(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2005 年12 月22 日 (22.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/121104 A1

(51) 国際特許分類[7]: C07D 237/12, A01N 43/58, C07D 237/14, 307/60

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/010204

(22) 国際出願日: 2005 年5 月27 日 (27.05.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-170823 2004 年6 月9 日 (09.06.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目２７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森下 大司 (MORISHITA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6650061 兵庫県宝塚市仁川北２－９－５２－３０５ Hyogo (JP). 真鍋 明夫 (MANABE, Akio) [JP/JP]; 〒6691546 兵庫県三田市弥生が丘６－１－６－５０３ Hyogo (JP).

(74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

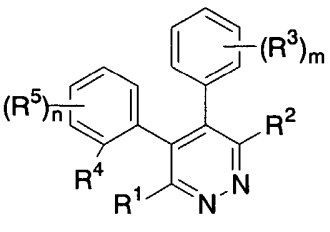
添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 2005/121104 A1

(54) **Title:** PYRIDAZINE COMPOUND AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: ピリダジン化合物及びその用途



(1)

(57) **Abstract:** A pyridazine compound represented by the formula (1). (1) It is highly effective in controlling plant diseases.

(57) 要約: 式（１）で示されるピリダジン化合物は優れた植物病害防除効力を有する。

明　細　書

ピリダジン化合物及びその用途

技術分野

本発明はピリダジン化合物、その用途及びその製造中間体に関する。

背景技術

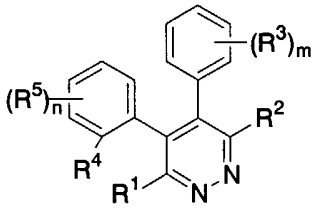
従来より、農業用殺菌剤（fungicide）の開発が行われ、多くの殺菌活性を有する化合物が見出されている。しかしながら、それら化合物の植物病害防除効力は必ずしも十分でない場合があり、新たな植物病害防除効力を有する化合物の探索が行われている。

発明の開示

本発明者等は、優れた植物病害防除効力を有する化合物を見出すべく鋭意検討した結果、下記式（１）で示されるピリダジン化合物が優れた植物病害防除活性を有することを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は以下の１．から７．の通りである。

１．式（１）



（１）

〔式中、

R^1 は塩素原子、臭素原子又はＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

R^2 はＣ１－Ｃ４アルキル基を表し、

R^3 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキルチオ基を表し、

ｍは０～５の整数を表し、ｍが２以上の整数である場合、各々のR^3 は同一又は

相異なる。

R^4 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

R^5 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

ｎは０～４の整数を表し、ｎが２以上の整数を表す場合、各々のR^5 は同一又は相異なる。〕

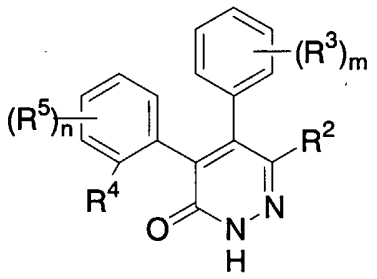
で示されるピリダジン化合物（以下、本発明化合物と記す。）；

２．本発明化合物を有効成分として含有する殺菌剤；

３．本発明化合物の有効量を植物又は植物を栽培する土壌に施用する工程を有する植物病害の防除方法；

４．殺菌剤の有効成分としての本発明化合物の使用；

５．式（２）



(2)

〔式中、

R^2 はＣ１－Ｃ４アルキル基を表し、

R^3 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキルチオ基を表し、

ｍは０～５の整数を表し、ｍが２以上の整数である場合、各々のR^3 は同一又は相異なる。

R^4 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

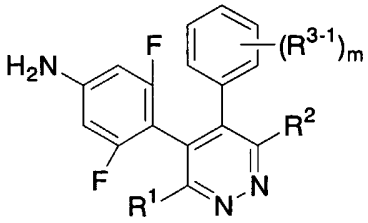
R^5 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置

換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

ｎは０～４の整数を表し、ｎが２以上の整数を表す場合、各々のR^5は同一又は相異なる。〕

で示される化合物；

６．式（１－３）



(1-3)

〔式中、

R^1は塩素原子、臭素原子又はＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

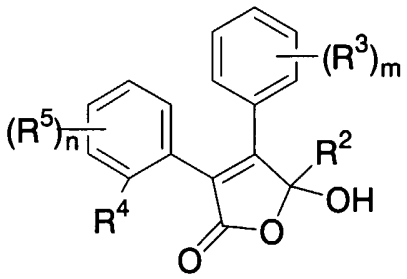
R^2はＣ１－Ｃ４アルキル基を表し、

R^{3-1}はハロゲン原子、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキルチオ基を表し、

ｍは０～５の整数を表し、ｍが２以上の整数である場合、各々のR^{3-1}は同一又は相異なる。〕

で示される化合物。

７．式（３）



(3)

〔式中、

R^2はＣ１－Ｃ４アルキル基を表し、

R^3はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキルチオ基を表し、

mは０～５の整数を表し、mが２以上の整数である場合、各々のR^3は同一又は相異なる。

R^4はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

R^5はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

ｎは０～４の整数を表し、ｎが２以上の整数を表す場合、各々のR^5は同一又は相異なる。〕

で示される化合物。

次に、本発明化合物等の置換基について説明する。

式（１）で示される本発明化合物、式（２）で示される化合物、式（１－３）で示される化合物及び式（３）で示される化合物における置換基としては、以下に示す基が例示される。

R^1で示される、Ｃ１－Ｃ４アルコキシ基としては、例えばメトキシ基及びエトキシ基があげられる。

R^2で示される、Ｃ１－Ｃ４アルキル基としては、例えばメチル基及びエチル基があげられる。

R^3又はR^{3-1}で示される、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert－ブチル基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基及びフルオロメチル基があげられ、

少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、フルオロメトキシ基、クロロジフルオロメトキシ基、ブロモジフルオロメトキシ基、１，１，２，２－テトラフルオロエトキシ基及び２，２，２－トリフルオロエトキシ基があげられ、

少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキルチオ基としては、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基及び１，１，２，２－テトラフルオロエチルチオ基があげられ、

R^3、R^{3-1}、R^4 及びR^5 で示される、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及び沃素原子があげられる。

R^4 及びR^5 で示される、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基及びフルオロメチル基があげられ、

少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基及びフルオロメトキシ基があげられる。

R^4 及び $(R^5)_n$ で置換されたフェニル基としては、例えばｎが０である２－クロロフェニル基、２－フルオロフェニル基、２－ニトロフェニル基、２－シアノフェニル基、２－メチルフェニル基、２－（トリフルオロメチル）フェニル基、２－メトキシフェニル基、２－（ジフルオロメトキシ）フェニル基、２－（トリフルオロメトキシ）フェニル基；ｎが１である２，３－ジフルオロフェニル基、２，３－ジクロロフェニル基、２，４－ジフルオロフェニル基、２－クロロ－４－フルオロフェニル基、４－クロロ－２－フルオロフェニル基、２，４－ジクロロフェニル基、２，５－ジフルオロフェニル基、２，６－ジフルオロフェニル基、２－クロロ－６－フルオロフェニル基、２，６－ジクロロフェニル基、

２－フルオロ－６－メチルフェニル基、２－フルオロ－６－ニトロフェニル基、２－シアノ－６－フルオロフェニル基、２－フルオロ－６－（トリフルオロメチル）フェニル基、２－（ジフルオロメトキシ）－６－フルオロフェニル基、２－フルオロ－６－（トリフルオロメトキシ）フェニル基、２－フルオロ－６－メトキシフェニル基；ｎが２である２，３，４－トリフルオロフェニル基、２，３，５－トリフルオロフェニル基、２，４，５－トリフルオロフェニル基、２，３，６－トリフルオロフェニル基、２，４，６－トリフルオロフェニル基、２－クロロ－４，６－ジフルオロフェニル基、４－クロロ－２，６－ジフルオロフェニル基、２，６－ジフルオロ－４－エトキシフェニル基、２，６－ジフルオロ－４－メトキシフェニル基、２，４－ジクロロ－６－フルオロフェニル基、２，６－ジクロロ－４－フルオロフェニル基、２，４，６－トリクロロフェニル基、２，６－ジフルオロ－４－シアノフェニル基、２，６－ジフルオロ－４－ニトロフェニル基、２，６－ジフルオロ－４－（トリフルオロメチル）フェニル基、２，３－ジフルオロ－６－（トリフルオロメチル）フェニル基、２，６－ジフルオロ－３

－クロロフェニル基；ｎが３である２，３，４，５－テトラフルオロフェニル基基、２，３，４，６－テトラフルオロフェニル基、２，３，５，６－テトラフルオロフェニル基；ｎが４である２，３，４，５，６－ペンタフルオロフェニル基、４－メトキシ－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル基、４－エトキシ－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル基、４－シアノ－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル基、４－ニトロ－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル基及び４－クロロ－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル基があげられる。

$(R^3)_m$で置換されたフェニル基としては、例えばフェニル基；ｍが１である４－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、２－メチルフェニル基、４－エチルフェニル基、４－イソプロピルフェニル基、４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル基、４－（トリフルオロメチル）フェニル基、３－（トリフルオロメチル）フェニル基、４－クロロフェニル基、３－クロロフェニル基、２－クロロフェニル基、４－フルオロフェニル基、３－フルオロフェニル基、２－フルオロフェニル基、４－メトキシフェニル基、３－メトキシフェニル基、４－エトキシフェニル基、４－（トリフルオロメトキシ）フェニル基、４－ニトロフェニル基、４－シアノフェニル基、４－（メチルチオ）フェニル基、４－（トリフルオロメチルチオ）フェニル基；ｍが２である２，４－ジメチルフェニル基、２，５－ジメチルフェニル基、３，４－ジメチルフェニル基、２，４－ジクロロフェニル基、２，５－ジクロロフェニル基、３，４－ジクロロフェニル基、２，３－ジフルオロフェニル基、２，４－ジフルオロフェニル基、２，５－ジフルオロフェニル基、３，４－ジフルオロフェニル基、３，５－ジフルオロフェニル基、４－クロロ－２－フルオロフェニル基、２，４－ジメトキシフェニル基及び３，４－ジメトキシフェニル基があげられる。

本発明化合物の態様としては、例えば以下の化合物があげられる。

式（１）において、R^1が塩素原子又は臭素原子であるピリダジン化合物；

式（１）において、R^1がＣ１－Ｃ４アルコキシ基であるピリダジン化合物；

式（１）において、R^1が塩素原子であり、R^2がメチル基であるピリダジン化合物；

式（１）において、R^1がメトキシ基であり、R^2がメチル基であるピリダジン化合物；

式（1）において、R^3 が少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基又はハロゲン原子であるピリダジン化合物；

式（1）において、R^3 がＣ１－Ｃ４アルキル基又はハロゲン原子であるピリダジン化合物；

式（1）において、R^3 がメチル基、トリフルオロメチル基、塩素原子、フッ素原子又はメトキシ基であるピリダジン化合物；

式（1）において、R^3 がメチル基、塩素原子又はフッ素原子であるピリダジン化合物；

式（1）において、mが１又は２であるピリダジン化合物；

式（1）において、mが１であるピリダジン化合物；

式（1）において、mが２であるピリダジン化合物；

式（1）において、mが１であり、R^3 がベンゼン環４位の置換基であるピリダジン化合物；

式（1）において、mが１であり、R^3 がハロゲン原子、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基であり、かつR^3がベンゼン環４位の置換基であるピリダジン化合物；

式（1）において、mが１であり、R^3 がハロゲン原子又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基であり、かつR^3がベンゼン環４位の置換基であるピリダジン化合物；

式（1）において、mが１であり、R^3 がハロゲン原子又はのＣ１－Ｃ４アルキル基であり、かつR^3がベンゼン環４位の置換基であるピリダジン化合物；

式（1）において、mが１であり、R^3 がメチル基、トリフルオロメチル基、塩素原子、フッ素原子又はメトキシ基であり、かつR^3がベンゼン環４位の置換基であるピリダジン化合物；

式（1）において、mが１であり、R^3 がメチル基、塩素原子又はフッ素原子であり、かつR^3がベンゼン環４位の置換基であるピリダジン化合物；

式（1）において、R^4 がハロゲン原子であるピリダジン化合物；

式（１）において、R^4 がフッ素原子であるピリダジン化合物；

式（１）において、R^4 が塩素原子であるピリダジン化合物；

式（１）において、R^4 がフッ素原子又は塩素原子であるピリダジン化合物；

式（１）において、ｎが０、１又は２であるピリダジン化合物；

式（１）において、ｎが０であるピリダジン化合物；

式（１）において、ｎが１であるピリダジン化合物；

式（１）において、ｎが２であるピリダジン化合物；

式（１）において、ｎが１又は２であり、R^5 がハロゲン原子であるピリダジン化合物；

式（１）において、ｎが１であり、R^5 がハロゲン原子であり、かつR^5がベンゼン環４位又は６位の置換基あるピリダジン化合物；

式（１）においてｎが２であり、R^5 がハロゲン原子であり、かつR^5がベンゼン環４位及び６位の置換基であるピリダジン化合物；

式（１）において、ｎが１であり、R^5 がフッ素原子であり、かつR^5がベンゼン環４位又は６位の置換基あるピリダジン化合物；

式（１）においてｎが２であり、R^5 がフッ素原子であり、かつR^5がベンゼン環４位及び６位の置換基であるピリダジン化合物；

式（１）において、R^4 がハロゲン原子であり、ｎが１又は２であり、R^5 がハロゲン原子であるピリダジン化合物；

式（１）において、ｎが１であり、R^4 がハロゲン原子であり、R^5 がハロゲン原子であり、かつR^5がベンゼン環４位又は６位の置換基であるピリダジン化合物；

式（１）において、ｎが２であり、R^4 がハロゲン原子であり、R^5 がハロゲン原子であり、かつR^5がベンゼン環４位及び６位の置換基であるピリダジン化合物；

式（１）において、ｎが１であり、R^4 がフッ素原子であり、R^5 がフッ素原子であり、かつR^5がベンゼン環４位又は６位の置換基あるピリダジン化合物；

式（１）において、ｎが２であり、R^4 がフッ素原子であり、R^5 がフッ素原子であり、かつR^5がベンゼン環４位及び６位の置換基であるピリダジン化合物；

式（１）において、ｍが１又は２であり、かつｎが０、１又は２であるピリダジン化合物；

式（１）において、R^1 が塩素原子又は臭素原子であり、R^2 がメチル基であり、かつR^4 がハロゲン原子であるピリダジン化合物；

式（1）において、mが1又は2であり、nが0、1又は2であり、R^1が塩素原子又は臭素原子であり、R^2がメチル基であり、かつR^4がハロゲン原子であるピリダジン化合物。

本発明化合物の中間体である式（2）で示される化合物、式（1－3）で示される化合物及び式（3）で示される化合物の態様としては、例えば以下のものが挙げられる。

式（2）で示される化合物の態様としては例えば以下のものが挙げられる。
式（2）において、mが1又は2であり、かつnが0、1又は2である化合物；
式（2）において、R^2がメチル基であり、かつR^4がハロゲン原子である化合物；
式（2）において、mが1又は2であり、nが0、1又は2であり、R^2がメチル基であり、かつR^4がハロゲン原子である化合物。

式（1－3）で示される化合物の態様としては例えば以下のものが挙げられる。
式（1－3）において、mが1又は2である化合物；
式（1－3）において、R^1が塩素原子又は臭素原子であり、R^2がメチル基であり、かつR^4がハロゲン原子である化合物；
式（1－3）において、mが1又は2であり、R^1が塩素原子又は臭素原子であり、R^2がメチル基であり、かつR^4がハロゲン原子である化合物。

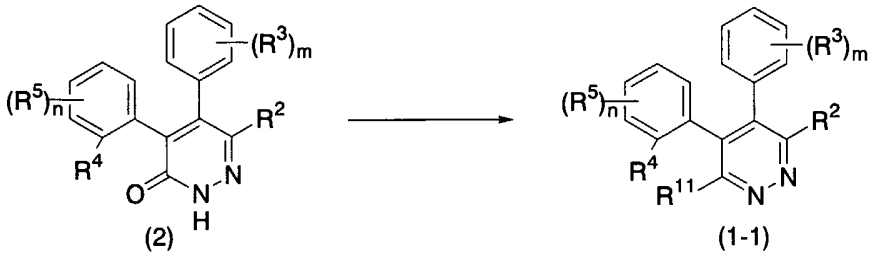
式（3）で示される化合物の態様としては例えば以下のものが挙げられる。
式（3）において、mが1又は2であり、かつnが0、1又は2である化合物；
式（3）において、R^2がメチル基であり、かつR^4がハロゲン原子である化合物；
式（3）において、mが1又は2であり、nが0、1又は2であり、R^2がメチル基であり、かつR^4がハロゲン原子である化合物。

