.40-5.22(m, 2H), 5.78(d, 1H), 6.01(d, 1H), 6.51(q, 2H), 7.84-7.14(m, 6H)		
I-88	Oil	548	3.70(s, 6H), 4.17(s, 2H), 4.53(s, 2H), 5.75(d, 1H), 6.44(d, 2H), 7.34-7.02(m, 3H), 7.80-7.76(m, 2H)	C: 69.92 H: 7.88 N: 7.644	C: 68.29 H: 7.86 N: 6.17
I-89	—	453	6.92-7.48(m, 7H), 6.34(m, 1H), 5.80 (m, 1H), 4.50(m, 2H), 4.28(m, 2H), 3.82(s, 9H), 1.75(m, 2H), 1.03(m, 3H)		
I-90	67.1± 0.3 °C	395	3.95(s, 9H) 4.52(s, 2H), 5.78(s, 1H), 6.65(m, 2H), 7.10-7.95(m, 6H)		
I-91	74.5± 0.3 °C	409	1.42(s, 3H), 3.80(s, 6H), 4.50(m, 2H), 5.75(m, 1H), 6.58(m, 2H), 7.18-7.95 (m, 6H)		
I-92	58.6± 0.3 °C	423	1.05(m, 3H), 1.75(m, 3H), 3.78(s, 6H), 4.15(m, 2H), 4.45(m, 2H), 5.75(m, 1H), 6.55(m, 2H), 7.15-7.90(m, 6H), 8.15(m, 1H)		
I-93	136.3± 0.3 °C	395	3.79(s, 6H), 3.87(m, 3H), 4.40(m, 2H), 5.75(m, 1H), 6.70(m, 1H), 7.11-7.50 (m, 7H)		

10

20

30

40

I-94	134.7± 0.3 °C	409	1.46(s, 3H), 3.90(s, 6H), 4.40 (m, 4H), 5.80(m, 1H), 6.67(m , 1H), 7.12-7.52 (m, 7H)		
I-95	107.1± 0.3 °C	423	1.03(m, 3H), 1.76(m, 2H), 3. 80(s, 6H), 4.25(m, 2H), 4.40(m, 2H), 5.75(m, 1H), 6.75(m, 1H), 7.10-7.55(m, 7H)		
I-96	78.3± 0.3 °C	423	1.30(s, 6H), 3.80(s, 6H), 4.36 (m, 2H), 5.20(m, 1H), 5.77(m , 1H), 6.70(m, 1H), 7.08-7.5 0(m, 7H)	C: 65.24 H: 5.95 N: 9.92	C: 64.85 H: 5.95 N: 9.87
I-97	112.6± 0.3 °C	436	1.20(s, 6H), 3.45(m, 4H), 3.8 0(s, 6H), 4.35(m, 2H), 5.74(m , 1H), 6.54 (m, 2H), 7.15-7. 49(m, 6H)	C: 66.04 H: 6.47 N: 12.84	C: 65.97 H: 6.36 N: 12.65
I-98	122.0± 0.3 °C	422	0.98(s, 3H), 1.57(m, 2H), 3.3 6(m, 2H), 3.81(s, 6H,), 4.38(m, 2H), 5.77 (m, 1H), 6.00(m , 1H), 6.52(m, 2H), 7.10- 7. 60(m, 6H)	C: 65.39 H: 6.20 N: 13.26	C: 65.50 H: 6.24 N: 13.37
I-99	130.6± 0.3 °C	436	0.95(m, 3H), 1.40(m, 2H), 1. 55(m, 2H), 3.40(m, 2H), 3.78 (s, 6H), 4.38 (m, 2H), 5.77(m , 1H), 5.98(m, 1H), 6.52(m, 2H,), 7.10-7.60(m, 6H)	C: 66.04 H: 6.47 N: 12.84	C: 66.15 H: 6.38 N: 12.82
I-100	168.1± 0.3 °C	381	1.10(m, 1H), 3.78(s, 6H), 4.2 7(m, 2H), 5.96(m, 1H), 6.54(m, 2H), 7.12-7.72 (m, 6H)	C: 63.00 H: 5.02 N: 11.02	C: 62.23 H: 5.44 N: 10.22
I-101	134.4± 0.3 °C	422	1.24(d, 6H), 1.76(m, 1H), 2.4 5(m, 1H), 3.80(s, 6H), 4.35(m , 1H), 5.75 (m, 1H), 6.45-6. 57(m, 2H), 6.96-7.49(m, 8H)	C: 65.39 H: 6.20 N: 13.26	C: 65.39 H: 6.06 N: 13.40
I-102	153.1± 0.3 °C	456	1.69(m, 1H), 3.82(s, 6H), 4.4 (m, 1H), 5.75(m, 1H), 6.55(m , 2H), 7.1-7.9(m, 13H)	C: 68.41 H: 5.30 N: 12.27	C: 67.70 H: 5.34 N: 12.12
I-103	159.3± 0.3 °C	448	1.6(m, 1H), 3.84(s, 6H), 4.36 (m, 1H), 5.78(m,1H), 6.56(m, 2H), 7.10-7.78(m, 8H)	C: 56.25 H: 4.27 N:12.49	C: 56.37 H: 4.27 N: 12.54
I-104	162.4± 0.3 °C	394	1.70(m, 1H), 2.12(s, 3H), 3.8 0(s, 6H), 4.25(s, 1H), 5.80(m, 1H), 6.5 (m, 2H), 7.10-7.5(m, 8H)	C: 63.95 H: 5.62 N: 14.20	C: 64.49 H: 5.78 N: 13.80