次に、本発明化合物の製造法について説明する。

本発明化合物は、例えば以下の（製造法1）、（製造法2）又は（製造法3）により製造することができる。

（製造法１）

本発明化合物のうち、R^1 が塩素原子又は臭素原子である式（１－１）で示される化合物は、式（２）で示される化合物をハロゲン化剤（halogenating agent）と反応させることにより製造することができる。



〔式中、

R^2 はＣ１－Ｃ４アルキル基を表し、

R^3 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキルチオ基を表し、

mは０～５の整数を表し、mが２以上の整数である場合、各々のR^3 は同一又は相異なる。

R^4 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

R^5 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

ｎは０～４の整数を表し、ｎが２以上の整数を表す場合、各々のR^5 は同一又は相異なる。

R^{11} は塩素原子又は臭素原子を表す。〕

該反応は、溶媒の非存在下又は存在下で行われる。

該反応に用いられる溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等の炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類及びこれらの混合物があげられる。

該反応に用いられるハロゲン化剤としては、例えば、オキシ塩化リン、五塩化

リンの塩素化剤（chlorinationg agent）及びオキシ臭化リン、五臭化リン等の臭素化剤（brominationg agent）があげられる。

該反応に用いられるハロゲン化剤の量は、式（２）で示される化合物１モルに対して、通常１～２０モルの割合である。

反応温度は通常２０～１２０℃の範囲であり、反応時間は通常０．１～８時間の範囲である。

反応終了後は、例えば反応混合物を濃縮し、残渣に水を加えてから有機溶媒抽出し、得られた有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式（１－１）で示される化合物を単離することができる。単離された式（１－１）で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

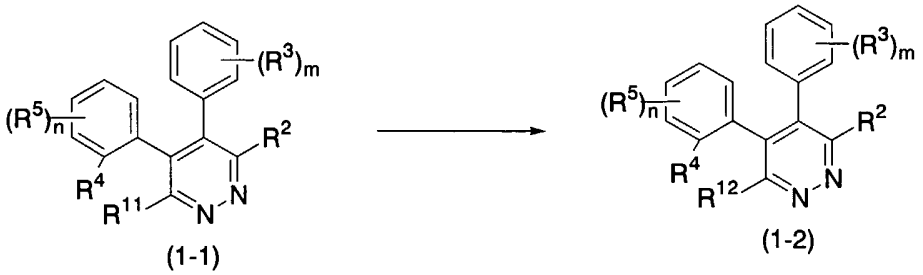
（製造法２）

本発明化合物のうち、R^1 がＣ１－Ｃ４アルコキシ基である式（１－２）で示される化合物は、式（１－１）で示される化合物を、式

NaR^{12}

〔式中、R^{12} はＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表す。〕

で示されるアルコラート化合物と反応させることにより製造することができる。



〔式中、R^{11}、R^2、R^3、m、R^4、R^5、n及びR^{12} は前記と同じ意味を表す。〕

該反応は、通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、式$R^{12}H$で示されるアルコール、テトラヒドロフラン、１，２－ジメトキシエタンなどのエーテル類及びこれらの混合物があげられる。

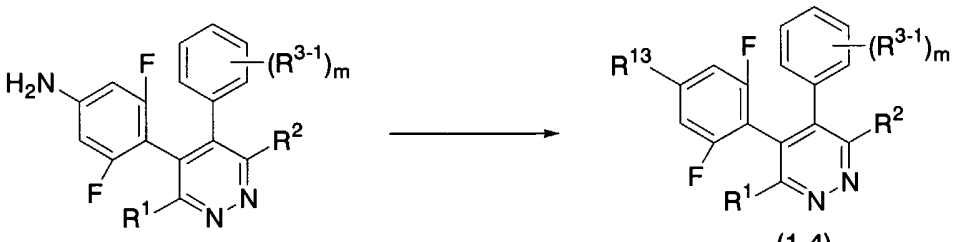
該反応に用いられるアルコラート化合物の量は、式（１－１）で示される化合物１モルに対して、通常１～２０モルの割合である。

反応温度は通常０～１２０℃の範囲であり、反応時間は通常１～７２時間の範囲である。

反応終了後は、例えば反応混合物に水を加えてから有機溶媒抽出し、得られた有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式（１－２）で示される化合物を単離することができる。単離された式（１－２）で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

（製造法３）

本発明化合物のうち、式（１－４）で示される化合物は、式（１－３）で示される化合物を、亜硝酸アルキル及びハロゲン化銅（ＩＩ）と反応させることにより製造することができる。



〔式中、R^2 及び mは前記と同じ意味を表し、R^1 は塩素原子、臭素原子又はＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、R^{3-1} はハロゲン原子、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキルチオ基を表し、R^{13} は塩素原子又は臭素原子を表す。〕

該反応は、通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等があげられる。該反応に用いられる亜硝酸アルキルとしては、例えば亜硝酸 tert－ブチル、亜硝酸イソアミルが挙げられ、ハロゲン化銅（ＩＩ）としては、例えば塩化銅（ＩＩ）、臭化銅（ＩＩ）が挙げられ、式（１－４）で示される化合物のR^{13}の種類に応じて選択される。

該反応に用いられる亜硝酸アルキル及びハロゲン化銅（ＩＩ）の量は、式（１－３）で示される化合物１モルに対して、各々通常１～２モルの割合である。

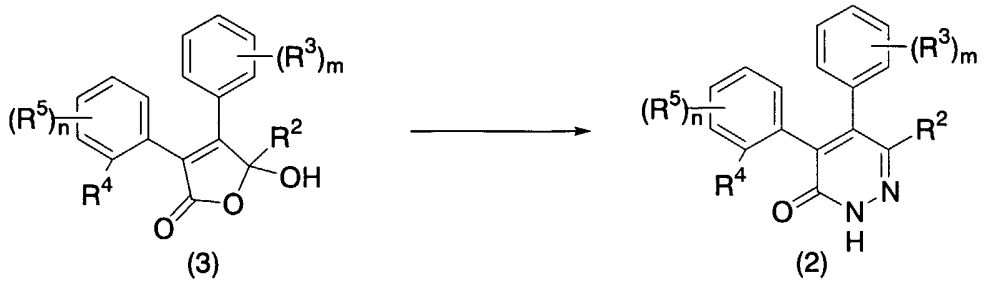
反応温度は通常０～５０℃の範囲であり、反応時間は通常１～２４時間の範囲である。

反応終了後は、例えば反応混合物に水を加えてから有機溶媒抽出し、得られた有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式（１－４）で示さ

れる化合物を単離することができる。単離された式（１－４）で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

次に、本発明化合物の中間体の製造の例を参考製造例として示す。

（参考製造法１）



〔式中、R^2、R^3、m、R^4、R^5 及びｎは前記と同じ意味を表す。〕

式（２）で示される化合物は、式（３）で示される化合物とヒドラジンとを反応させることにより製造することができる。

該反応は、通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、１，２－ジメトキシエタンなどのエーテル類及びこれらの混合物があげられる。

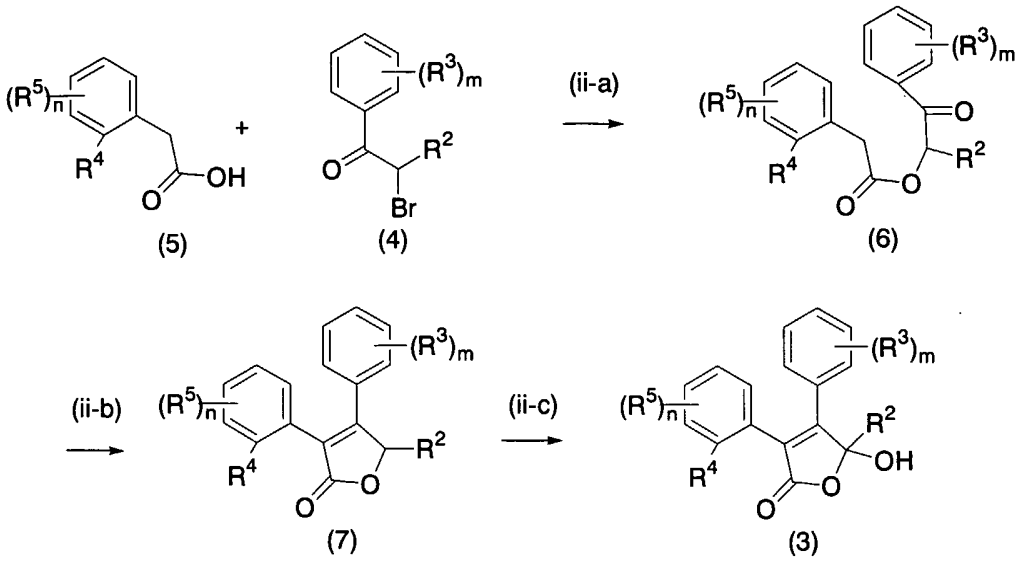
該反応に用いられるヒドラジンの量は、式（３）で示される化合物１モルに対して通常１～５モルの割合である。該反応に用いられるヒドラジンはその水和物であってもよい。

反応温度は通常０～１２０℃の範囲であり、反応時間は通常１～２４時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を冷却して析出する固体を濾取する、又は反応混合物を濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式（２）で示される化合物を単離することができる。単離された式（２）で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

（参考製造法２）

式（３）で示される化合物は、下記のスキームに従って製造することができる。



〔式中、R^2、R^3、m、R^4、R^5 及びnは前記と同じ意味を表す。〕

上記スキームに示される製造方法は、工程（ｉｉ－ａ）、工程（ｉｉ－ｂ）及び工程（ｉｉ－ｃ）からなる。

工程（ｉｉ－ａ）の反応は、例えば式（４）で示される化合物；式（５）で示される化合物；トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等の非環状第３級アミン；及び溶媒を混合することにより行うことができる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類があげられる。

該反応に用いられる試剤の量は、式（４）で示される化合物１モルに対して、式（５）で示される化合物が通常０．８～１．３モルの割合であり、弱塩基が通常０．８～１．３モルの割合である。

反応温度は通常０～５０℃の範囲であり、反応時間は通常１～４８時間の範囲である。

反応終了後、反応混合物がそのまま工程（ｉｉ－ｂ）の反応に用いることができる。

工程（ｉｉ－ｂ）の反応は、例えば工程（ｉｉ－ａ）の反応により得られた反応混合物と１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセ－７－エン（ＤＢＵ）、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノネ－５－エン（ＤＢＮ）、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン（トリエチレンジアミン）から選ばれる１以上の環状アミン化合物とを混合することにより行うことができる。

反応に用いられる環状アミン化合物の量は、式（６）で示される化合物１モルに対して、通常１～３モルの割合である。

反応温度は通常－２０～５０℃の範囲であり、反応時間は通常１～８時間の範囲である。

反応終了後、反応混合物はそのまま工程（ｉｉ－ｃ）の反応に用いることができる。

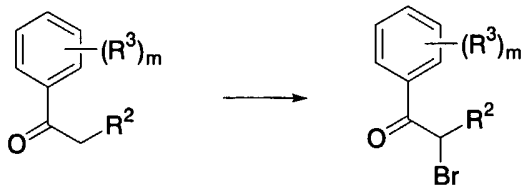
工程（ｉｉ－ｃ）の反応は、例えば酸素を含有する気体を工程（ｉｉ－ｂ）の反応により得られた反応混合物に吹き込むことにより行うことができる。

該反応に用いられる酸素を含有する気体としては、例えば、酸素及び空気が挙げられる。

反応温度は通常０～５０℃の範囲であり、反応時間は通常１～２４時間の範囲である。

工程（ｉｉ－ｃ）の反応終了後は、反応混合物に希塩酸を加えて有機溶媒抽出し、得られた有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式（３）で示される化合物を単離することができる。単離された式（３）で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

（参考製造法３）



(8) (4)

〔式中、R^2、R^3 及びmは前記と同じ意味を表す。〕

式（４）で示される化合物は、式（８）で示される化合物を臭素と反応させることにより製造することができる。

該反応は、通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えば酢酸があげられる。

該反応に用いられる臭素の量は、式（８）で示される化合物１モルに対して通常０．８～１．３モルの割合である。

反応温度は通常－１０～４０℃の範囲であり、反応時間は通常０．１～２４時

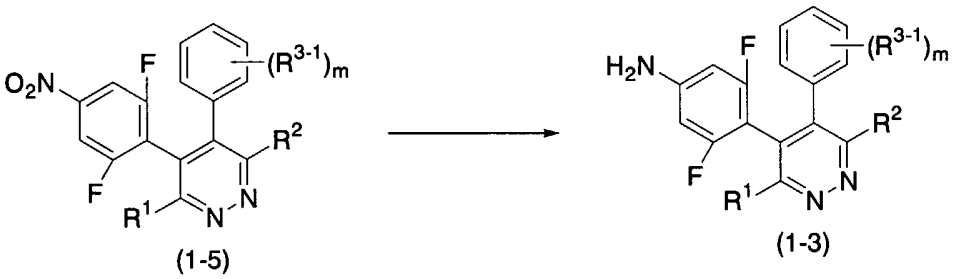
間の範囲である。

該反応は触媒量の臭化水素酸の存在下に行うこともできる。

反応終了後は、反応混合物を濃縮する、又は反応混合物に水を加えて有機溶媒抽出し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液、水で洗浄し、乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式（４）で示される化合物を単離することができる。単離された式（４）で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

（参考製造法４）

式（１－３）で示される化合物は、式（１－５）で示される化合物を還元反応に付することにより製造することができる。



〔式中、R^1、R^2、R^{3-1} 及 び mは前記と同じ意味を表す。〕

該反応は、例えば水、酢酸及び酢酸エチルの混合溶媒中、鉄の存在下で行われる。

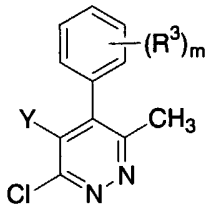
該反応に用いられる鉄の量は、式（１－５）で示される化合物１モルに対して、通常４～１０モルの割合である。

反応温度は通常２０～１００℃の範囲であり、反応時間は通常０．１～２４時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物に水を加えて有機溶媒抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式（１－３）で示される化合物を単離することができる。単離された式（１－３）で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

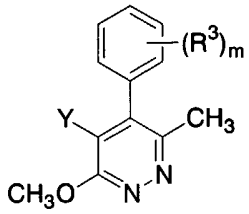
次に、本発明化合物の具体例を示す。

式（１－ａ）で示されるピリダジン化合物。



(1-a)

式（１－ｂ）で示されるピリダジン化合物。



(1-b)

式（１－ａ）又は式（１－ｂ）において（Ｒ^{3}）$_{m}$及びＹは表１に示される置換基の組み合わせのうちの一つである。

表1

$(R^3)_m$	Y
4－CH_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
3－CH_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
2－CH_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－CF_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－Cl	2，4，6－トリフルオロフェニル
3－Cl	2，4，6－トリフルオロフェニル
2－Cl	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－F	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－NO_2	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－CN	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－OCH_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－OCF_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－$OCHF_2$	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－$OCClF_2$	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－$OCBrF_2$	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－SCH_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－SCF_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
－	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－CH_3	2－クロロフェニル
4－Cl	2－クロロフェニル
4－CH_3	2－フルオロフェニル
4－Cl	2－フルオロフェニル
2－Cl，4－Cl	2，4，6－トリフルオロフェニル
3－Cl，4－Cl	2，4，6－トリフルオロフェニル
2－CH_3，4－CH_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
3－CH_3，4－CH_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
3－OCH_3，4－OCH_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
2－F，4－F	2，4，6－トリフルオロフェニル
2－F，4－Cl	2，4，6－トリフルオロフェニル

表１続き

$(R^3)_m$	Y
4－CH_3	2－ニトロフェニル
4－Cl	2－ニトロフェニル
4－CH_3	2－シアノフェニル
4－Cl	2－シアノフェニル
4－CH_3	2－クロロ－6－フルオロフェニル
4－CF_3	2－クロロ－6－フルオロフェニル
4－Cl	2－クロロ－6－フルオロフェニル
4－F	2－クロロ－6－フルオロフェニル
4－OCH_3	2－クロロ－6－フルオロフェニル
2－Cl，4－Cl	2－クロロ－6－フルオロフェニル
3－Cl，4－Cl	2－クロロ－6－フルオロフェニル
2－CH_3，4－CH_3	2－クロロ－6－フルオロフェニル
3－CH_3，4－CH_3	2－クロロ－6－フルオロフェニル
2－F，4－F	2－クロロ－6－フルオロフェニル
2－F，4－Cl	2－クロロ－6－フルオロフェニル
4－CH_3	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
4－CF_3	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
4－Cl	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
4－F	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
4－OCH_3	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
2－Cl，4－Cl	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
3－Cl，4－Cl	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
2－CH_3，4－CH_3	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
3－CH_3，4－CH_3	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
2－F，4－F	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
2－F，4－Cl	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
4－CH_3	2，6－ジフルオロ－4－エトキシフェニル
4－Cl	2，6－ジフルオロ－4－エトキシフェニル

表１続き

$(R^3)_m$	Y
4－CH_3	2－メチルフェニル
4－Cl	2－メチルフェニル
4－CH_3	2－（トリフルオロメチル）フェニル
4－Cl	2－（トリフルオロメチル）フェニル
4－CH_3	2，6－ジフルオロフェニル
3－CH_3	2，6－ジフルオロフェニル
2－CH_3	2，6－ジフルオロフェニル
4－CF_3	2，6－ジフルオロフェニル
4－Cl	2，6－ジフルオロフェニル
3－Cl	2，6－ジフルオロフェニル
2－Cl	2，6－ジフルオロフェニル
4－F	2，6－ジフルオロフェニル
4－NO_2	2，6－ジフルオロフェニル
4－CN	2，6－ジフルオロフェニル
4－OCH_3	2，6－ジフルオロフェニル
4－OCF_3	2，6－ジフルオロフェニル
4－$OCHF_2$	2，6－ジフルオロフェニル
4－$OCClF_2$	2，6－ジフルオロフェニル
4－$OCBrF_2$	2，6－ジフルオロフェニル
4－SCH_3	2，6－ジフルオロフェニル
4－SCF_3	2，6－ジフルオロフェニル
－	2，6－ジフルオロフェニル
2－Cl，4－Cl	2，6－ジフルオロフェニル
3－Cl，4－Cl	2，6－ジフルオロフェニル
2－Cl，4－CH_3	2，6－ジフルオロフェニル
3－CH_3，4－CH_3	2，6－ジフルオロフェニル
3－OCH_3，4－OCH_3	2，6－ジフルオロフェニル
2－F，4－F	2，6－ジフルオロフェニル
2－F，4－Cl	2，6－ジフルオロフェニル

表１続き

$(R^3)_m$	Y
4－CH_3	2，4－ジフルオロフェニル
4－CF_3	2，4－ジフルオロフェニル
4－Cl	2，4－ジフルオロフェニル
4－F	2，4－ジフルオロフェニル
4－OCH_3	2，4－ジフルオロフェニル
2－Cl，4－Cl	2，4－ジフルオロフェニル
3－Cl，4－Cl	2，4－ジフルオロフェニル
2－CH_3，4－CH_3	2，4－ジフルオロフェニル
3－CH_3，4－CH_3	2，4－ジフルオロフェニル
2－F，4－F	2，4－ジフルオロフェニル
2－F，4－Cl	2，4－ジフルオロフェニル
4－CH_3	2，3，4－トリフルオロフェニル
4－Cl	2，3，4－トリフルオロフェニル
4－CH_3	2，3，5－トリフルオロフェニル
4－Cl	2，3，5－トリフルオロフェニル
4－CH_3	2，3，6－トリフルオロフェニル
4－Cl	2，3，6－トリフルオロフェニル
4－CH_3	2，4，5－トリフルオロフェニル
4－Cl	2，4，5－トリフルオロフェニル
4－CH_3	2，3－ジフルオロフェニル
4－Cl	2，3－ジフルオロフェニル
4－CH_3	2，5－ジフルオロフェニル
4－Cl	2，5－ジフルオロフェニル
4－CH_3	2－（ジフルオロメトキシ）フェニル
4－Cl	2－（ジフルオロメトキシ）フェニル
4－CH_3	2－（トリフルオロメトキシ）フェニル
4－Cl	2－（トリフルオロメトキシ）フェニル
4－CH_3	2－メトキシフェニル
4－Cl	2－メトキシフェニル

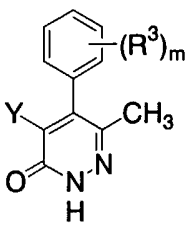
表１続き

$(R^3)_m$	Y
４－Ｃｌ	ペンタフルオロフェニル
４－Ｃｌ	４－メトキシ－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル
４－Ｃｌ	４－エトキシ－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル
４－Ｃｌ	４－シアノ－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル
４－Ｃｌ	４－ニトロ－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル
４－Ｃｌ	２，３，５，６－テトラフルオロフェニル
４－Ｃｌ	２，６－ジフルオロ－４－シアノフェニル
４－Ｃｌ	２，６－ジフルオロ－４－ニトロフェニル
４－Ｃｌ	２，６－ジフルオロ－４－クロロフェニル
４－Ｃｌ	２，６－ジフルオロ－４－（トリフルオロメチル）フェニル
４－Ｃｌ	２－フルオロ－６－メチルフェニル
４－Ｃｌ	２－フルオロ－６－ニトロフェニル
４－Ｃｌ	２－シアノ－６－フルオロフェニル
４－Ｃｌ	２－フルオロ－６－（トリフルオロメチル）フェニル
４－Ｃｌ	２－（ジフルオロメトキシ）－６－フルオロフェニル
４－Ｃｌ	２－フルオロ－６－（トリフルオロメトキシ）フェニル
４－Ｃｌ	２－フルオロ－６－メトキシフェニル
４－Ｃｌ	２，３－ジフルオロ－６－（トリフルオロメチル）フェニル
４－Ｃｌ	２，６－ジフルオロ－３－クロロフェニル

表中“－”はmが０であることを意味する。

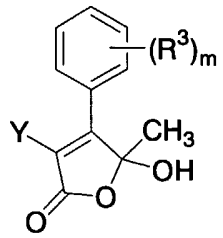
次に、本発明化合物の製造中間体の具体例を以下に示す。

式（２－ａ）で示される化合物



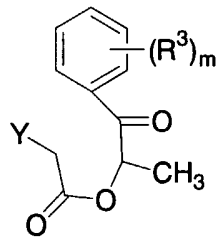
(2-a)

式（３－ａ）で示される化合物



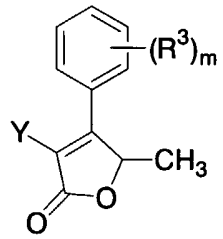
(3-a)

式（６－ａ）で示される化合物；



(6-a)

式（７－ａ）で示される化合物；



(7-a)

式（２－ａ）、式（３－ａ）、式（６－ａ）及び式（７－ａ）において、$(R^3)_m$及びＹは表２に示される置換基の組み合わせの一つである。

表２

$(R^3)_m$	Y
4－CH_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
3－CH_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
2－CH_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－CF_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－Cl	2，4，6－トリフルオロフェニル
3－Cl	2，4，6－トリフルオロフェニル
2－Cl	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－F	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－NO_2	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－CN	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－OCH_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－OCF_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－$OCHF_2$	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－$OCClF_2$	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－$OCBrF_2$	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－SCH_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－SCF_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
－	2，4，6－トリフルオロフェニル
4－CH_3	2－クロロフェニル
4－Cl	2－クロロフェニル
4－CH_3	2－フルオロフェニル
4－Cl	2－フルオロフェニル
2－Cl，4－Cl	2，4，6－トリフルオロフェニル
3－Cl，4－Cl	2，4，6－トリフルオロフェニル
2－CH_3，4－CH_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
3－CH_3，4－CH_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
3－OCH_3，4－OCH_3	2，4，6－トリフルオロフェニル
2－F，4－F	2，4，6－トリフルオロフェニル
2－F，4－Cl	2，4，6－トリフルオロフェニル

表２続き

$(R^3)_m$	Y
4－CH_3	2－クロロ－6－フルオロフェニル
4－CF_3	2－クロロ－6－フルオロフェニル
4－Cl	2－クロロ－6－フルオロフェニル
4－F	2－クロロ－6－フルオロフェニル
4－OCH_3	2－クロロ－6－フルオロフェニル
2－Cl，4－Cl	2－クロロ－6－フルオロフェニル
3－Cl，4－Cl	2－クロロ－6－フルオロフェニル
2－CH_3，4－CH_3	2－クロロ－6－フルオロフェニル
3－CH_3，4－CH_3	2－クロロ－6－フルオロフェニル
2－F，4－F	2－クロロ－6－フルオロフェニル
2－F，4－Cl	2－クロロ－6－フルオロフェニル
4－CH_3	2－メチルフェニル
4－Cl	2－メチルフェニル
4－CH_3	2－（トリフルオロメチル）フェニル
4－Cl	2－（トリフルオロメチル）フェニル
4－CH_3	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
4－CF_3	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
4－Cl	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
4－F	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
4－OCH_3	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
2－Cl，4－Cl	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
3－Cl，4－Cl	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
2－CH_3，4－CH_3	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
3－CH_3，4－CH_3	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
2－F，4－F	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
2－F，4－Cl	2，6－ジフルオロ－4－メトキシフェニル
4－CH_3	2，6－ジフルオロ－4－エトキシフェニル
4－Cl	2，6－ジフルオロ－4－エトキシフェニル

表２続き

$(R^3)_m$	Y
4－CH_3	2－ニトロフェニル
4－Cl	2－ニトロフェニル
4－CH_3	2－シアノフェニル
4－Cl	2－シアノフェニル
4－CH_3	2，6－ジフルオロフェニル
3－CH_3	2，6－ジフルオロフェニル
2－CH_3	2，6－ジフルオロフェニル
4－CF_3	2，6－ジフルオロフェニル
4－Cl	2，6－ジフルオロフェニル
3－Cl	2，6－ジフルオロフェニル
2－Cl	2，6－ジフルオロフェニル
4－F	2，6－ジフルオロフェニル
4－NO_2	2，6－ジフルオロフェニル
4－CN	2，6－ジフルオロフェニル
4－OCH_3	2，6－ジフルオロフェニル
4－OCF_3	2，6－ジフルオロフェニル
4－$OCHF_2$	2，6－ジフルオロフェニル
4－$OCClF_2$	2，6－ジフルオロフェニル
4－$OCBrF_2$	2，6－ジフルオロフェニル
4－SCH_3	2，6－ジフルオロフェニル
4－SCF_3	2，6－ジフルオロフェニル
－	2，6－ジフルオロフェニル
2－Cl，4－Cl	2，6－ジフルオロフェニル
3－Cl，4－Cl	2，6－ジフルオロフェニル
2－Cl，4－CH_3	2，6－ジフルオロフェニル
3－CH_3，4－CH_3	2，6－ジフルオロフェニル
3－OCH_3，4－OCH_3	2，6－ジフルオロフェニル
2－F，4－F	2，6－ジフルオロフェニル
2－F，4－Cl	2，6－ジフルオロフェニル

表２続き

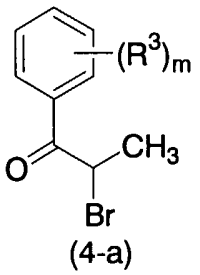
$(R^3)_m$	Y
4－CH_3	2，4－ジフルオロフェニル
4－CF_3	2，4－ジフルオロフェニル
4－Cl	2，4－ジフルオロフェニル
4－F	2，4－ジフルオロフェニル
4－OCH_3	2，4－ジフルオロフェニル
2－Cl，4－Cl	2，4－ジフルオロフェニル
3－Cl，4－Cl	2，4－ジフルオロフェニル
2－CH_3，4－CH_3	2，4－ジフルオロフェニル
3－CH_3，4－CH_3	2，4－ジフルオロフェニル
2－F，4－F	2，4－ジフルオロフェニル
2－F，4－Cl	2，4－ジフルオロフェニル
4－CH_3	2，3，4－トリフルオロフェニル
4－Cl	2，3，4－トリフルオロフェニル
4－CH_3	2，3，5－トリフルオロフェニル
4－Cl	2，3，5－トリフルオロフェニル
4－CH_3	2，3，6－トリフルオロフェニル
4－Cl	2，3，6－トリフルオロフェニル
4－CH_3	2，4，5－トリフルオロフェニル
4－Cl	2，4，5－トリフルオロフェニル
4－CH_3	2，3－ジフルオロフェニル
4－Cl	2，3－ジフルオロフェニル
4－CH_3	2，5－ジフルオロフェニル
4－Cl	2，5－ジフルオロフェニル
4－CH_3	2－（ジフルオロメトキシ）フェニル
4－Cl	2－（ジフルオロメトキシ）フェニル
4－CH_3	2－（トリフルオロメトキシ）フェニル
4－Cl	2－（トリフルオロメトキシ）フェニル
4－CH_3	2－メトキシフェニル
4－Cl	2－メトキシフェニル

表２続き

$(R^3)_m$	Y
４－Ｃｌ	ペンタフルオロフェニル
４－Ｃｌ	４－メトキシ－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル
４－Ｃｌ	４－エトキシ－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル
４－Ｃｌ	４－シアノ－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル
４－Ｃｌ	４－ニトロ－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル
４－Ｃｌ	２，３，５，６－テトラフルオロフェニル
４－Ｃｌ	２，６－ジフルオロ－４－シアノフェニル
４－Ｃｌ	２，６－ジフルオロ－４－ニトロフェニル
４－Ｃｌ	２，６－ジフルオロ－４－クロロフェニル
４－Ｃｌ	２，６－ジフルオロ－４－（トリフルオロメチル）フェニル
４－Ｃｌ	２－フルオロ－６－メチルフェニル
４－Ｃｌ	２－フルオロ－６－ニトロフェニル
４－Ｃｌ	２－シアノ－６－フルオロフェニル
４－Ｃｌ	２－フルオロ－６－（トリフルオロメチル）フェニル
４－Ｃｌ	２－（ジフルオロメトキシ）－６－フルオロフェニル
４－Ｃｌ	２－フルオロ－６－（トリフルオロメトキシ）フェニル
４－Ｃｌ	２－フルオロ－６－メトキシフェニル
４－Ｃｌ	２，３－ジフルオロ－６－（トリフルオロメチル）フェニル
４－Ｃｌ	２，６－ジフルオロ－３－クロロフェニル

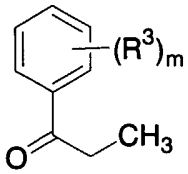
表中“－”はmが０であることを意味する。

式（４—ａ）で示される化合物



(4-a)

式（８—ａ）で示される化合物



(8-a)

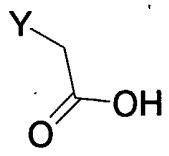
なお、式（４－ａ）及び式（８－ａ）において、$(R^3)_m$は表３に示される置換基の一つである。

表3

$(R^3)_m$
4－CH_3
3－CH_3
2－CH_3
4－CF_3
4－Cl
3－Cl
2－Cl
4－F
4－NO_2
4－CN
4－OCH_3
4－OCF_3
4－$OCHF_2$
4－$OCClF_2$
4－$OCBrF_2$
4－SCH_3
4－SCF_3
－
2－Cl，4－Cl
3－Cl，4－Cl
2－CH_3，4－CH_3
3－CH_3，4－CH_3
3－OCH_3，4－OCH_3
2－F，4－F
2－F，4－Cl

表中“－”はmが0であることを意味する。

式（５―ａ）で示される化合物



(5-a)

式（５－ａ）において、Ｙは表４に示される置換基の一つである。

表４

Y
２，４，６－トリフルオロフェニル
２－クロロ－６－フルオロフェニル
２，６－ジフルオロ－４－メトキシフェニル
２，６－ジフルオロ－４－エトキシフェニル
２，６－ジフルオロフェニル
２，４－ジフルオロフェニル
２，３，４－トリフルオロフェニル
２，３，５－トリフルオロフェニル
２，３，６－トリフルオロフェニル
２，４，５－トリフルオロフェニル
２，３－ジフルオロフェニル
２，５－ジフルオロフェニル
２－クロロフェニル
２－フルオロフェニル
２－ニトロフェニル
２－シアノフェニル
２－メチルフェニル
２－（トリフルオロメチル）フェニル
２－（ジフルオロメトキシ）フェニル
２－（トリフルオロメトキシ）フェニル
２－メトキシフェニル