10

20

30

40

I-105	171.9± 0.5 °C	452	0.87(d, 6H), 2.22-2.32(m, 1H), 2.59(s, 3H), 3.53(s, 6H), 4.02-4.03(d, 2H), 4.97(s, 1H), 5.57(s, 1H), 6.27(d, 2H), 6.75-6.82(m, 2H), 6.88-6.93(t, 1H), 7.08-7.11(d, 2H), 8.40 (s, 1H)	C: 63.70 H: 6.24 N: 12.38	C: 63.79 H: 6.55 N: 12.41
I-106	170.2± 0.5 °C	424	1.72(s, 1H), 2.59(s, 3H), 3.52(s, 6H), 4.01-4.03(d, 2H), 4.97(s, 1H), 5.56(s, 1H), 6.27(d, 2H), 6.74-6.82(m, 2H), 6.88-6.93(t, 1H), 7.05(d, 2H), 8.50(s, 1H)	C: 62.25 H: 5.70 N: 13.20	C: 61.86 H: 5.71 N: 13.10
I-108	147.5± 0.3 °C	464	1.76(m, 1H), 3.84(s, 6H), 4.16(m, 1H), 4.35(m, 2H), 5.76(m, 1H), 6.52 (m, 2H), 7.0-7.78(m, 8H)	C: 62.32 H: 4.79 N: 12.11	C: 62.21 H: 4.73 N: 12.13
I-109	150.4± 0.3 °C	524	1.65(m, 1H), 3.82(s, 6H), 4.30(m, 1H), 5.8(m, 1H), 6.55(m, 2H), 7.1-8.15(m, 12H)	C: 61.83 H: 4.42 N: 10.68	C: 61.85 H: 4.46 N: 10.67
I-110	—	465	3.79(s, 6H), 4.53(s, 2H), 5.61(s, 1H), 6.48 (d, 1H), 7.13-8.19 (m, 10H)		
I-111	124.1± 0.3 °C	387	3.70(6H), 4.35(1H), 4.50(2H), 5.60 (1H), 6.40-7.90(11H)		
I-113	126.2± 0.3 °C	387	3.70(6H), 4.35(1H), 4.50(2H), 5.60 (1H), 6.40-7.90(11H)		
I-115	94.0± 0.3 °C	338	3.81(6H), 4.50(2H), 5.28(1H), 6.30-7.50(7H), 8.25(1H)		
I-117	101.4± 0.3 °C	352	2.50(3H), 3.85(6H), 4.50(2H), 5.20 (1H), 5.85(1H), 6.10-7.70(7H)		
I-118	79.8± 0.3 °C	352	2.10(3H), 3.85(6H), 4.50(2H), 5.00 (1H), 5.75(1H), 6.20-7.90(7H)		
I-119	90.4± 0.3 °C	352	2.14(s, 3H), 3.81(s, 6H), 4.50(d, H), 5.00(s, 1H), 5.78(s, 1H), 6.12(s, H), 6.39(d, 1H), 7.10-7.93 (m, 5H)		

I-122	103.9± 0.3 °C	372	3.80(6H), 4.50(2H), 5.10(1H), 5.80 (1H), 6.20-7.50(6H), 8.05(1H)		
I-123	115.5± 0.3 °C	352	1.95(3H), 3.75(6H), 4.60(1H), 4.72 (2H), 5.75(1H), 6.35-7.70 (6H), 8.10(1H)		

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

実施例 3：表 1 の化合物 No. I - 1 0 7 の合成

p - ニトロアニリン 1 . 3 8 g (1 0 mmol) を、氷酢酸 1 0 ml に溶かし、室温で酢酸無水物 1 . 8 8 ml (2 0 mmol) を該溶液にゆっくりと滴下した。混合物を 3 0 分間加熱還流させ、次いで室温まで冷却し、氷水中に加えた。濾過し、氷水を用いて中性になるまで洗浄し、乾燥し、1 . 6 8 8 g の製品を得た。収率は、9 3 . 8 % であった。

【 0 0 3 6 】

p - アセトアミノニトロベンゼン 1 . 6 8 8 g を、無水メタノール 1 0 ml に溶かし、該溶液に適量の Raney - Ni (すなわち 0 . 1 2 6 6 g) 及びヒドラジン水和物 0 . 8 3 g (1 4 . 1 mmol、8 5 %) を加え、室温で 6 時間反応させた。次いで吸引濾過し、濾液を濃縮し、生成物 p - アセトアミノアニリンを得た。その収率は、理論量に達した。

10

【 0 0 3 7 】

p - アセトアミノアニリン 1 . 4 0 5 g (9 . 3 7 mmol) を無水エタノール 1 5 ml に溶かした。o - バニリン 1 . 7 0 9 g (1 1 . 4 4 mmol) を加えて、攪拌しながら室温で完全に反応させた。反応終点のコントロールに TLC を用いた。反応混合物を濾過し、得られた固体を無水エタノールで洗浄し、黄色い固体生成物 2 . 1 7 7 g を得た。収率は、8 1 . 8 % であった。

【 0 0 3 8 】

得られた化合物 2 . 1 7 7 g (7 . 6 6 5 mmol) を無水エタノール 2 0 ml に溶かし、水素化ホウ素ナトリウム 0 . 4 4 5 g (1 1 . 5 mmol、9 6 %) を分けて加え、室温で 3 0 分間攪拌させた。反応物を氷水に注加し、濾過し、乾燥して、生成物 2 . 1 9 0 g を得た。収率は、理論量に達した。

20

【 0 0 3 9 】

上記で得られた化合物 2 . 1 9 0 g (7 . 6 6 mmol)、2 - メチルスルホニル - 4 , 6 - ジメトキシピリミジン 1 . 6 7 0 g (7 . 6 6 mmol) を、ジオキササン 3 0 ml に溶かした。室温で炭酸カリウム 2 . 1 1 4 g (1 5 . 3 2 mmol) を加え、混合物を 1 1 時間還流反応させ、次いで吸引濾過した。フィルターケーキをジオキササン 2 0 ml で洗浄し、母液を濃縮した。残留物を、攪拌しながらエタノール 1 0 ml に加え、次いで吸引濾過し、白色固体生成物 N - { 4 - [2 - (4 , 6 - ジメトキシ - 2 - ピリミジニルオキシ) - 3 - メトキシベンジルアミノ] フェニル } アセトアミド 2 . 8 3 g を得た。収率は、8 7 . 0 % であった。生成物を、酢酸エチルから再結晶により精製した。

30

【 0 0 4 0 】

N - { 4 - [2 - (4 , 6 - ジメトキシ - 2 - ピリミジニルオキシ) - 3 - メトキシベンジルアミノ] フェニル } アセトアミド 0 . 6 0 4 g (1 . 5 3 3 mmol) 及び炭酸カリウム 0 . 4 2 3 g (3 . 0 6 6 mmol) を無水テトラヒドロフラン 1 0 ml に溶かした。反応温度を 2 0 以下に制御し、アセチルクロリド 0 . 1 3 ml (1 . 8 4 mmol) を滴下した。反応混合物を、室温で完全に反応するまで攪拌、濾過した。減圧下で溶媒を除去し、N - アセトアミノ - N - { 4 - [2 - (4 , 6 - ジメトキシ - 2 - ピリミジニルオキシ) - 3 - メトキシベンジルアミノ] フェニル } アセトアミドをカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル / n - ヘキサン) により精製し、0 . 6 5 4 g 得た。収率は 9 7 . 8 % であった。

40

【 0 0 4 1 】

以下に示す化合物の実験の手順は、実施例 3 と同様である。そのデータは以下の表に示した。

【 0 0 4 2 】

【表 3】

化合物 番号	融点 m.p.	m/z	¹ HNMR(δ, ppm)	元素分析 計算値	元素分析 実測値
I-18	145.5± 0.3°C	443	3.30(3H), 3.73(2H), 3.76(6H), 4.96(2H), 5.73(1H), 6.92-7.46 (8H)		
I-21	139.1± 0.3°C	521	2.01(m, 2H), 2.20(t, 2H), 3.52 (t, 2H), 3.79(s, 6H), 4.99(s, 2H), 5.76(s, 1H), 6.82(m, 8H)		
I-22	122.3± 0.3°C	520	3.76(s, 6H), 5.20(s, 2H), 5.75 (s, 1H), 6.74-7.61 (m, 13H)		
I-23	137.2± 0.3°C	527	3.85(s, 6H), 5.03(s, 2H), 5.79(s, 1H), 5.81(s, 1H), 6.92-7.48(m, 8H)		
I-24	109.0± 0.3°C	473	1.03 (t, 3H), 2.09(q, 2H), 3.81(s, 6H), 4.99(s, 2H), 5.76 (s, 1H), 6.82-7.51 (m, 8H)		
I-25	—	492	3.79(s, 6H), 3.81(s, 2H), 4.99 (s, 2H), 5.76(s, 1H), 6.90-7.48(m, 8H)		
I-35	137.0± 0.3°C	535	3.33(3H), 3.74(2H), 3.77(6H), 4.97(2H), 5.76(1H), 6.73-7.52 (8H)		
I-45	137.0± 0.3°C	477	3.79(s, 9H), 4.99(s, 2H), 5.70(s, 1H), 5.82(s, 1H), 6.58-7.44 (m, 8H)		
I-46	107.0± 0.3°C	471	2.05(m, 2H), 2.22(t, 2H), 3.50 (t, 2H), 3.79(s, 9H), 4.99(s, 2H), 5.72 (s, 1H), 6.56-7.44 (m, 8H)		
I-49	121.5± 0.3°C	481	2.03(3H), 3.68(2H), 3.77(6H), 4.70(1H), 5.27(1H), 5.71(1H), 6.88-7.54(7H)		
I-57	101.6± 0.3°C	481	3.76(6H), 3.81(2H), 5.00(2H), 5.75(1H), 6.98-7.40(7H)		