表４続き

Y
ペンタフルオロフェニル
４－メトキシ－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル
４－エトキシ－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル
４－シアノ－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル
４－ニトロ－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル
２，３，５，６－テトラフルオロフェニル
２，６－ジフルオロ－４－シアノフェニル
２，６－ジフルオロ－４－ニトロフェニル
２，６－ジフルオロ－４－クロロフェニル
２，６－ジフルオロ－４－（トリフルオロメチル）フェニル
２－フルオロ－６－メチルフェニル
２－フルオロ－６－ニトロフェニル
２－シアノ－６－フルオロフェニル
２－フルオロ－６－（トリフルオロメチル）フェニル
２－（ジフルオロメトキシ）－６－フルオロフェニル
２－フルオロ－６－（トリフルオロメトキシ）フェニル
２－フルオロ－６－メトキシフェニル
２，３－ジフルオロ－６－（トリフルオロメチル）フェニル
２，６－ジフルオロ－３－クロロフェニル

本発明化合物が防除効力を有する植物病害としては例えば次のものがあげられる。

イネのいもち病 (Pyricularia oryzae)、ごま葉枯病 (Cochliobolus miyabeanus)、紋枯病 (Rhizoctonia solani)；

ムギ類のうどんこ病 (Erysiphe graminis)、赤かび病 (Gibberella zeae)、さび病 (Puccinia striiformis, P. graminis, P. recondita, P. hordei)、雪腐病 (Typhula sp., Micronectriella nivalis)、裸黒穂病 (Ustilago tritici, U. nuda)、なまぐさ黒穂病 (Tilletia caries)、眼紋病 (Pseudocercosporella herpotrichoides)、雲形病 (Rhynchosporium secalis)、葉枯病 (Septoria tritici)、ふ枯病 (Leptosphaeria nodorum)；

カンキツ類の黒点病（Diaporthe citri）、そうか病（Elsinoe fawcetti）、果実腐敗病（Penicillium digitatum, P. italicum）；
リンゴのモニリア病（Sclerotinia mali）、腐らん病（Valsa mali）、うどんこ病（Podosphaera leucotricha）、斑点落葉病（Alternaria mali）、黒星病（Venturia inaequalis）；

ナシの黒星病（Venturia nashicola, V. pirina）、黒斑病（Alternaria kikuchiana）、赤星病（Gymnosporangium haraeanum）；
モモの灰星病（Sclerotinia cinerea）、黒星病（Cladosporium carpophilum）、フォモプシス腐敗病（Phomopsis sp.）；
ブドウの黒とう病（Elsinoe ampelina）、晩腐病（Glomerella cingulata）、うどんこ病（Uncinula necator）、さび病（Phakopsora ampelopsidis）、ブラックロット病（Guignardia bidwellii）、べと病（Plasmopara viticola）；
カキの炭そ病（Gloeosporium kaki）、落葉病（Cercospora kaki, Mycosphaerella nawae）；

ウリ類の炭そ病（Colletotrichum lagenarium）、うどんこ病（Sphaerotheca fuliginea）、つる枯病（Mycosphaerella melonis）、つる割病（Fusarium oxysporum）、べと病（Pseudoperonospora cubensis）、疫病（Phytophthora sp.）、苗立枯病（Pythium sp.）；
トマトの輪紋病（Alternaria solani）、葉かび病（Cladosporium fulvum）、疫病（Phytophthora infestans）；
ナスの褐紋病（Phomopsis vexans）、うどんこ病（Erysiphe cichoracearum）；
アブラナ科野菜の黒斑病（Alternaria japonica）、白斑病（Cercosporella brassicae）；
ネギのさび病（Puccinia allii）、ダイズの紫斑病（Cercospora kikuchii）、黒とう病（Elsinoe glycines）、黒点病（Diaporthe phaseolorum var. sojae）；
インゲンの炭そ病（Colletotrichum lindemthianum）；
ラッカセイの黒渋病（Cercospora personata）、褐斑病（Cercospora arachidicola）；
エンドウのうどんこ病（Erysiphe pisi）；

ジャガイモの夏疫病（Alternaria solani）、疫病（Phytophthora infestans）；

イチゴのうどんこ病（Sphaerotheca humuli）；
茶の網もち病（Exobasidium reticulatum）；白星病（Elsinoe leucospila）、タバコの赤星病（Alternaria longipes）、うどんこ病（Erysiphe cichoracearum）、炭そ病（Colletotrichum tabacum）、べと病（Peronospora tabacina）、疫病（Phytophthora nicotianae）；
テンサイの褐斑病（Cercospora beticola）；
バラの黒星病（Diplocarpon rosae）、うどんこ病（Sphaerotheca pannosa）；
キクの褐班病（Septoria chrysanthemi－indici）、白さび病（Puccinia horiana）；
種々の作物の灰色かび病（Botrytis cinerea）、菌核病（Sclerotinia sclerotiorum）；
ダイコンの黒すす病（Alternaria brassicicola）；
シバのダラースポット病（Sclerotinia homeocarpa）、シバのブラウンパッチ病及びラージパッチ病（Rhizoctonia solani）。

本発明化合物をそのままで植物又は土壌に施用することで、殺菌効力が発揮される。しかし、通常は本発明化合物と担体とを含有する組成物のとして用いられる。即ち、本発明の殺菌剤は、本発明化合物と固体担体、液体担体とを混合し、必要に応じて界面活性剤その他の製剤用補助剤を添加して、乳剤、水和剤、顆粒水和剤、フロアブル剤、粉剤、粒剤等に製剤化されている。

これらの製剤は、本発明化合物を通常０．１～９０重量％含有する。

製剤化の際に用いられる固体担体としては、例えばカオリンクレー、アッタパルジャイトクレー、ベントナイト、モンモリロナイト、酸性白土、パイロフィライト、タルク、珪藻土、方解石等の鉱物、トウモロコシ穂軸粉、クルミ殻粉等の天然有機物、尿素等の合成有機物、炭酸カルシウム、硫酸アンモニウム等の塩類、合成含水酸化珪素等の合成無機物等からなる微粉末あるいは粒状物等が挙げられ、液体担体としては、例えばキシレン、アルキルベンゼン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、２－プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、セロソルブ等のアルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、ダイズ油、綿実油等の植物油、脂肪族炭化水素類、エステル類、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル及び水が挙げられる。

界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリール

エーテルリン酸エステル塩、リグニンスルホン酸塩、ナフタレンスルホネートホルムアルデヒド重縮合物等の陰イオン界面活性剤及びポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤が挙げられる。

その他の製剤用補助剤としては、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、アラビアガム、アルギン酸及びその塩、ＣＭＣ（カルボキシメチルセルロース）、ザンサンガム等の多糖類、アルミニウムマグネシウムシリケート、アルミナゾル等の無機物、防腐剤、着色剤及びＰＡＰ（酸性リン酸イソプロピル）、ＢＨＴ等の安定化剤が挙げられる。

本発明の殺菌剤を植物体に処理することにより、該植物を植物病害から保護することができる。また、本発明の殺菌剤を土壌に処理することにより、該土壌に生育する植物を植物病害から保護することができる。即ち、本発明の殺菌剤は、通常有効量の本発明の殺菌剤を植物又は植物を栽培する土壌に施用する工程を有する植物病害の防除方法に用いられる。

本発明の殺菌剤を植物体に処理することにより用いる場合、又は本発明の殺菌剤を土壌に処理することにより用いる場合、その処理量は、防除対象植物である作物等の種類、防除対象病害の種類、防除対象病害の発生程度、製剤形態、処理時期、気象条件等によって変化させ得るが、１００００m^2 あたり本発明化合物として通常１～５０００ｇ、好ましくは５～１０００ｇである。

乳剤、水和剤、フロアブル剤等は通常、水で希釈して散布することにより処理する。この場合、本発明化合物の濃度は通常０．０００１～３重量％、好ましくは０．０００５～１重量％の範囲である。粉剤、粒剤等は通常希釈することなく処理する。

また、本発明の殺菌剤を種子消毒に用いることもできる。その方法としては、例えば本発明化合物の濃度が１～１０００ｐｐｍに調製した本発明の殺菌剤に植物の種子を浸漬する方法、植物の種子に本発明化合物の濃度が１～１０００ｐｐｍの本発明の殺菌剤を噴霧もしくは塗沫する方法及び植物の種子に粉剤に製剤化された本発明の殺菌剤を粉衣する方法があげられる。

本発明の植物病害防除方法は、通常本発明の殺菌剤の有効量を病害の発生が予測される植物又はその植物が生育する土壌に処理することにより行われる。

本発明の殺菌剤は通常、農園芸用殺菌剤、即ち畑地、水田、果樹園、茶園、牧

草地、芝生地等における植物病害を防除するための殺菌剤として用いられる。

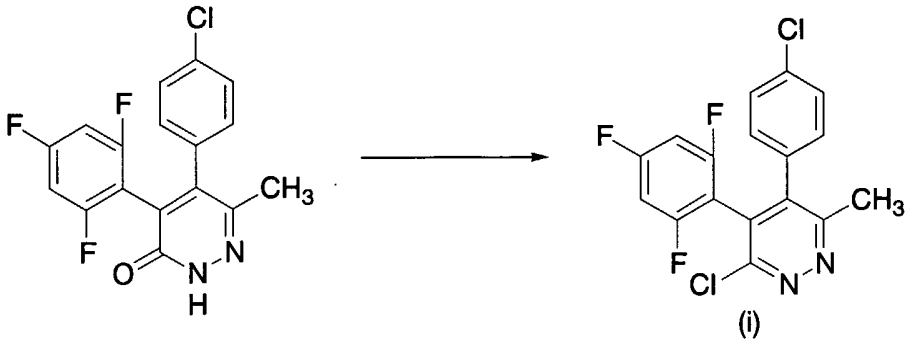
本発明の殺菌剤は他の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、除草剤、植物生長調節剤及び／又は肥料と共に用いることもできる。

かかる殺菌剤の有効成分としては、例えば、プロピコナゾール、トリアジメノール、プロクロラズ、ペンコナゾール、テブコナゾール、フルシラゾール、ジニコナゾール、ブロムコナゾール、エポキシコナゾール、ジフェノコナゾール、シプロコナゾール、メトコナゾール、トリフルミゾール、テトラコナゾール、マイクロブタニル、フェンブコナゾール、ヘキサコナゾール、フルキンコナゾール、トリティコナゾール、ビテルタノール、イマザリル及びフルトリアホール等のアゾール系殺菌化合物；フェンプロピモルフ、トリデモルフ及びフェンプロピジン等の環状アミン系殺菌化合物；カルベンダジム、ベノミル、チアベンダゾール、チオファネートメチル等のベンズイミダゾール系殺菌化合物；プロシミドン；シプロディニル；ピリメタニル；ジエトフェンカルブ；チウラム；フルアジナム；マンコゼブ；イプロジオン；ビンクロゾリン；クロロタロニル；キャプタン；メパニピリム；フェンピクロニル；フルジオキソニル；ジクロフルアニド；フォルペット；クレソキシムメチル；アゾキシストロビン；トリフロキシストロビン；ピコキシストロビン；ピラクロストロビン；Ｎ－メチル－α－メトキシイミノ－２－〔（２，５－ジメチルフェノキシ）メチル〕フェニルアセトアミド；スピロキサミン；キノキシフェン；フェンヘキサミド；ファモキサドン；フェナミドン；イプロヴァリカルブ；ベンチアバリカルブ；シアゾファミド；ボスカリド；メトラフェノン及びシフルフェナミドが挙げられる。

以下、本発明を製造例、製剤例及び試験例等によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例に限定されない。

まず、本発明化合物の製造例を示す。

製造例１



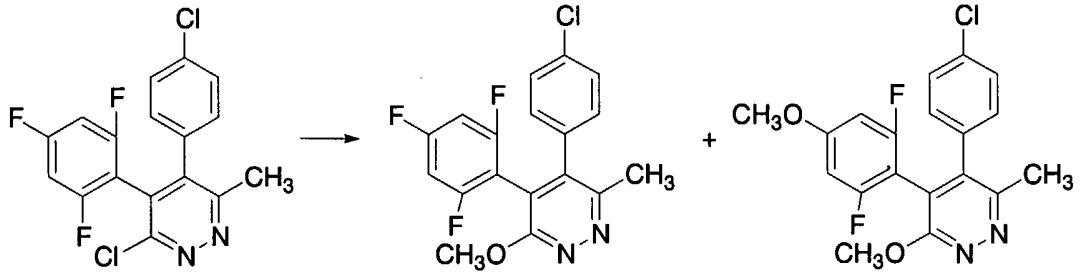
(i)

5－（4－クロロフェニル）－6－メチル－4－（2，4，6－トリフルオロフェニル）－2H－ピリダジン－3－オン4．00g及びオキシ塩化リン20ml を混合し、110℃で1時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、3－クロロ－5－（4－クロロフェニル）－6－メチル－4－（2，4，6－トリフルオロフェニル）ピリダジン（以下、本発明化合物（i）と記す。）4．16gを得た。

本発明化合物（i）

^{1}H－NMR（CDCl$_3$，TMS）δ（ppm）：2．54（3H，s），6．63（2H，dd，J＝7．3，8．5Hz），7．01（2H，d，J＝8．7Hz），7．32（2H，d，J＝8．7Hz）

製造例2



(i) (ii) (iii)

本発明化合物（i）1．01g、ナトリウムメトキシド（28％メタノール溶液）0．58g及びメタノール6ml を混合し、室温で一日、次いで60℃で一晩攪拌した。反応混合物を室温まで放冷した。反応混合物に水を注加して酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ヘキサン－酢酸エチル）に付し、5－（4－クロロフェニル）－3－メトキシ－6－メチ

ル－４－（２，４，６－トリフルオロフェニル）ピリダジン（以下、本発明化合物（ｉｉ）と記す。）０．３２ｇ及び５－（４－クロロフェニル）－４－（２，６－ジフルオロ－４－メトキシフェニル）－３－メトキシ－６－メチルピリダジン（以下、本発明化合物（ｉｉｉ）と記す。）８９ｍｇをそれぞれ得た。

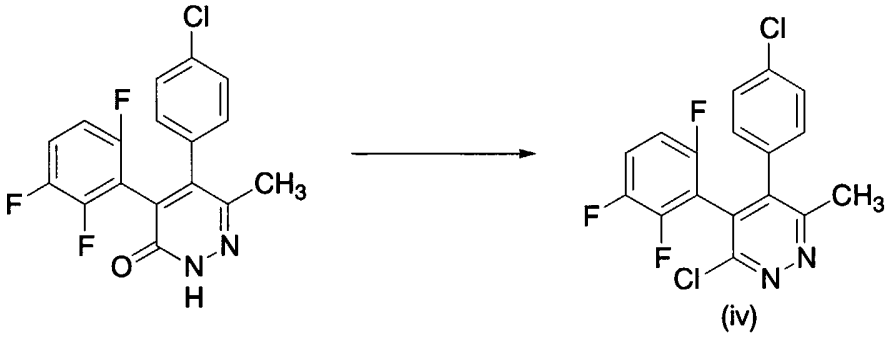
本発明化合物（ｉｉ）：

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（$CDCl_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．４４（３Ｈ，ｓ），４．１１（３Ｈ，ｓ），６．５７（２Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝７．３，８．７Ｈｚ），７．００（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．５Ｈｚ），７．２９（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．５Ｈｚ）

本発明化合物（ｉｉｉ）：

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（$CDCl_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．４３（３Ｈ，ｓ），３．７５（３Ｈ，ｓ），４．１０（３Ｈ，ｓ），６．３４（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝９．０Ｈｚ），７．０２（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．５Ｈｚ），７．２８（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．５Ｈｚ）

製造例３



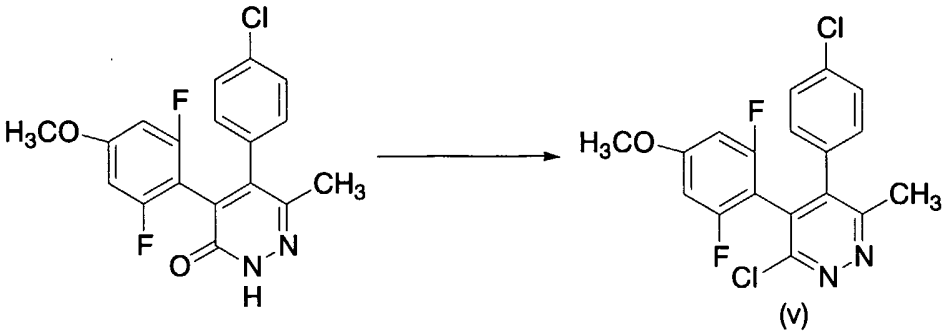
(iv)

５－（４－クロロフェニル）－６－メチル－４－（２，３，６－トリフルオロフェニル）－２Ｈ－ピリダジン－３－オン３．５０ｇ及びオキシ塩化リン１５ｇを混合し、１１０℃で１時間撹拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、３－クロロ－５－（４－クロロフェニル）－６－メチル－４－（２，３，６－トリフルオロフェニル）ピリダジン（以下、本発明化合物（ｉｖ）と記す。）３．６８ｇを得た。

本発明化合物（ｉｖ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（$CDCl_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．５５（３Ｈ，ｓ），６．７５－６．８５（１Ｈ，ｍ），７．０３（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），７．１－７．２（１Ｈ，ｍ），７．３２（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ）

製造例４



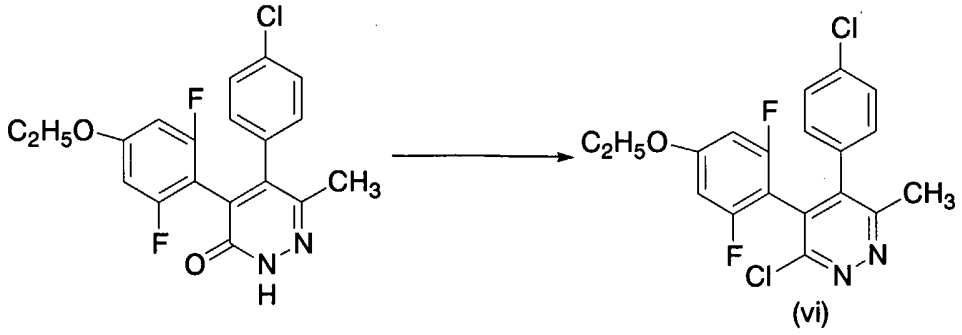
(v)

５－（４－クロロフェニル）－４－（２，６－ジフルオロ－４－メトキシフェニル）－６－メチル－２Ｈ－ピリダジン－３－オン１８５ｍｇ及びオキシ塩化リン５ｇを混合し、１１０℃で１時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣を分取薄層クロマトグラフィー（固定相：シリカゲル、展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝３／１）に付し、３－クロロ－５－（４－クロロフェニル）－４－（２，６－ジフルオロ－４－メトキシフェニル）－６－メチルピリダジン（以下、本発明化合物（ｖ）と記す。）１６１ｍｇを得た。

本発明化合物（ｖ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．５２（３Ｈ，ｓ），３．７７（３Ｈ，ｓ），６．３８（２Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝４，１２Ｈｚ），７．０３（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８Ｈｚ），７．３１（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８Ｈｚ）

製造例５



(vi)

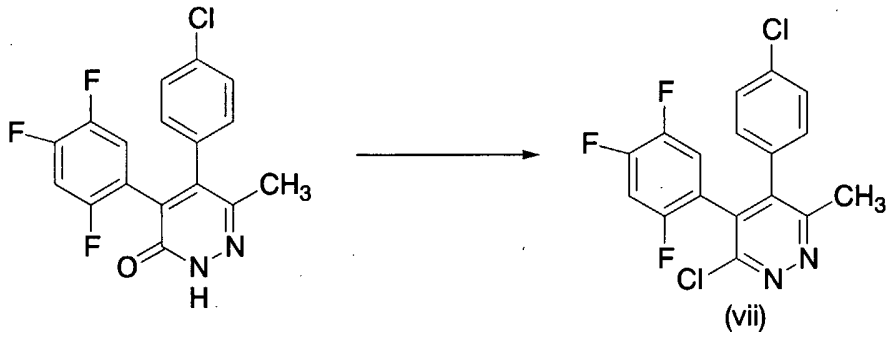
５－（４－クロロフェニル）－４－（２，６－ジフルオロ－４－エトキシフェニル）－６－メチル－２Ｈ－ピリダジン－３－オン０．２５ｇ及びオキシ塩化リン５ｇを混合し、１１０℃で１時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してか

ら減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣を分取薄層クロマトグラフィー（固定相：シリカゲル、展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝３／１）に付し、３－クロロ－５－（４－クロロフェニル）－４－（２，６－ジフルオロ－４－エトキシフェニル）－６－メチルピリダジン（以下、本発明化合物（ｖｉ）と記す。）０．１６ｇを得た。

本発明化合物（ｖｉ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：１．４０（３Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ），２．５２（３Ｈ，ｓ），３．９６（２Ｈ，ｑ，Ｊ＝７．２Ｈｚ），６．３６（２Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝５．２，１４．４Ｈｚ），７．０２（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ），７．３０（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ）

製造例６



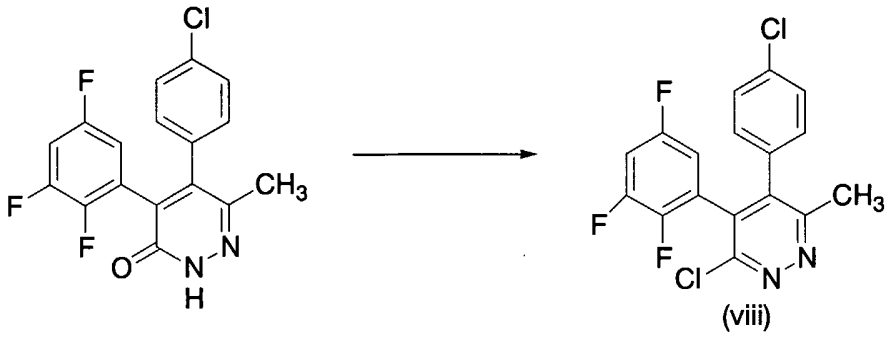
(vii)

５－（４－クロロフェニル）－６－メチル－４－（２，４，５－トリフルオロフェニル）－２Ｈ－ピリダジン－３－オン２．０９ｇ及びオキシ塩化リン１０ｇを混合し、１１０℃で１時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、３－クロロ－５－（４－クロロフェニル）－６－メチル－４－（２，４，５－トリフルオロフェニル）ピリダジン（以下、本発明化合物（ｖｉｉ）と記す。）２．１０ｇを得た。

本発明化合物（ｖｉｉ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．５３（３Ｈ，ｓ），６．８－６．９５（２Ｈ），６．９５－７．０５（２Ｈ，ｂｒ），７．３３（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ）

製造例７



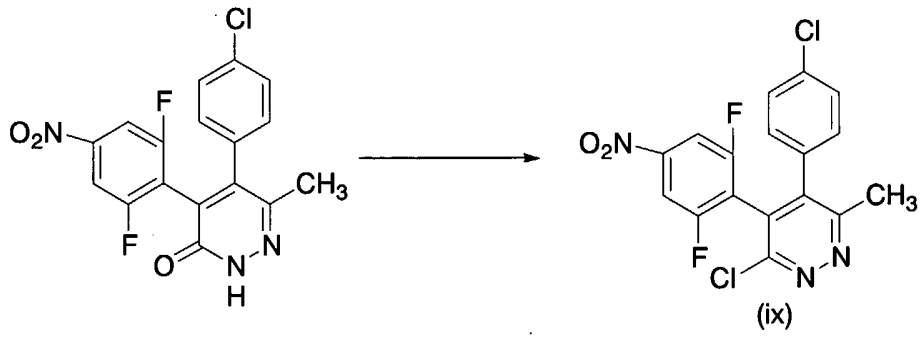
(viii)

５－（４－クロロフェニル）－６－メチル－４－（２，３，５－トリフルオロフェニル）－２Ｈ－ピリダジン－３－オン１．８０ｇ及びオキシ塩化リン１０ｇを混合し、１１０℃で１時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、３－クロロ－５－（４－クロロフェニル）－６－メチル－４－（２，３，５－トリフルオロフェニル）ピリダジン（以下、本発明化合物（ｖｉｉｉ）と記す。）１．８３ｇを得た。

本発明化合物（ｖｉｉｉ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．５４（３Ｈ，ｓ），６．５－６．５５（１Ｈ、ｍ），６．８５－６．９５（１Ｈ、ｍ），６．９５－７．０５（２Ｈ，ｂｒ），７．３４（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ）

製造例８



(ix)

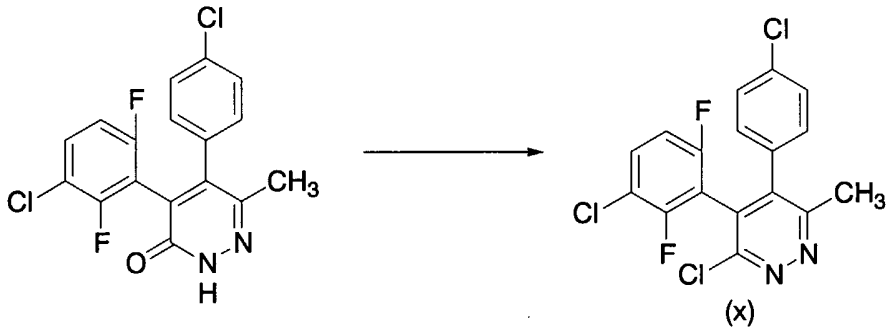
５－（４－クロロフェニル）－４－（２，６－ジフルオロ－４－ニトロフェニル）－６－メチル－２Ｈ－ピリダジン－３－オン６．０ｇ及びオキシ塩化リン３０ｇを混合し、１１０℃で１時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、３－

クロロ－５－（４－クロロフェニル）－４－（２，６－ジフルオロ－４－ニトロフェニル）－６－メチルピリダジン（以下、本発明化合物（ｉｘ）と記す。）６．１５ｇを得た。

本発明化合物（ｉｘ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．５７（３Ｈ，ｓ），７．０３（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），７．３３（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），７．７５－７．８（２Ｈ，ｍ）

製造例９



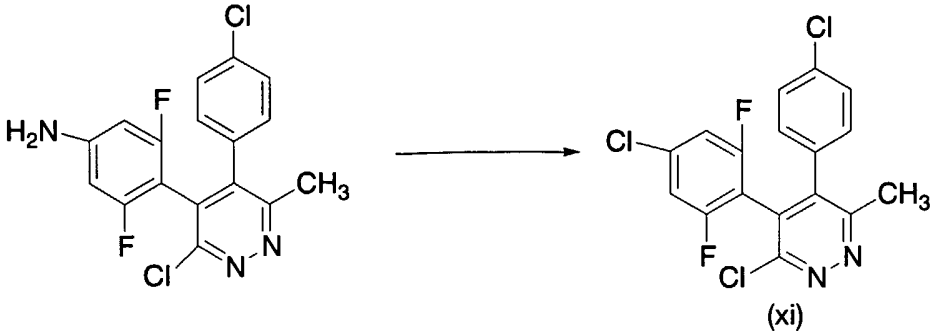
(x)

４－（３－クロロ－２，６－ジフルオロフェニル）－５－（４－クロロフェニル）－６－メチル－２Ｈ－ピリダジン－３－オン１．３３ｇ及びオキシ塩化リン１０ｇを混合し、１１０℃で１時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、３－クロロ－４－（３－クロロ－２，６－ジフルオロフェニル）－５－（４－クロロフェニル）－６－メチルピリダジン（以下、本発明化合物（ｘ）と記す。）１．３３ｇを得た。

本発明化合物（ｘ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．５６（３Ｈ，ｓ），６．８－６．８５（１Ｈ，ｍ），７．０２（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），７．３２（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），７．３５－７．４（１Ｈ，ｍ）

製造例１０



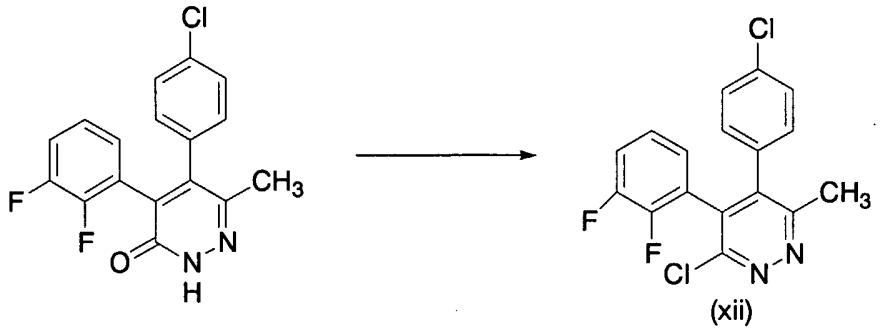
(xi)

塩化銅(II)($CuCl_2$)３２３ｍｇ、亜硝酸ｔｅｒｔ－ブチル３０９ｍｇ及びアセトニトリル１３ｍｌの混合物に氷冷下、４－（４－アミノ－２，６－ジフルオロフェニル）－３－クロロ－５－（４－クロロフェニル）－６－メチルピリダジン７３２ｍｇを少しずつ加えた。その後、反応混合物を室温で２時間攪拌した。次いで、反応混合物を氷と希塩酸との混合物に注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を重曹水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒；ヘキサン：酢酸エチル＝７：１）に付し、３－クロロ－４－（４－クロロ－２，６－ジフルオロフェニル）－５－（４－クロロフェニル）－６－メチルピリダジン（以下、本発明化合物（ｘｉ）と記す。）０．６２ｇを得た。

本発明化合物（ｘｉ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（$CDCl_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．５４（３Ｈ，ｓ），６．９０（２Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝４．８，１１．６Ｈｚ），７．０２（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），７．３３（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ）

製造例１１



(xii)

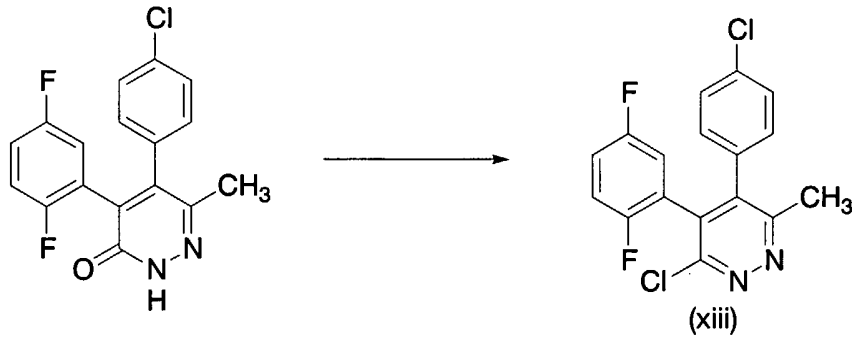
５－（４－クロロフェニル）－４－（２，３―ジフルオロフェニル）－６－メチル－２Ｈ－ピリダジン－３－オン３．４９ｇ及びオキシ塩化リン１０ｇを混合し、１１０℃で１時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で

順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、３－クロロ－５－（４－クロロフェニル）－４－（２，３－ジフルオロフェニル）－６－メチルピリダジン（以下、本発明化合物（ｘｉｉ）と記す。）３．６６ｇを得た。

本発明化合物（ｘｉｉ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．５４（３Ｈ，ｓ），６．７－６．８（１Ｈ，ｍ），６．９５－７．１（３Ｈ），７．１－７．２（１Ｈ，ｍ），７．２９（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ）

製造例１２



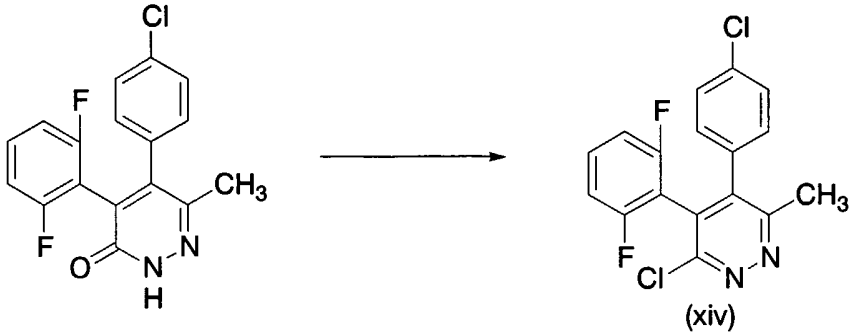
(xiii)

５－（４－クロロフェニル）－４－（２，５―ジフルオロフェニル）－６－メチル－２Ｈ－ピリダジン－３－オン２．８６ｇ及びオキシ塩化リン６．５ｇを混合し、１１０℃で１時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒；ヘキサン：酢酸エチル＝３：１）に付し、３－クロロ－５－（４－クロロフェニル）－４－（２，５－ジフルオロフェニル）－６－メチルピリダジン（以下、本発明化合物（ｘｉｉｉ）と記す。）２．８９ｇを得た。

本発明化合物（ｘｉｉｉ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．５４（３Ｈ，ｓ），６．７－６．７５（１Ｈ，ｍ），６．９５－７．０５（４Ｈ），７．３３（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ）