10

20

30

40

I-59	132.2± 0.3°C	481	3.69(1H), 3.76(6H), 3.79(1H), 4.46(1H), 5.47(1H), 5.74(1H) 6.94-7.48(7H)		
I-65	116.5± 0.3°C	461	3.73(1H), 3.79(6H), 3.80(1H), 4.58(1H), 5.40(1H), 5.73(1H), 7.06-7.48(7H)		
I-68	113.9± 0.3°C	441	1.92(6H) 3.65(2H), 3.75(6H), 4.99(2H), 5.64(1H), 6.80-7.73(7H)		
I-72	101.8± 0.3°C	469	0.98(6H), 2.30(4H), 3.76(6H), 4.96(2H), 5.66(1H), 6.93-7.67(7H)		
I-74	94.7 ±0.3°C	515	3.65(1H), 3.75(6H), 3.80(1H), 4.52(1H), 5.44(1H), 5.72(1H), 7.09-7.52(7H)		
I-107	152.4± 0.5°C	436	1.79(s, 1H), 2.83(s, 3H), 3.71(s, 6H), 4.90(s, 2H), 5.74(s, 1H), 7.05-7.12(t, 3H), 7.21-7.30(m, 2H), 7.47-7.55(q, 3H), 9.20(s, 1H)	C: 63.29 H: 5.54 N: 12.84	C: 63.41 H: 5.61; N: 13.00
I-112	115.1± 0.3°C	463	3.62(6H), 3.63(1H), 3.66(1H), 4.65(1H), 5.58(1H), 5.65(1H), 7.10-7.80(11H),		
I-120	Oil	471	2.32(s, 3H), 3.81(s, 6H), 5.18(s, 2H), 5.75(s, 1H), 6.59(s, 1H), 7.00-8.30 (m, 7H)		
I-121	69.7± 0.3°C	408	1.11(t, 3H), 2.35(m, 5H), 3.78 (s, 6H), 5.12(s, 2H), 5.75(s, 1H), 6.88-8.26 (m, 7H)		

【 0 0 4 3 】

実施例 4 : 水和剤

以下に本発明の化合物（化合物 I - 7 8 を例にする）を活性成分として使用した、いくつかの除草剤製剤の処方の実施例を挙げたが、本発明は、以下の実施例の範囲に限定されるものではないことに注意されたい。これらの処方例における「 % 」は何れも重量 % であり、「 g ai/ha 」は何れも活性物質 g / ヘクタールである。

【 0 0 4 4 】

化合物（ I - 7 8 ）（表 1 ） 1 5 %、リグニンスルホン酸塩（ M_q ） 5 %、ラウリルアルコールポリオキシエチレンエーテル（ J F C ） 1 %、珪藻土 4 0 % 及び軽質炭酸カルシウム 4 4 % を均一に混合し、粉碎して、水和剤を得た。

【 0 0 4 5 】

実施例 5 : 乳剤

化合物（ I - 7 8 ）（表 1 ） 1 0 %、農業用乳剤 No . 5 0 0（ Agricultural Emulsion No. 500 ）（カルシウム塩） 5 %、農業用乳剤 No . 6 0 2（ Agricultural Emulsion No. 602 ） 5 %、N - メチル - 2 - ピロリドン 5 % 及びキシレン 7 5 % を均一に加熱攪拌して、乳剤を生成した。

【 0 0 4 6 】

実施例 6：粒剤

化合物（I - 78）（表 1）5 %、ポリビニルアルコール（PVA）1 %、ナフタレンスルホン酸ナトリウム - ホルムアルデヒド縮合物（NMO）4 % 及びクレー 90 % を均一に混合し、粉碎した。次いで、この混合物 100 部に 20 部の水を加え、混練し、押し出し造粒機により 14 - 32 メッシュの粒子を製造し、乾燥して、粒剤を得た。

【0047】

実施例 7：生物活性の測定方法

以下に本発明の化合物の生物活性試験の実施例を挙げたが、本発明は、以下の実施例の範囲に限定されるものではないことに注意されたい。

除草活性と作物安全性（即ち植物毒性）の目視試験による 5 等級の評価基準を表 2 に示す。

【0048】

【表 4】

表 2. 除草活性と植物毒性の評価基準

等級 指数	植物毒性 (%)	徴候（抑制、奇形、白化）による 除草活性の評価	徴候（抑制、奇形、白化）による 作物安全性の評価
0	0	対照と同じ、活性なし (除外すべき)	対照と同じ、許容 (正常)
1	10-20	非常にわずかな活性 (除外すべき)	非常にわずか (考慮されうる)
2	30-40	わずかな活性 (除外)	わずかに、目に見える障害 (除外すべき)
3	50-60	緩和だが、不十分な活性 (さらに改良しうる)	より影響を受けやすい、重篤な障害 (除外すべき)
4	70-80	良好な活性 (考慮されうる)	非常に影響を受けやすい、重篤な障害 (除外すべき)
5	90-100	より良い活性 (優れた化合物)	非常に影響を受けやすい、重篤な障害 (除外すべき)

【0049】

実施例 8：出芽後、茎葉処理の除草活性試験

試験土壌を含むポット（直径 9.5 cm）に、イヌビエ（*Echinochloa crusgalli*）、メヒシバ（*Digitaria sanguinalis*）、オヒシバ（*Eleusine indica*）、セイヨウカラシナ（*Brassica juncea*）、アオゲイトウ（*Amaranthus retroflexus*）及びスベリヒユ（*Portulaca oleracea*）の種子をそれぞれ均一に蒔き、0.5 cm 厚の土壌で被覆した。ポットを 20 - 25 °C の温室に置いて 10 日間培養した。植物が二葉期まで生長したとき、実施例 2 により得られた処方を水で希釈し、750 g ai/ha の用量で、上記培養植物の茎葉に噴霧処理した。定期的に、各々処理された植物の目に見える障害及び生長状態を観察した。化合物の除草活性を目視試験により評価し、具体的な試験結果を表 3 に示した。