製造例１３



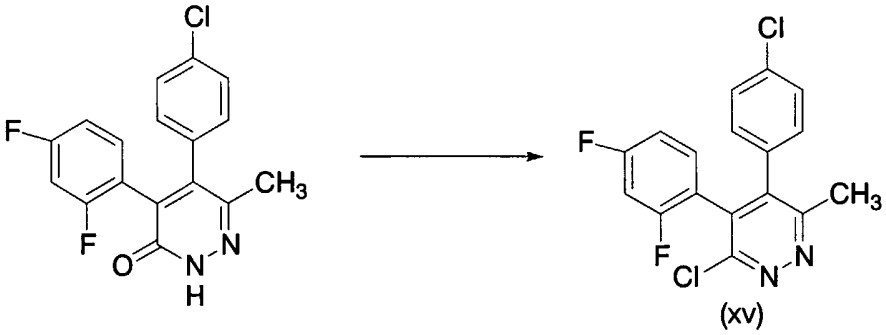
(xiv)

5－（4－クロロフェニル）－4－（2，6―ジフルオロフェニル）－6－メチル－2H－ピリダジン－3－オン7．61g及びオキシ塩化リン40mlを混合し、110℃で4時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、3－クロロ－5－（4－クロロフェニル）－4－（2，6－ジフルオロフェニル）－6－メチルピリダジン（以下、本発明化合物（xiv）と記す。）8．52gを得た。

本発明化合物（xiv）

^{1}H－NMR（$CDCl_3$，TMS）δ（ppm）：2．54（3H，s），6．75－6．85（2H，m），6．9－7．0（3H），7．30（2H，d，J＝8．8Hz）

製造例14



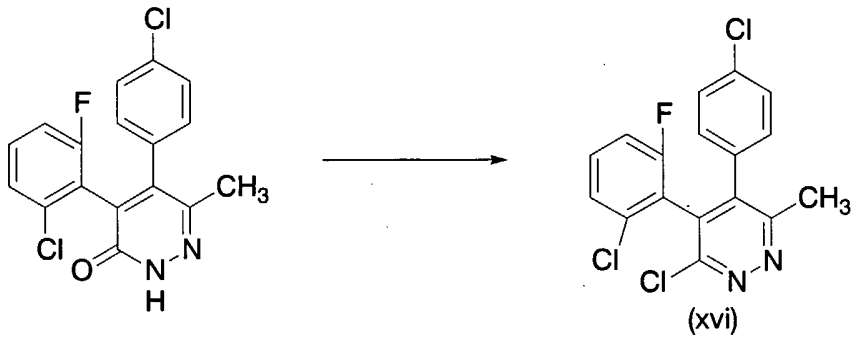
(xv)

5－（4－クロロフェニル）－4－（2，4―ジフルオロフェニル）－6－メチル－2H－ピリダジン－3－オン1．20g及びオキシ塩化リン10gを混合し、110℃で1時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルでと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、3－クロロ－5－（4－クロロフェニル）－4－（2，4－ジフルオロフェニル）－6－メチルピリダジン（以下、本発明化合物（xv）と記す。）1．22gを得た。

本発明化合物（ｘｖ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．５３（３Ｈ，ｓ），６．７５－６．８５（２Ｈ），６．９－７．０（３Ｈ），７．２９（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ）

製造例１５



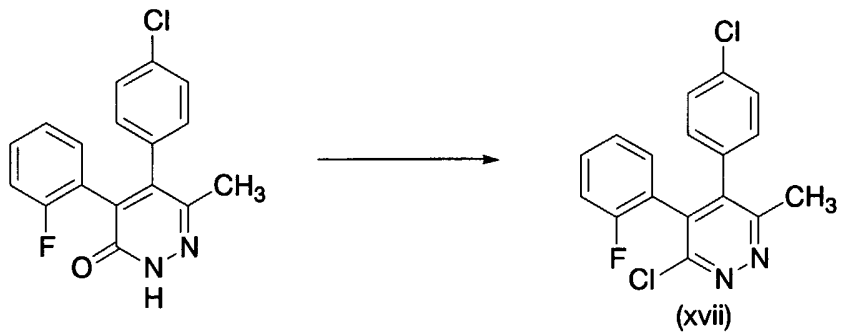
(xvi)

４－（２―クロロ－６―フルオロフェニル）－５－（４－クロロフェニル）－６－メチル－２Ｈ－ピリダジン－３－オン２．１６ｇ及びオキシ塩化リン１０ｇを混合し、１１０℃で１時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、３－クロロ－４－（２―クロロ－６－フルオロフェニル）－５－（４－クロロフェニル）－６－メチルピリダジン（以下、本発明化合物（ｘｖｉ）と記す。）２．２１ｇを得た。

本発明化合物（ｘｖｉ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．５４（３Ｈ，ｓ），６．９－７．０（１Ｈ，ｍ），７．０７（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ），７．１７（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ），７．２－７．３（３Ｈ）

製造例１６



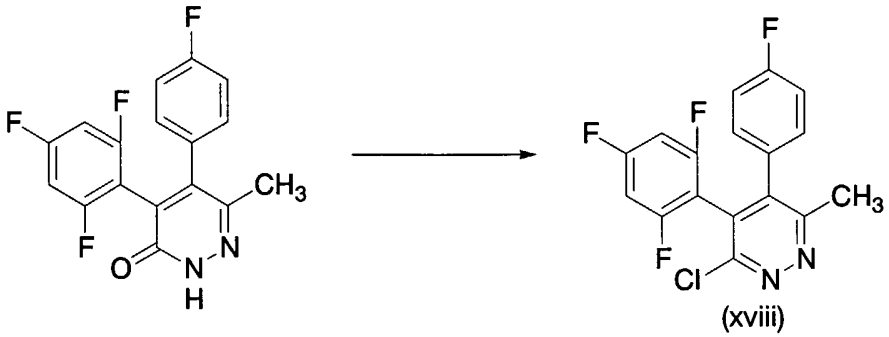
(xvii)

5－（4－クロロフェニル）－4－（2―フルオロフェニル）－6－メチル－2H－ピリダジン－3－オン1．95g及びオキシ塩化リン10gを混合し、110℃で1時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、3－クロロ－5－（4－クロロフェニル）－4－（2―フルオロフェニル）－6－メチルピリダジン（以下、本発明化合物（xvii）と記す。）1．96gを得た。

本発明化合物（xvii）

^{1}H－NMR（CDCl$_3$，TMS）δ（ppm）：2．53（3H，s），6．95－7．1（5H），7．25－7．35（3H）

製造例17



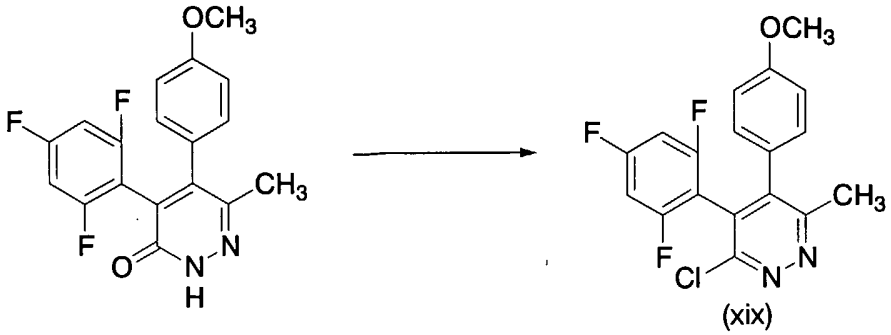
(xviii)

5－（4－フルオロフェニル）－6－メチル－4－（2，4，6－トリフルオロフェニル）－2H－ピリダジン－3－オン2．36g及びオキシ塩化リン10gを混合し、110℃で1時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、3－クロロ－5－（4－フルオロフェニル）－6－メチル－4－（2，4，6－トリフルオロフェニル）ピリダジン（以下、本発明化合物（xviii）と記す。）2．34gを得た。

本発明化合物（xviii）

^{1}H－NMR（CDCl$_3$，TMS）δ（ppm）：2．54（3H，s），6．6－6．65（2H，m），7．0－7．1（4H，m）

製造例18



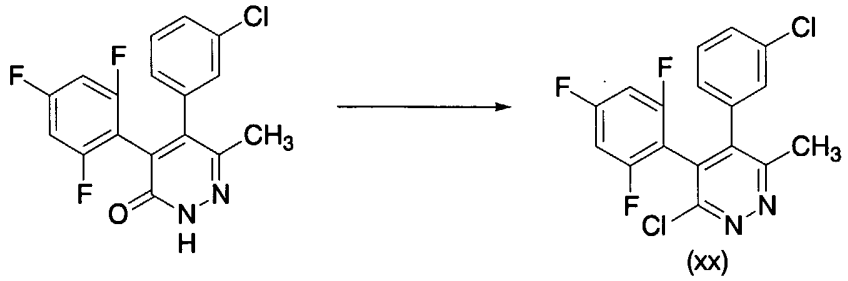
(xix)

5－（4－メトキシフェニル）－6－メチル－4－（2，4，6－トリフルオロフェニル）－2H－ピリダジン－3－オン2．06g及びオキシ塩化リン10gを混合し、110℃で1時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、3－クロロ－5－（4－メトキシフェニル）－6－メチル－4－（2，4，6－トリフルオロフェニル）ピリダジン（以下、本発明化合物（xix）と記す。）2．14gを得た。

本発明化合物（xix）

^{1}H－NMR（$CDCl_3$，TMS）δ（ppm）：2．55（3H，s），3．80（3H，s），6．55－6．65（2H，m），6．83（2H，d，J＝8．4Hz），6．98（2H，d，J＝8．4Hz）

製造例19



(xx)

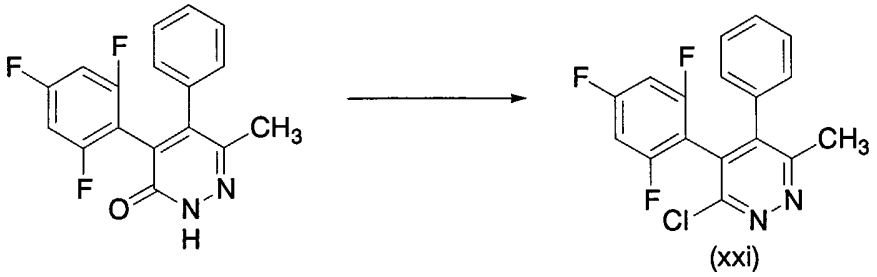
5－（3－クロロフェニル）－6－メチル－4－（2，4，6－トリフルオロフェニル）－2H－ピリダジン－3－オン2．34g及びオキシ塩化リン10gを混合し、110℃で1時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、3－クロロ－5－（3－クロロフェニル）－6－メチル－4－（2，4，6－トリフルオロフェニル）ピリダジン（以下、本発明化合物（xx）と記す。）2．39gを得

た。

本発明化合物（ｘｘ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．５５（３Ｈ，ｓ），６．６－６．７（２Ｈ，ｂｒ），６．９６（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝７．８Ｈｚ），７．０９（１Ｈ），７．３－７．３５（２Ｈ）

製造例２０



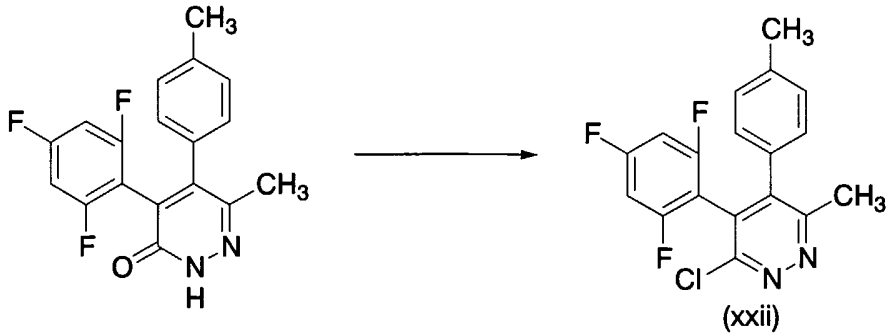
(xxi)

６－メチル－５－フェニル－４－（２，４，６－トリフルオロフェニル）－２Ｈ－ピリダジン－３－オン１．６７ｇ及びオキシ塩化リン１０ｇを混合し、１１０℃で１時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、３－クロロ－６－メチル－５－フェニル－４－（２，４，６－トリフルオロフェニル）ピリダジン（以下、本発明化合物（ｘｘｉ）と記す。）１．７４ｇを得た。

本発明化合物（ｘｘｉ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．５４（３Ｈ，ｓ），６．５５－６．６５（２Ｈ，ｍ），７．０５－７．１（２Ｈ），７．３－７．３５（３Ｈ）

製造例２１



(xxii)

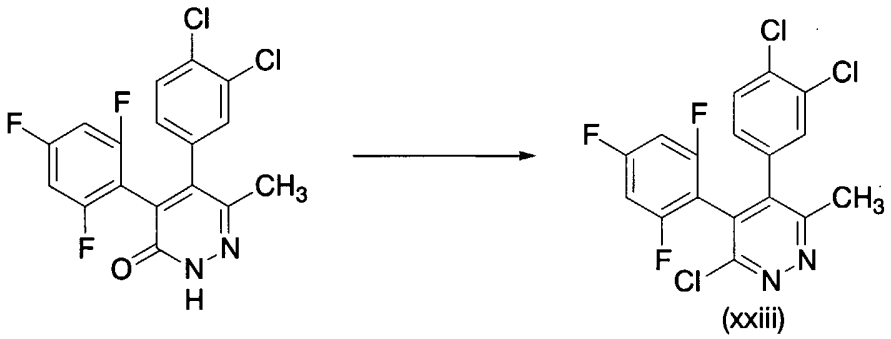
６－メチル－５－（４－メチルフェニル）－４－（２，４，６－トリフルオロフェニル）－２Ｈ－ピリダジン－３－オン１９．７７ｇ及びオキシ塩化リン１０

０ｍｌを混合し、１１０℃で１時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣にクロロホルムと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、３－クロロ－６－メチル－５－（４－メチルフェニル）－４－（２，４，６－トリフルオロフェニル）ピリダジン（以下、本発明化合物（ｘｘｉｉ）と記す。）１９．９０ｇを得た。

本発明化合物（ｘｘｉｉ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．３２（３Ｈ，ｓ），２．５５（３Ｈ，ｓ），６．５５－６．６５（２Ｈ，ｍ），６．９４（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），７．１２（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ）

製造例２２



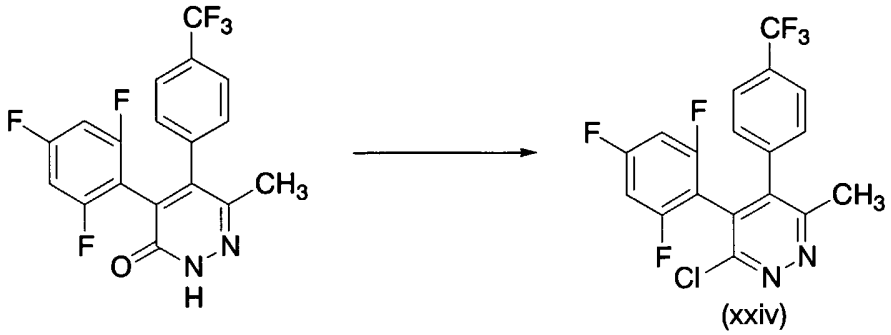
(xxiii)

５－（３，４－ジクロロフェニル）－６－メチル－４－（２，４，６－トリフルオロフェニル）－２Ｈ－ピリダジン－３－オン１．７５ｇ及びオキシ塩化リン６ｍｌを混合し、１１０℃で１時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、３－クロロ－５－（３，４－ジクロロフェニル）－６－メチル－４－（２，４，６－トリフルオロフェニル）ピリダジン（以下、本発明化合物（ｘｘｉｉｉ）と記す。）１．８０ｇを得た。

本発明化合物（ｘｘｉｉｉ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．５５（３Ｈ，ｓ），６．６７（２Ｈ，ｂｒ　ｔ），６．９３（１Ｈ，ｄｄ），７．２０（１Ｈ，ｄ），７．４３（１Ｈ，ｄ）

製造例２３



(xxiv)

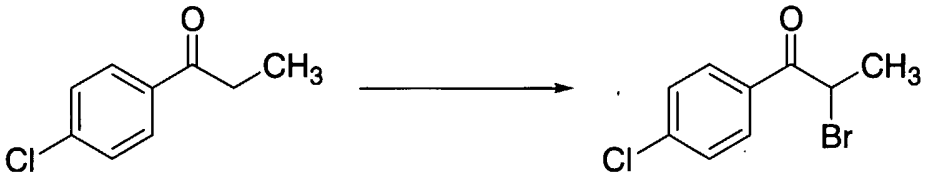
６－メチル－５－（４－トリフルオロメチルフェニル）－４－（２，４，６－トリフルオロフェニル）－２Ｈ－ピリダジン－３－オン２．４３ｇ及びオキシ塩化リン１０ｇを混合し、１１０℃で１時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷してから減圧下濃縮した。残渣に酢酸エチルと氷水とを加え、分液した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、３－クロロ－６－メチル－５－（４－トリフルオロメチルフェニル）－４－（２，４，６－トリフルオロフェニル）ピリダジン（以下、本発明化合物（ｘｘｉｖ）と記す。）２．５０ｇを得た。

本発明化合物（ｘｘｉｖ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．５３（３Ｈ，ｓ），６．６－６．７（２Ｈ，ｍ），７．２３（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ），７．６２（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ）

次に、本発明化合物の中間体の製造について参考製造例を示す。

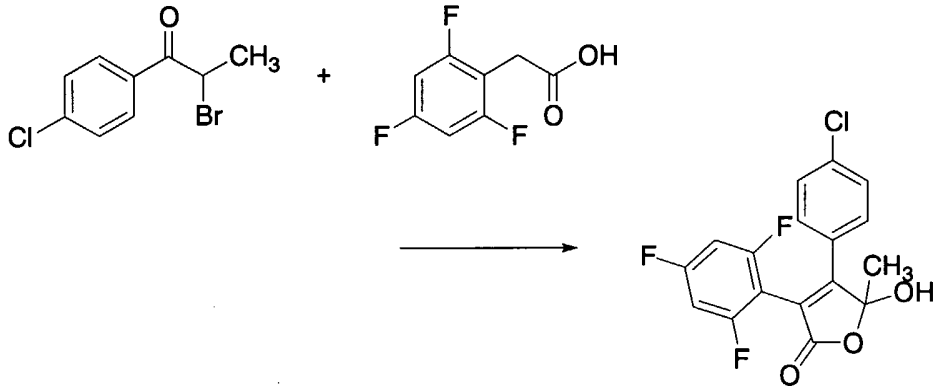
参考製造例１



４’－クロロプロピオフェノン１０．１２ｇ、臭化水素酸（４８％水溶液）０．１ｍｌ及び酢酸６０ｍｌの混合物に窒素雰囲気下、０℃で臭素３．１ｍｌを加え、室温で１時間攪拌した。その後、反応混合物を減圧下濃縮し、２－ブロモ－４’－クロロプロピオフェノン１４．３４ｇを得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：１．９０（３Ｈ，ｄ，Ｊ＝６．５Ｈｚ），５．２２（１Ｈ，ｑ，Ｊ＝６．５Ｈｚ），７．４６（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ），７．９７（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ）

参考製造例２



２－ブロモ－４’－クロロプロピオフェノン１４．３２ｇ、２，４，６－トリフルオロフェニル酢酸１２．０８ｇ、アセトニトリル１７０ｍｌ及びトリエチルアミン６．４３ｇを混合し、室温で一晩攪拌した。該混合物に室温でアセトニトリル２１０ｍｌを加え、次いで０℃に冷却し、ＤＢＵ２１．５ｇを２５分間かけて加えた。該混合物を０℃で２時間攪拌した。その後、得られた混合物に室温で攪拌しながら４．５時間、空気を吹き込んだ。反応混合物に１モル／Ｌ塩酸を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和重曹水溶液及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィーに付し、４－（４－クロロフェニル）－５－ヒドロキシ－５－メチル－３－（２，４，６－トリフルオロフェニル）－２（５Ｈ）－フラノン１７．８９ｇを得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（$CDCl_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：１．７６（３Ｈ，ｓ），４．２０（１Ｈ，ｂｒ），６．６３（１Ｈ，ｂｒ），６．８０（１Ｈ，ｂｒ），７．３３（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ），７．４８（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ）

次に、この製造例に準じて製造した化合物及びそのＮＭＲデータを示す。

４－（４－クロロフェニル）－５－ヒドロキシ－５－メチル－３－（２，３，６－トリフルオロフェニル）－２（５Ｈ）－フラノン；^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：１．６６（３Ｈ，ｓ），７．１５－７．４（１Ｈ，ｂｒ），７．５１（４Ｈ，ｓ），７．６－７．７（１Ｈ，ｍ），８．３９（１Ｈ，ｓ）

４－（４－クロロフェニル）－５－ヒドロキシ－５－メチル－３－（２，４，５－トリフルオロフェニル）－２（５Ｈ）－フラノン；^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：１．６１（３Ｈ，ｓ），７．４－７．６５（６Ｈ），８．２３（１Ｈ，ｂｒ）

4－（4－クロロフェニル）－5－ヒドロキシ－5－メチル－3－（2，3，5－トリフルオロフェニル）－2（5H）－フラノン；^{1}H－NMR（DMSO－d6，TMS）δ（ppm）：1．62（3H，s），7．1－7．2（1H，br），7．45－7．55（4H），7．6－7．7（1H，br），8．22（1H，s）

4－（4－クロロフェニル）－3－（2，6－ジフルオロ－4－ニトロフェニル）－5－ヒドロキシ－5－メチル－2（5H）－フラノン；^{1}H－NMR（DMSO－d6，TMS）δ（ppm）：1．67（3H，s），7．45－7．55（4H），8．05－8．3（2H，br），8．47（1H，s）

3－（3－クロロ－2，6－ジフルオロフェニル）－4－（4－クロロフェニル）－5－ヒドロキシ－5－メチル－2（5H）－フラノン；^{1}H－NMR（DMSO－d6，TMS）δ（ppm）：1．65（3H，s），7．28（1H，br），7．50（4H，s），7．78（1H，br dd，J＝8．8，10．4Hz），8．40（1H，br s）

4－（4－クロロフェニル）－3－（2，3－ジフルオロフェニル）－5－ヒドロキシ－5－メチル－2（5H）－フラノン；^{1}H－NMR（DMSO－d6，TMS）δ（ppm）：1．63（3H，s），7．15－7．25（1H，m），7．25－7．35（1H，m），7．4－7．6（5H），8．18（1H，s）

4－（4－クロロフェニル）－3－（2，5－ジフルオロフェニル）－5－ヒドロキシ－5－メチル－2（5H）－フラノン；^{1}H－NMR（DMSO－d6，TMS）δ（ppm）：1．60（3H，s），7．15－7．55（7H），8．15（1H，s）

4－（4－クロロフェニル）－3－（2，6－ジフルオロフェニル）－5－ヒドロキシ－5－メチル－2（5H）－フラノン；^{1}H－NMR（$CDCl_3$，TMS）δ（ppm）：1．73（3H，s），4．2－4．4（1H，br），6．75－6．85（1H，m），6．9－7．0（1H，m），7．31（2H，d，J＝8．8Hz），7．3－7．4（1H，m），7．45（2H，d，J＝8．8Hz）

4－（4－クロロフェニル）－3－（2，4－ジフルオロフェニル）－5－ヒドロキシ－5－メチル－2（5H）－フラノン；^{1}H－NMR（$CDCl_3$，TMS）δ（ppm）：1．74（3H，s），3．83（1H，s），6．75－6．85（1H，m），6．9－7．0（1H，m），7．32（2H，d，J＝8．8H

z), 7. 35－7. 45 (1H, m), 7. 46 (2H, d, J＝8. 8Hz)

4－(4－クロロフェニル)－3－(2－フルオロフェニル)－5－ヒドロキシ－5－メチル－2(5H)－フラノン;^{1}H－NMR (CDCl$_3$, TMS) δ (ppm): 1. 73 (3H, s), 4. 37 (1H, s), 7. 04 (1H, t, J＝8. 8Hz), 7. 17 (1H, t, J＝7. 8Hz), 7. 28 (2H, d, J＝8. 4Hz), 7. 3－7. 4 (2H), 7. 46 (2H, d, J＝8. 4Hz)

4－(4－フルオロフェニル)－5－ヒドロキシ－5－メチル－3－(2, 4, 6－トリフルオロフェニル)－2(5H)－フラノン;^{1}H－NMR (CDCl$_3$, TMS) δ (ppm): 1. 77 (3H, s), 4. 42 (1H, br s), 6. 55－6. 95 (2H), 7. 0－7. 1 (2H, m), 7. 5－7. 6 (2H, m)

5－ヒドロキシ－4－(4－メトキシフェニル)－5－メチル－3－(2, 4, 6－トリフルオロフェニル)－2(5H)－フラノン;^{1}H－NMR (CDCl$_3$, TMS) δ (ppm): 1. 80 (3H, s), 3. 82 (3H, s), 4. 16 (1H, br), 6. 6－6. 7 (1H, br), 6. 75－6. 85 (1H, m), 6. 76 (2H, d, J＝8. 8Hz), 7. 54 (2H, d, J＝8. 8Hz)

4－(3－クロロフェニル)－5－ヒドロキシ－5－メチル－3－(2, 4, 6－トリフルオロフェニル)－2(5H)－フラノン;^{1}H－NMR (CDCl$_3$, TMS) δ (ppm): 1. 77 (3H, s), 4. 27 (1H, br s), 6. 65－6. 8 (2H), 7. 25－7. 4 (3H), 7. 57 (1H)

5－ヒドロキシ－5－メチル－4－フェニル－3－(2, 4, 6－トリフルオロフェニル)－2(5H)－フラノン;^{1}H－NMR (CDCl$_3$, TMS) δ (ppm): 1. 79 (3H, s), 4. 17 (1H, br), 6. 65－6. 8 (2H), 7. 3－7. 5 (3H), 7. 5－7. 6 (2H)

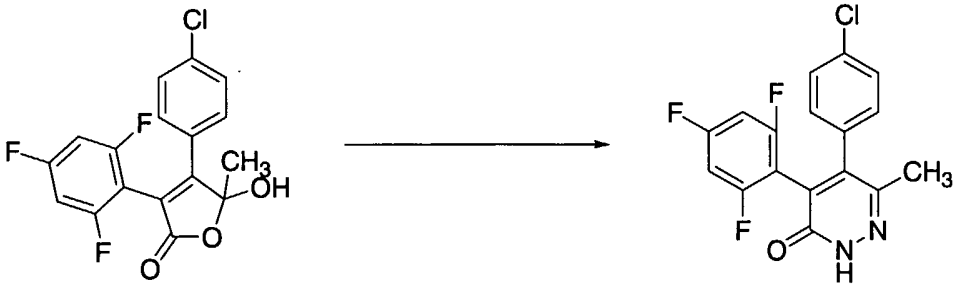
5－ヒドロキシ－5－メチル－4－(4－メチルフェニル)－3－(2, 4, 6－トリフルオロフェニル)－2(5H)－フラノン;^{1}H－NMR (CDCl$_3$, TMS) δ (ppm): 1. 80 (3H, s), 2. 30 (3H, s), 3. 93 (1H, br s), 6. 6－6. 7 (1H, br), 6. 75－6. 9 (1H, br), 7. 16 (2H, d, J＝8Hz), 7. 44 (2H, d, J＝8Hz)

4－(3, 4－ジクロロフェニル)－5－ヒドロキシ－5－メチル－3－(2, 4, 6－トリフルオロフェニル)－2(5H)－フラノン;^{1}H－NMR (CDCl$_3$, TMS) δ (ppm): 1. 76 (3H, s), 4. 4－4. 8 (1H, br),

6．65（1H，br），6．8（1H，br），7．31（1H，dd，J＝2，8．4Hz），7．42（1H，d，J＝8．4Hz），7．70（1H，d，J＝2Hz）

5－ヒドロキシ－5－メチル－4－（4－トリフルオロメチルフェニル）－3－（2，4，6－トリフルオロフェニル）－2（5H）－フラノン；^{1}H－NMR（CDCl$_3$，TMS）δ（ppm）：1．78（3H，s），4．05（1H，br　s），6．55－6．9（2H），6．6－6．7（4H）

参考製造例3



4－（4－クロロフェニル）－5－ヒドロキシ－5－メチル－3－（2，4，6－トリフルオロフェニル）－2（5H）－フラノン17．03g、ヒドラジン一水和物2．64g及び1－ブタノール240mlを混合し、90℃で3時間攪拌した。次いで、反応混合物を0℃まで冷却した。得られた固体を濾過することにより集めた。集められた固体をヘキサン及びt－ブチルメチルエーテルを用いて洗浄し、減圧下乾燥して、5－（4－クロロフェニル）－6－メチル－4－（2，4，6－トリフルオロフェニル）－2H－ピリダジン－3－オン6．99gを得た。

^{1}H－NMR（CDCl$_3$，TMS）δ（ppm）：2．11（3H，s），6．57（2H，dd，J＝7．3，8．7Hz），7．03（2H，d，J＝8．3Hz），7．30（2H，d，J＝8．3Hz），11．04（1H，s）

次に、この製造例に準じて製造した化合物及びそのNMRデータを示す。

5－（4－クロロフェニル）－6－メチル－4－（2，3，6－トリフルオロフェニル）－2H－ピリダジン－3－オン；^{1}H－NMR（DMSO－d6，TMS）δ（ppm）：2．06（3H，s），7．05（1H，br），7．19（2H，br），7．35－7．45（3H）

5－（4－クロロフェニル）－6－メチル－4－（2，4，5－トリフルオロフ

エニル）－2H－ピリダジン－3－オン；^{1}H－NMR（DMSO－d6，TMS）δ（ppm）：2．02（3H，s），7．10－7．45（6H），13．23（1H，s）

5－（4－クロロフェニル）－6－メチル－4－（2，3，5－トリフルオロフェニル）－2H－ピリダジン－3－オン；^{1}H－NMR（DMSO－d6，TMS）δ（ppm）：2．03（3H，s），6．93（1H，br），7．17（1H，br），7．33（1H，br），7．35－7．5（3H），13．28（1H，s）

5－（4－クロロフェニル）－4－（2，6－ジフルオロ－4－ニトロフェニル）－6－メチル－2H－ピリダジン－3－オン；^{1}H－NMR（DMSO－d6，TMS）δ（ppm）：2．07（3H，s），7．20（2H，d，J＝8Hz），7．40（2H，d，J＝8Hz），7．95－8．05（2H、m）

4－（3－クロロ－2，6－ジフルオロフェニル）－5－（4－クロロフェニル）－6－メチル－2H－ピリダジン－3－オン；^{1}H－NMR（$CDCl_3$，TMS）δ（ppm）：2．12（3H，s），6．75－6．8（1H，m），7．04（2H，d，J＝8．8Hz），7．25－7．35（3H），11．86（1H，br s）

5－（4－クロロフェニル）－4－（2，3－ジフルオロフェニル）－6－メチル－2H－ピリダジン－3－オン；^{1}H－NMR（DMSO－d6，TMS）δ（ppm）：2．02（3H，s），6．85－6．95（1H、m），7．0－7．15（2H），7．25－7．45（4H），13．22（1H，s）

5－（4－クロロフェニル）－4－（2，5－ジフルオロフェニル）－6－メチル－2H－ピリダジン－3－オン；^{1}H－NMR（DMSO－d6，TMS）δ（ppm）：2．01（3H，s），7．0－7．4（7H），13．19（1H，s）

5－（4－クロロフェニル）－4－（2，6－ジフルオロフェニル）－6－メチル－2H－ピリダジン－3－オン；^{1}H－NMR（$CDCl_3$，TMS）δ（ppm）：2．11（3H，s），6．65－6．8（2H），6．9－7．1（3H），7．25－7．35（2H），11．24（1H，br）

5－（4－クロロフェニル）－4－（2，4－ジフルオロフェニル）－6－メチル－2H－ピリダジン－3－オン；^{1}H－NMR（$CDCl_3$，TMS）δ（ppm）：2．11（3H，s），6．65－6．8（2H），6．95（1H，br），6．95－7．1（2H），7．2－7．35（2H），11．82（1H，br

s）

4－（2―クロロー6―フルオロフェニル）－5－（4－クロロフェニル）－6－メチル－2H－ピリダジン－3－オン^{1}H－NMR（CDCl$_3$（DMSO－d6を1滴含む），TMS）δ（ppm）：2．11及び2．12（合わせて3H，各々s），6．85－6．9（1H，m），7．05－7．35（6H），12．37（1H，br s）

5－（4－クロロフェニル）－4－（2―フルオロフェニル）－6－メチル－2H－ピリダジン－3－オン；^{1}H－NMR（CDCl$_3$（DMSO－d6を1滴含む），TMS）δ（ppm）：2．11（3H，s），6．9－7．1（5H），7．2－7．3（3H），12．09（1H，br s）

5－（4－フルオロフェニル）－6－メチル－4－（2，4，6－トリフルオロフェニル）－2H－ピリダジン－3－オン；^{1}H－NMR（CDCl$_3$，TMS）δ（ppm）：2．12（3H，s），6．5－6．6（2H，m），6．95－7．1（4H），11．57（1H，br s）