【0050】

【表 5】

表3. 出芽後、茎葉処理の除草活性評価

化合物 番号	浙江院 番号	用量 (g ai/ha)	イヌビエ	メヒシバ	オヒシバ	セイヨウ カラシナ	アオゲイ トウ	スベリヒユ
I-3	ZJ0679	750	4	3	5	4	5	4
I-4	ZJ0685	750	5	3	5	5	5	4
I-5	ZJ0692	750	0	0	0	0	3	0
I-20	ZJ0269	750	5	5	5	5	5	5
I-21	ZJ0353	750	4	4	4	4	5	5
I-22	ZJ0354	750	2	0	3	0	4	0
I-23	ZJ0355	750	0	0	0	0	4	3
I-31	ZJ0271	750	5	5	5	5	5	5
I-45	ZJ0360	750	3	3	4	0	4	0
I-46	ZJ0361	750	5	5	5	4	5	5
I-75	ZJ0754	750	4	4	4	5	5	5
I-76	ZJ0700	750	5	5	5	5	4	4
I-77	ZJ0701	750	5	4	5	5	5	4
I-78	ZJ0273	750	5	5	5	5	5	5
I-79	ZJ0702	750	5	5	5	5	5	4
I-80	ZJ0736	750	4	4	4	4	5	4
I-81	ZJ0741	750	4	3	4	4	5	4
I-82	ZJ0738	750	4	4	4	4	5	4
I-83	ZJ0737	750	4	4	4	4	5	3
I-85	ZJ0740	750	4	4	4	4	5	4
I-86	ZJ0755	750	5	5	5	5	5	5
I-87	ZJ0756	750	5	4	5	5	5	5
I-90	ZJ0742	750	5	4	5	5	5	4
I-91	ZJ0743	750	4	4	4	5	4	4
I-92	ZJ0747	750	4	4	5	5	5	4
I-93	ZJ0746	750	4	4	4	4	5	4
I-94	ZJ0745	750	4	4	4	4	5	4
I-95	ZJ0744	750	4	4	5	4	5	4
I-96	ZJ0748	750	4	4	5	5	5	4
I-97	ZJ0749	750	4	4	5	5	5	4
I-98	ZJ0750	750	5	4	4	5	5	5
I-99	ZJ0751	750	4	3	4	5	5	4

I-100	ZJ0752	750	4	4	4	5	5	5
I-101	ZJ0859	750	5	5	4	5	5	4
I-102	ZJ0860	750	5	5	4	4	5	4
I-103	ZJ0861	750	4	5	4	4	5	4
I-110	ZJ0270	750	4	5	5	4	5	5
I-120	ZJ0358	750	4	4	4	0	5	5
I-121	ZJ0359	750	0	0	3	0	4	0

【 0 0 5 1 】

実施例 9 : 出芽前、土壌処理の除草活性試験

試験土壌を含むポット (直径 9 . 5 cm) に、イヌビエ (*Echinochloa crusgalli*)、メヒ

10

20

30

40

50

シバ (*Digitaria sanguinalis*)、オヒシバ (*Eleusine indica*)、セイヨウカラシナ (*Brassica juncea*)、アオゲイトウ (*Amaranthus retroflexus*) 及びスベリヒユ (*Portulaca oleracea*) の種子をそれぞれ均一に蒔き、0.5 cm 厚の土壌で被覆した。12 時間後、実施例 5 により得られた処方水を水で希釈し、750 g ai/ha の用量で、上記種子を蒔いた土壌の表面に処理した。各々処理された植物の目に見える障害及び生長状態を観察した。化合物の除草活性を 5 等級の目視試験により評価し、具体的な試験結果を表 4 に示した。

【0052】

【表 6】

表 4. 出芽前、土壌処理の除草活性評価

化合物 番号	浙江院 番号	用量 (g ai/ha)	イヌビエ	メヒシバ	オヒシバ	セイヨウ カラシナ	アオゲイ トウ	スベリヒユ
I-3	ZJ0679	750	3	3	4	5	4	4
I-4	ZJ0685	750	3	3	5	5	4	4
I-5	ZJ0692	750	0	0	0	4	4	4
I-20	ZJ0269	750	4	4	5	4	5	5
I-21	ZJ0353	750	4	4	5	0	5	5
I-22	ZJ0354	750	0	0	2	0	2	0
I-23	ZJ0355	750	0	0	0	0	0	0
I-31	ZJ0271	750	5	5	5	4	5	5
I-45	ZJ0360	750	0	0	3	0	0	0
I-46	ZJ0361	750	4	5	5	2	5	5
I-75	ZJ0754	750	3	3	3	3	4	4
I-76	ZJ0700	750	5	5	5	5	4	4
I-77	ZJ0701	750	5	5	5	5	5	5
I-78	ZJ0273	750	5	5	5	4	5	5
I-79	ZJ0702	750	5	4	4	5	4	4
I-80	ZJ0736	750	3	3	3	4	4	4
I-81	ZJ0741	750	4	3	3	4	4	3
I-82	ZJ0738	750	3	3	3	3	4	4
I-83	ZJ0737	750	3	3	3	3	4	4
I-85	ZJ0740	750	2	3	3	3	3	4
I-86	ZJ0755	750	4	4	3	4	4	5
I-87	ZJ0756	750	4	4	3	4	4	4
I-90	ZJ0742	750	4	4	3	4	4	4
I-91	ZJ0743	750	4	4	4	4	4	5
I-92	ZJ0747	750	4	4	3	4	4	4
I-93	ZJ0746	750	4	4	3	4	4	4
I-94	ZJ0745	750	4	4	3	4	4	4
I-95	ZJ0744	750	4	4	3	4	4	4
I-96	ZJ0748	750	4	4	3	4	4	4
I-97	ZJ0749	750	4	4	4	4	4	5
I-98	ZJ0750	750	4	4	4	4	4	5
I-99	ZJ0751	750	3	3	3	4	4	4