5－（4－メトキシフェニル）－6－メチル－4－（2，4，6－トリフルオロフェニル）－2H－ピリダジン－3－オン；^{1}H－NMR（CDCl$_3$，TMS）δ（ppm）：2．14（3H，s），3．79（3H，s），6．5－6．6（2H，m），6．82（2H，d，J＝8．8Hz），7．00（2H，d，J＝8．8Hz），10．85（1H，br s）

5－（3－クロロフェニル）－6－メチル－4－（2，4，6－トリフルオロフェニル）－2H－ピリダジン－3－オン；^{1}H－NMR（CDCl$_3$，TMS）δ（ppm）：2．13（3H，s），6．5－6．65（2H，br），6．98（2H，d，J＝7．2Hz），7．11（1H，s），7．25－7．35（2H），11．97（1H，br s）

6－メチル－5－フェニル－4－（2，4，6－トリフルオロフェニル）－2H－ピリダジン－3－オン；^{1}H－NMR（CDCl$_3$，TMS）δ（ppm）：2．12（3H，s），6．45－6．55（2H，m），7．05－7．1（2H），7．25－7．35（3H），11．93（1H，br s）

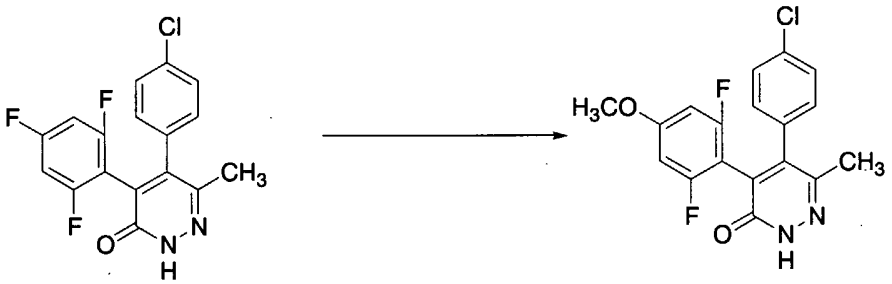
6－メチル－5－（4－メチルフェニル）－4－（2，4，6－トリフルオロフェニル）－2H－ピリダジン－3－オン；^{1}H－NMR（CDCl$_3$，TMS）δ（ppm）：2．12（3H，s），2．31（3H，s），6．5－6．6（2H，m），6．96（2H，d，J＝8Hz），7．10（2H，d，J＝8Hz），1

0．６８（１Ｈ，ｂｒ　ｓ）

５－（３，４－ジクロロフェニル）－６－メチル－４－（２，４，６－トリフルオロフェニル）－２Ｈ－ピリダジン－３－オン；^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．１３（３Ｈ，ｓ），６．６１（１Ｈ，ｂｒ　ｔ），６．９４（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝２，８．４Ｈｚ），７．２２（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝２Ｈｚ），７．４１（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），１０．７６（１Ｈ，ｂｒ　ｓ）

６－メチル－５－（４－トリフルオロメチルフェニル）－４－（２，４，６－トリフルオロフェニル）－２Ｈ－ピリダジン－３－オン；^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．１０（３Ｈ，ｓ），６．５７（２Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝７．２，８．８Ｈｚ），７．２５（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ），７．６０（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ），１１．１３（１Ｈ，ｂｒ　ｓ）

参考製造例４



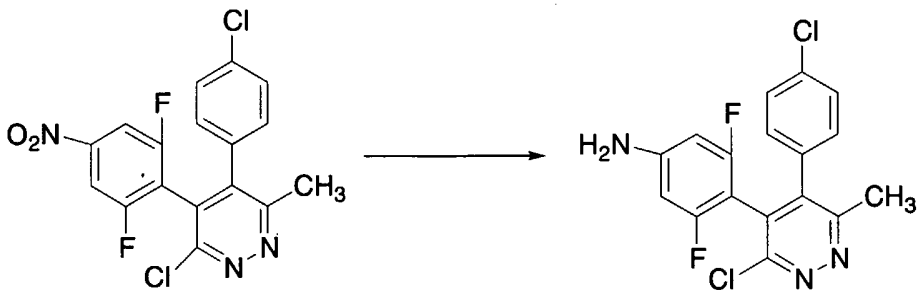
５－（４－クロロフェニル）－６－メチル－４－（２，４，６－トリフルオロフェニル）－２Ｈ－ピリダジン－３－オン０．３５ｇ、ナトリウムメトキシド（２８％メタノール溶液）０．９６ｇ及びメタノール６ｍｌを混合し、加熱還流下で１４時間攪拌した。次いで反応混合物にナトリウムメトキシド（２８％メタノール溶液）０．９６ｇを加え、加熱還流下で９時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ヘキサン＋ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル）に付し、５－（４－クロロフェニル）－４－（２，６－ジフルオロ－４－メトキシフェニル）－６－メチル－２Ｈ－ピリダジン－３－オン０．２５ｇを得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．１１（３Ｈ，ｓ），３．７３（３Ｈ，ｓ），６．３４（２Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝４，１２Ｈｚ），７．０４（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝１２Ｈｚ），７．２９（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝１２Ｈｚ），１１．５７（１Ｈ，ｂｒ　ｓ）

次に、この製造例に準じて製造した化合物及びそのＮＭＲデータを示す。

５－（４－クロロフェニル）－４－（２，６－ジフルオロ－４－エトキシフェニル）－６－メチル－２Ｈ－ピリダジン－３－オン；^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：１．３７（３Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ），２．１０（３Ｈ，ｓ），３．９３（２Ｈ，ｑ，Ｊ＝７．２Ｈｚ），６．３２（２Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝５．２，１４．４Ｈｚ），７．０４（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ），７．２８（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ），１１．４６（１Ｈ，ｂｒ　ｓ）

参考製造例５



(ix)

鉄（粉状）３．９１ｇ、酢酸６０ｍｌ及び水６０ｍｌの混合物を７０～８０℃で０．５時間攪拌した。該混合物に本発明化合物（ｉｘ）５．４４ｇの酢酸エチル（１２０ｍｌ）溶液を７０～８０℃で４０分かけて滴下した。その後、反応混合物をセライトを通してろ過した。ろ液を分液した。有機層を飽和食塩水、飽和重曹水（３回）及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮して、４－（４－アミノ－２，６－ジフルオロフェニル）－３－クロロ－５－（４－クロロフェニル）－６－メチルピリダジン４．９８ｇを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：２．５１（３Ｈ，ｓ），４．００（２Ｈ，ｂｒ　ｓ），６．０５－６．１５（２Ｈ，ｍ），７．０２（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），７．３１（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ）

次に製剤例を示す。なお、部は重量部を表す。

製剤例１

本発明化合物（ｉ）～（ｘｘｉｖ）の各々５０部、リグニンスルホン酸カルシウム３部、ラウリル硫酸マグネシウム２部及び合成含水酸化珪素４５部をよく粉砕混合することにより、各々の水和剤を得る。

製剤例２

本発明化合物（ｉ）～（ｘｘｉｖ）の各々２０部とソルビタントリオレエート１．５部とを、ポリビニルアルコール２部を含む水溶液２８．５部と混合し、湿式粉砕法で微粉砕した後、この中に、キサンタンガム０．０５部及びアルミニウムマグネシウムシリケート０．１部を含む水溶液４０部を加え、さらにプロピレングリコール１０部を加えて攪拌混合し各々のフロアブル製剤を得る。

製剤例３

本発明化合物（ｉ）～（ｘｘｉｖ）の各々２部、カオリンクレー８８部及びタルク１０部をよく粉砕混合することにより、各々の粉剤を得る。

製剤例４

本発明化合物（ｉ）～（ｘｘｉｖ）の各々５部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル１４部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム６部及びキシレン７５部をよく混合することにより、各々の乳剤を得る。

製剤例５

本発明化合物（ｉ）～（ｘｘｉｖ）の各々２部、合成含水酸化珪素１部、リグニンスルホン酸カルシウム２部、ベントナイト３０部及びカオリンクレー６５部をよく粉砕混合した後、水を加えてよく練り合せ、造粒乾燥することにより、各々の粒剤を得る。

製剤例６

本発明化合物（ｉ）～（ｘｘｉｖ）の各々１０部、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートアンモニウム塩５０部を含むホワイトカーボン３５部及び水５５部を混合し、湿式粉砕法で微粉砕することにより、各々の製剤を得る。

次に本発明化合物が植物病害の防除に有効であることを、試験例により示す。

試験例１

プラスチックポットに砂壌土を詰め、キュウリ（品種：相模半白）を播種し、温室内で１０日間生育させた。本発明化合物（ｉ）～（ｘｘｉｖ）の各々を製剤例６に準じて製剤とした後、水で５００ｐｐｍの濃度に希釈した。得られた希釈液を各々、前記のキュウリ子葉面に十分付着するように茎葉散布した。散布後、植物を風乾し、キュウリの子葉面上に灰色かび病菌（Botrytis cinerea）の胞子を含有するＰＤＡ培地を置いた。次いで、そのキュウリを１２℃多湿下に５日間

放置した。その後、植物の病斑面積を肉眼にて観察した。その結果、本発明化合物（ｉ）～（ｘｘｉｖ）を処理したキュウリの病斑面積は、無処理のキュウリの病斑面積の１０％以下であった。

試験例２

プラスチックポットに砂壌土を詰め、イネ（品種：日本晴）を播種し、温室内で１５日間生育させた。本発明化合物（ｉ）～（ｘｘｉｖ）の各々を製剤例６に準じて製剤とした後、水で５００ｐｐｍの濃度に希釈した。得られた希釈液の各々を、前記のイネ葉面に十分付着するように茎葉散布した。散布後、植物を風乾した。該イネのプラスチックポットの周りにいもち病（Pyricularia oryzae）に罹病したイネを植えたプラスチックポットを置いた状態で、２２℃、多湿下に６日間放置した。その後、防除効果を調査した。その結果、本発明化合物（ｉ）～（ｘｘｉｖ）を処理したイネの病斑面積は、無処理のイネの病斑面積の１０％以下であった。

試験例３

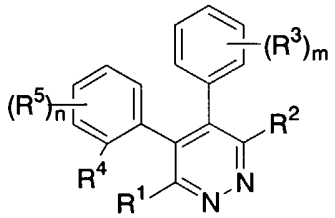
プラスチックポットに砂壌土を詰め、ダイコン（品種：早生４０日）を播種し、温室内で５日間生育させた。本発明化合物（ｉ）～（ｘｘｉｖ）の各々を製剤例６に準じて製剤とした後、水で５００ｐｐｍの濃度に希釈した。得られた希釈液の各々を、前記のダイコンに十分付着するように茎葉散布した。散布後、植物を風乾し、黒すす病菌（Alternaria brassicicola）の胞子を接種した。次いで、このダイコンを２３℃、多湿下に一晩放置し、さらに温室内で３日間放置した。その後、防除効果を調査した。その結果、本発明化合物（ｉ）～（ｘｘｉｖ）を処理したダイコンの病斑面積は、無処理のダイコンの病斑面積の１０％以下であった。

産業上の利用可能性

本発明化合物を用いることにより、植物病害を防除することができる。

請求の範囲

1. 式（1）



（1）

〔式中、

R^1 は塩素原子、臭素原子又はＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

R^2 はＣ１－Ｃ４アルキル基を表し、

R^3 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキルチオ基を表し、

mは０～５の整数を表し、mが２以上の整数である場合、各々のR^3 は同一又は相異なる。

R^4 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

R^5 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

ｎは０～４の整数を表し、ｎが２以上の整数を表す場合、各々のR^5 は同一又は相異なる。〕

で示されるピリダジン化合物。

2. 式（1）において、mが１又は２であり、かつｎが０、１又は２である請求項１記載のピリダジン化合物。

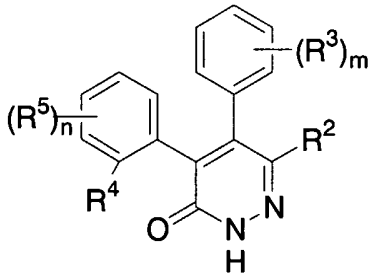
3. 式（1）において、R^1 が塩素原子又は臭素原子であり、R^2 がメチル基であり、かつR^4 がハロゲン原子である請求項１又は２記載のピリダジン化合物。

4. 請求項１記載のピリダジン化合物を有効成分として含有する殺菌剤(fungicidal composition)。

5. 請求項１記載のピリダジン化合物の有効量を植物又は植物を栽培する土壌に施用する工程を有する植物病害の防除方法。

6. 殺菌剤の有効成分としての請求項１記載のピリダジン化合物の使用(use)。

7. 式（２）



(2)

〔式中、

R^2 はＣ１－Ｃ４アルキル基を表し、

R^3 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキルチオ基を表し、

mは０～５の整数を表し、mが２以上の整数である場合、各々のR^3 は同一又は相異なる。

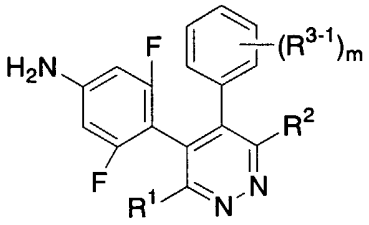
R^4 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

R^5 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

ｎは０～４の整数を表し、ｎが２以上の整数を表す場合、各々のR^5 は同一又は相異なる。〕

で示される化合物。

8. 式（1－3）



(1-3)

〔式中、

R^1 は塩素原子、臭素原子又はＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

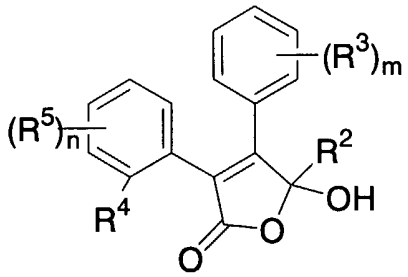
R^2 はＣ１－Ｃ４アルキル基を表し、

R^{3-1} はハロゲン原子、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキルチオ基を表し、

mは０～５の整数を表し、mが２以上の整数である場合、各々のR^{3-1} は同一又は相異なる。〕

で示される化合物。

9. 式（3）



(3)

〔式中、

R^2 はＣ１－Ｃ４アルキル基を表し、

R^3 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキルチオ基を表し、

mは０～５の整数を表し、mが２以上の整数である場合、各々のR^3 は同一又は相異なる。

R^4 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

R^5 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルキル基又は少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよいＣ１－Ｃ４アルコキシ基を表し、

ｎは０～４の整数を表し、ｎが２以上の整数を表す場合、各々のR^5 は同一又は相異なる。〕

で示される化合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/010204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C07D237/12, A01N43/58, C07D237/14, 307/60

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C07D237/12, A01N43/58, C07D237/14, 307/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATTABIRAMAN, V.R. et al., Synthesis of 3,4-Diarylsubstituted Maleic Anhydride/ Maleimide via Unusual Oxidative Cyclization of Phenacyl Ester/Amide, Synlett, 2002, No.6, pages 947 to 951	9
X	KRAPF, H. et al., Thermische Umwandlung der labilen 1: 1-Addukteaus Diphenylcyclopropenon bzw. Diphenylcyclopropenthion und Ketenacetalen, CHEMISCHE BERICHTE, 1976, Vol.109, No.2, pages 576 to 596	9
A	JP 56-113767 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 07 September, 1981 (07.09.81), Full text (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 June, 2005 (20.06.05)	05 July, 2005 (05.07.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/010204

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55-111472 A (Mitsui Toatsu Kabushiki Kaisha), 28 August, 1980 (28.08.80), Full text (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号 PCT／JP2005／010204

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.[7] C07D237/12, A01N43/58, C07D237/14, 307/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.[7] C07D237/12, A01N43/58, C07D237/14, 307/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922－1996年
日本国公開実用新案公報	1971－2005年
日本国実用新案登録公報	1996－2005年
日本国登録実用新案公報	1994－2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	PATTABIRAMAN, V. R. et al., Synthesis of 3,4-Diarylsubstituted Maleic Anhydride/Maleimide via Unusual Oxidative Cyclization of Phenacyl Ester/Amide, Synlett, 2002, No.6, pages 947-951	9
X	KRAPF, H. et al., Thermische Umwandlung der labilen 1：1-Addukte aus Diphenylcyclopropenon bzw. Diphenylcyclopropenthion und Ketenacetalen, CHEMISCHE BERICHTE, 1976, Vol.109. No.2, pages 576-596	9

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 20. 06. 2005	国際調査報告の発送日 05. 7. 2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 伊藤 幸司 4C 9450 電話番号 03－3581－1101 内線 3452

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 56-113767 A（三井東圧化学株式会社）1981.09.07，全文（ファミリーなし）	1-9
A	JP 55-111472 A（三井東圧株式会社）1980.08.28，全文（ファミリーなし）	1-9