10

20

30

40

I-100	ZJ0752	750	3	3	3	4	4	4
I-101	ZJ0859	750	4	4	4	5	5	5
I-102	ZJ0860	750	4	4	4	4	4	4
I-103	ZJ0861	750	4	4	4	5	5	5
I-110	ZJ0270	750	5	4	5	4	5	4
I-120	ZJ0358	750	0	2	4	0	0	0
I-121	ZJ0359	750	0	0	0	0	0	0

【 0 0 5 3 】

10

実施例 10：出芽後、茎葉処理の除草活性の用量Gradient試験

イヌビエ、メヒシバ、オヒシバ、セイヨウカラシナ、アオゲイトウ及びスベリヒユを試験ターゲットとして、3種の異なる用量でGradient試験を行った。植物は、イネ科雑草又は広葉雑草が二葉期まで生長したとき、実施例 5 で得られた処方を水で3種の異なる濃度に希釈して、茎葉に噴霧処理した。処理後、定期的を目視観察した。5等級の目視試験により、化合物の除草活性を評価し、具体的な試験結果を表 5 に示した。また影響を受けやすいスズメノテッポウ (*Alopecurus aequalis*) に対する一部の化合物の除草活性の評価結果を表 6 に示した。

【 0 0 5 4 】

【表 7】

20

表5. 異なる用量の除草化合物を用いた、出芽後、茎葉処理の除草活性評価

化合物 番号	浙江院 番号	用量 (g ai/ha)	除草活性指数					
			イヌビエ	メヒシバ	オヒシバ	セイヨウ カラシナ	アオゲイ トウ	スベリヒユ
I-3	ZJ0679	75	0	0	0	0	3	0
		150	0	0	0	3	4	0
		300	2	0	2	3	4	3
I-4	ZJ0685	75	3	0	2	0	0	0
		150	3	0	5	3	0	0
		300	5	0	5	3	0	0
I-46	ZJ0361	120	4	3	2	3	3	2
		245	5	5	4	3	3	1
		375	5	5	4	4	4	3
I-75	ZJ0754	75	2	0	3	0	3	0
		300	4	3	4	0	4	3
I-76	ZJ0700	75	0	0	2	2	2	0
		150	3	0	3	3	4	0
		300	3	0	4	3	4	0
I-77	ZJ0701	75	0	0	0	0	2	0
		150	3	0	3	0	4	0
		300	4	2	4	3	4	0
I-78	ZJ0273	75	0	0	2	1	5	5
		150	5	3	5	1	5	5
		375	4	5	4	2	5	5
I-79	ZJ0702	75	0	0	0	0	3	0
		150	2	1	3	0	4	0
		300	4	3	4	3	5	0
I-80	ZJ0736	75	0	0	0	0	4	0
		150	4	3	4	0	5	4
I-81	ZJ0741	75	2	0	0	0	3	0
		300	4	2	4	0	4	3

10

20

30

I-82	ZJ0738	75	3	0	3	0	4	0
		300	4	4	5	2	5	3
I-83	ZJ0737	75	3	0	3	0	4	0
		150	4	3	4	0	4	2
		225	4	4	4	0	5	3
I-85	ZJ0740	75	2	0	0	0	4	0
		150	3	0	3	0	4	0
		300	4	3	4	0	4	3
I-86	ZJ0755	75	2	0	2	0	4	0
		300	4	3	4	3	4	4
I-87	ZJ0756	75	2	0	0	0	4	0
		150	4	2	3	0	4	2
		300	4	4	4	0	4	4
I-90	ZJ0742	75	2	0	0	0	3	0
		300	4	2	4	3	4	4
I-91	ZJ0743	75	3	0	3	0	4	0
		150	4	0	4	0	4	3
		300	4	2	4	3	4	4
I-92	ZJ0747	75	3	0	2	0	3	2
		300	4	2	4	3	4	4
I-93	ZJ0746	37.5	2	0	2	0	4	0
		225	4	2	4	0	4	3
I-94	ZJ0745	75	0	0	0	0	3	0
		225	4	3	4	0	4	3
I-95	ZJ0744	75	0	0	0	0	3	0
		300	4	2	4	0	4	4
I-96	ZJ0748	75	2	0	0	0	4	0
		300	4	3	4	2	5	4
I-97	ZJ0749	75	0	0	0	0	4	0
		225	4	3	4	2	4	4
I-98	ZJ0750	75	0	0	0	0	3	0
		300	4	3	4	2	4	3
I-99	ZJ0751	75	2	0	3	0	4	0
		225	4	3	4	3	4	4
I-100	ZJ0752	75	2	0	3	0	4	0
		225	4	3	4	0	4	4
I-101	ZJ0859	75	5	4	4	5	5	5
		150	5	4	5	5	5	5
		300	5	4	5	5	5	5
I-102	ZJ0860	75	5	4	4	5	5	5
		150	5	5	5	5	5	5
		300	5	5	5	5	5	5

10

20

30

40

I-103	ZJ0861	75	4	4	4	4	5	4
		150	5	4	4	4	4	4
		300	5	5	5	5	5	5
I-110	ZJ0270	75	0	0	2	0	5	5
		150	5	3	5	1	5	4
		375	4	5	4	2	4	4

【 0 0 5 5 】

【表 8】

10

表6. 影響を受けやすいスズメノテッポウに対する一部化合物の除草活性評価

化合物番号	浙江院番号	用量(g ai/ha)	スズメノテッポウ
I-76	ZJ0700	15	3
		30	4
		45	5
		60	5
		75	5
I-77	ZJ0701	15	4
		30	5
		45	5
		60	5
		75	5
I-78	ZJ0273	15	4
		30	5
		45	5
		60	5
		75	5
I-79	ZJ0702	15	4
		30	5
		45	5
		60	5
		75	5

20

30

【 0 0 5 6 】

実施例 11 : 出芽前、土壌処理における除草活性の用量Gradient試験

試験土壌を含むポット（直径 9 . 5 cm）に、イヌビエ、メヒシバ、オヒシバ、セイヨウカラシナ、アオゲイトウ及びスベリヒユの種子をそれぞれ均一に蒔き、0 . 5 cm厚の土壌で被覆した。12 時間後、実施例 5 により得られた処方を水で希釈し、3 種の異なる用量で、土壌噴霧処理を行った。各々処理された植物の目に見える障害及び生長状態を定期的に観察した。化合物の除草活性の評価を 5 等級の目視試験により行い、具体的な試験結果を表 7 に示した。

40

【 0 0 5 7 】

【表 9】

表7. 異なる用量の除草化合物を用いた、出芽前、土壌処理の除草活性評価

化合物 番号	浙江院 番号	用量 (g ai/ha)	除草活性指数					
			イヌビエ	メヒシバ	オヒシバ	セイヨウ カラシナ	アオゲイ トウ	スベリヒユ
I-3	ZJ0679	75	0	0	0	1	4	0
		150	0	0	0	4	4	2
		300	2	0	0	5	4	3
I-4	ZJ0685	75	0	0	2	0	0	0
		150	2	0	4	4	2	2
		300	3	0	4	4	3	3
I-46	ZJ0361	120	0	2	4	0	0	0
		245	2	2	4	0	0	0
		375	3	2	4	0	0	0
I-75	ZJ0754	75	0	0	3	0	4	0
		300	2	0	4	3	4	4
I-76	ZJ0700	75	0	0	0	0	0	0
		150	0	0	4	0	0	0
		300	0	0	4	0	4	0
I-77	ZJ0701	75	0	0	0	0	0	0
		150	0	0	3	0	0	0
		300	0	0	4	0	2	0
I-78	ZJ0273	75	3	0	2	0	4	4
		150	4	2	4	0	5	4
		375	5	3	4	1	5	5
I-79	ZJ0702	75	0	0	0	0	0	0
		150	0	0	3	0	0	0
		300	0	0	4	2	2	0
I-80	ZJ0736	75	0	2	4	3	4	2
		150	3	2	4	3	5	5
I-81	ZJ0741	75	0	0	0	0	4	0
		300	0	0	3	0	4	4
I-82	ZJ0738	75	0	0	3	0	4	0
		300	4	3	4	4	5	4
I-83	ZJ0737	75	0	0	4	0	4	0
		150	0	0	4	0	4	3
		225	4	2	4	0	4	3

10

20

30

40

I-85	ZJ0740	75	0	0	0	0	4	0
		150	0	0	3	0	4	0
		300	0	0	4	0	4	3
I-86	ZJ0755	75	0	0	0	0	4	0
		300	3	2	4	3	4	4
I-87	ZJ0756	75	0	0	2	0	4	0
		150	0	0	3	0	4	2
		300	2	0	4	0	4	4
I-90	ZJ0742	75	0	0	0	0	4	3
		300	3	2	4	0	4	4
I-91	ZJ0743	75	0	0	0	0	4	0
		150	0	0	0	0	4	0
		300	3	2	2	2	4	4
I-92	ZJ0747	75	0	0	3	0	3	0
		300	3	2	4	2	4	3
I-93	ZJ0746	37.5	0	0	3	0	4	2
		225	4	2	4	3	4	4
I-94	ZJ0745	75	0	0	0	0	3	0
		225	4	3	4	3	4	4
I-95	ZJ0744	75	0	0	3	0	3	0
		300	4	3	4	0	4	4
I-96	ZJ0748	75	0	0	0	0	3	1
		300	4	3	4	3	4	4
I-97	ZJ0749	75	0	0	3	0	4	2
		225	3	3	4	0	4	4
I-98	ZJ0750	75	0	0	2	0	4	3
		300	4	3	4	2	4	4
I-99	ZJ0751	75	0	0	2	0	4	3
		225	4	3	4	3	4	4
I-100	ZJ0752	75	2	0	3	0	4	3
		225	4	3	4	0	4	4
I-101	ZJ0859	75	1	1	1	1	3	3
		150	1	1	1	1	3	3
		300	2	2	2	1	3	1
I-102	ZJ0860	75	1	1	1	1	3	3
		150	2	2	2	1	4	4
		300	3	3	3	2	4	4
I-103	ZJ0861	75	1	1	1	1	4	4
		150	1	1	1	1	4	4
		300	2	2	2	2	4	4
I-110	ZJ0270	75	3	0	2	0	4	4
		150	4	2	4	0	4	4
		375	5	3	4	1	5	4

【 0 0 5 8 】

実施例 12：出芽後、茎葉処理における作物安全性の評価

試験土壌を含むポット（直径 12 cm）に、綿、ナタネ、大豆、トウモロコシ、小麦及び稲の従来種又は交雑種を蒔き、それぞれ 20 - 25 の温室で生長させた。一定期間の生長後、実施例 5 により得られた処方を水で所定濃度に希釈し、異なる用量で、茎葉に対する噴霧処理を行った。各々処理された植物の目に見える障害及び生長状態を定期的に観察した。化合物の作物安全性の評価を 5 等級の目視試験により行い、具体的な試験結果を表 8

10

20

30

40

50

に示した。一部化合物はナタネ、綿、大豆、稲等の作物に対して安全であることが、結果から示された。

【 0 0 5 9 】

【表 1 0】

表8. 出芽後、茎葉処理の作物安全性の評価

化合物 番号	浙江院 番号	用量 (g ai/ha)	稲	小麦	トウモロコシ	ナタネ	綿	大豆
I-76	ZJ0700	150	3	0	1	1	2	1
		300	3	1	2	2	3	2
		450	4	1	3	3	4	2
I-77	ZJ0701	150	3	0	1	1	2	1
		300	4	1	3	2	3	1
		450	4	1	4	4	4	2
I-78	ZJ0273	75	3	1	2	0	0	1
		150	4	3	3	1	0	2
		300	4	5	5	1	0	3
		450	5	5	5	2	1	3
I-79	ZJ0702	150	3	0	1	1	1	1
		300	3	1	3	2	2	2
		450	4	1	4	4	3	2
I-101	ZJ0859	75	0	1	2	1	2	0
		150	0	3	3	1	2	0
		375	1	2	4	2	3	1
I-102	ZJ0860	75	0	1	2	1	2	0
		150	1	2	2	1	2	0
		375	1	2	3	1	3	1
I-103	ZJ0861	75	0	1	2	1	1	1
		150	1	2	3	2	2	2
		375	1	3	4	3	2	3
I-110	ZJ0270	75	3	--	--	--	--	--
		150	4	--	--	--	--	--
		300	5	--	--	--	--	--

【 0 0 6 0 】

実施例 1 3：移植水稻苗の茎葉処理における、稲への安全性の評価

試験土壌を含むポット（直径 12 cm）に、2 - 3 葉期の水稻の苗を移植し、20 - 30 の温室で生長させた。4 - 5 葉期まで生長させた後、実施例 5 により得られた処方を水で所定濃度に希釈し、150 g ai/haの用量で、茎葉に対する噴霧処理を行った。各々処理された植物の目に見える障害及び生長状態を定期的に観察した。化合物の作物安全性の評価を 5 等級の目視試験により行い、具体的な試験結果を表 9 に示した。

【 0 0 6 1 】

【表 1 1】

10

20

30

40

表9. 移植水稻の苗に対する一部化合物の安全性の評価

化合物 番号	浙江院 番号	用量 (gai/ha)	分げつに 対する影響	わい化	葉色
I-101	ZJ0859	150	無	<10%	正常に回復
I-102	ZJ0860	150	無	10-15%	わずかに黄変
I-103	ZJ0861	150	無	20-25%	わずかに黄変

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 01 1 13199.3

(32)優先日 平成13年6月29日(2001.6.29)

(33)優先権主張国 中国(CN)

(72)発明者 陳杰

中華人民共和国浙江省杭州市天目山路387号

(72)発明者 吳軍

中華人民共和国浙江省杭州市天目山路387号

(72)発明者 凌文

中華人民共和国上海市楓林路354号

(72)発明者 毛礼勝

中華人民共和国上海市楓林路354号

(72)発明者 李明智

中華人民共和国浙江省杭州市天目山路387号

(72)発明者 蔡嫻

中華人民共和国上海市楓林路354号

(72)発明者 彭偉立

中華人民共和国浙江省杭州市天目山路387号

(72)発明者 吳勇

中華人民共和国上海市楓林路354号

(72)発明者 吳声敢

中華人民共和国浙江省杭州市天目山路387号

(72)発明者 王紅軍

中華人民共和国上海市楓林路354号

(72)発明者 王国超

中華人民共和国浙江省杭州市天目山路387号

(72)発明者 崔虎

中華人民共和国上海市楓林路354号

(72)発明者 韓世棟

中華人民共和国浙江省杭州市天目山路387号

(72)発明者 邱維蓮

中華人民共和国上海市楓林路354号

(72)発明者 王永華

中華人民共和国浙江省杭州市天目山路387号

審査官 伊藤 幸司

(56)参考文献 特開平06-049040(JP,A)

特開昭63-258461(JP,A)

特開平11-246528(JP,A)

特開平06-041118(JP,A)

特開昭57-098202(JP,A)

特開昭49-019027(JP,A)

特開昭49-000425(JP,A)

特開平05-163249(JP,A)

特開平01-230561(JP,A)

特開平04-368361(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07D

A01N

CAPLUS(STN)

REGISTRY(STN)