

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成29年12月28日 (2017.12.28)

【公表番号】特表2016-539092(P2016-539092A)

【公表日】平成28年12月15日 (2016.12.15)

【年通号数】公開・登録公報2016-068

【出願番号】特願2016-523965(P2016-523965)

【国際特許分類】

C 0 7 D 213/77 (2006.01)

C 0 7 D 401/04 (2006.01)

A 0 1 N 43/56 (2006.01)

A 0 1 P 7/00 (2006.01)

A 0 1 N 25/02 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 D 213/77

C 0 7 D 401/04

A 0 1 N 43/56 D

A 0 1 P 7/00

A 0 1 N 25/02

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成29年11月17日 (2017.11.17)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

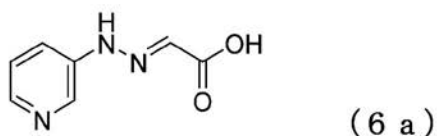
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3 - ヒドラジノピリジンジヒドロクロリドをグリオキシル酸と反応させて (E) - 2 - (2 - (ピリジン - 3 - イル) ヒドラゾノ) 酢酸 (6 a)

【化 1】

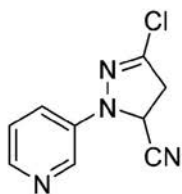


を与えることを含んでなる方法。

【請求項 2】

塩基の存在下で (E) - 2 - (2 - (ピリジン - 3 - イル) ヒドラゾノ) 酢酸 (6 a) をアクリロニトリル及び塩素の源と反応させて 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4 , 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボニトリル (6 b)

【化 2】



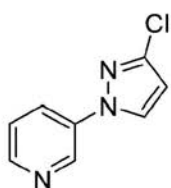
(6 b)

を与えることを含んでなる方法。

【請求項 3】

塩基の存在下で 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4 , 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボニトリル (6 b) を脱ヒドロシアン化して 3 - (3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5 b)

【化 3】



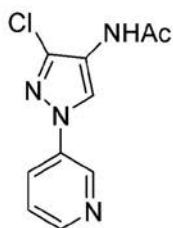
(5 b)

を与えることを含んでなる方法。

【請求項 4】

塩基の存在下で無水酢酸を用いて 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 4 - アミン (5 d) をアシル化し、N - (3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 4 - イル) アセトアミド (1 c)

【化 4】



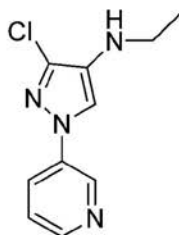
(1 c)

を与えることを含んでなる方法。

【請求項 5】

3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 4 - アミン (5 d) をアセトアルデヒドと縮合させ、還元して 3 - クロロ - N - エチル - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 4 - アミン (1 d)

【化 5】



(1 d)

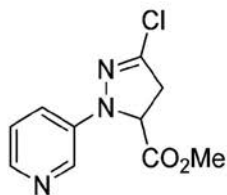
を与えることを含んでなる方法。

【請求項 6】

塩素源、無機塩基及び化学量論的な量より少量の水の存在下で (E) - 2 - (2 - (ピリ

ジン - 3 - イル) ヒドラゾノ) 酢酸 (6 a) をアクリル酸メチルと反応させて 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4, 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸メチル (6 c)

【化 6】



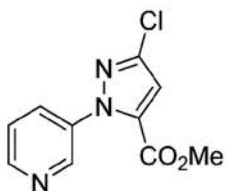
(6c)

を与えることを含んでなる方法。

【請求項 7】

硝酸二アンモニウムセリウム (I V) (CAN) を用いて 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4, 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸メチル (6 c) を酸化し、3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸メチル (6 d)

【化 7】



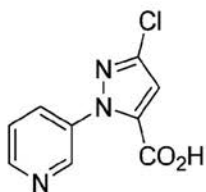
(6d)

を与えることを含んでなる方法。

【請求項 8】

3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸メチル (6 d) をけん化して 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸 (6 e)

【化 8】



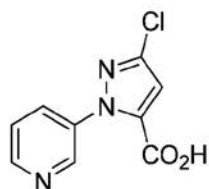
(6e)

を与えることを含んでなる方法。

【請求項 9】

3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸メチル (6 d) を加水分解して 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸 (6 e)

【化 9】



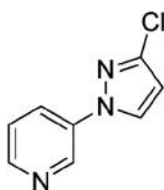
(6e)

を与えることを含んでなる方法。

【請求項 10】

酸化銅 (II) の存在下で 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸 (6 e) を脱カルボキシル化し、3 - (3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5 b)

【化 10】



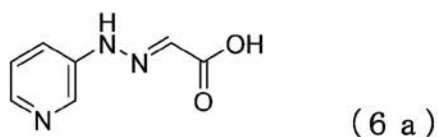
(5b)

を与えることを含んでなる方法。

【請求項 11】

(a) 3 - ヒドラジノピリジンジヒドロクロリドをグリオキシル酸と反応させて (E) - 2 - (2 - (ピリジン - 3 - イル) ヒドラゾノ) 酢酸 (6 a)

【化 11】

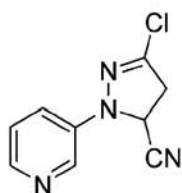


(6 a)

を与え；

(b) 塩基の存在下で (E) - 2 - (2 - (ピリジン - 3 - イル) ヒドラゾノ) 酢酸 (6 a) をアクリロニトリル及び塩素の源と反応させて 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4, 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボニトリル (6 b)

【化 12】

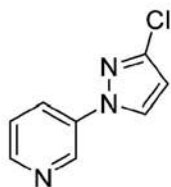


(6 b)

を与え；

(c) 塩基の存在下で 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4, 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボニトリル (6 b) を脱ヒドロシアン化して 3 - (3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5 b)

【化 1 3】

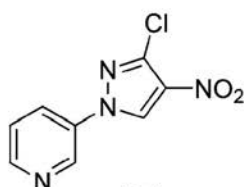


(5 b)

を与え；

(d) 硝酸 (HNO_3) を用いて 3 - (3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5 b) をニトロ化して 3 - (3 - クロロ - 4 - ニトロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5 c)

【化 1 4】

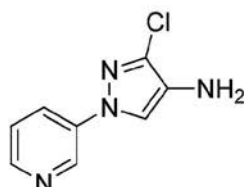


(5c)

を与え；

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

【化 1 5】

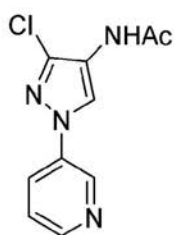


(5d)

を与え；

(f) 無機塩基の存在下で無水酢酸を用いて 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 4 - アミン (5 d) をアシル化し、N - (3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 4 - イル) アセトアミド (1 c)

【化 1 6】

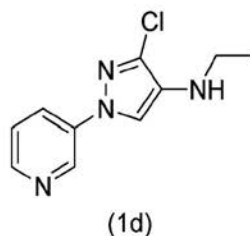


(1 c)

を与え；

(g) N - (3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 4 - イル) アセトアミド (1 c) を還元して 3 - クロロ - N - エチル - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - アミン (1 d)

【化 17】



を与え；そして

(h) 3 - クロロ - N - エチル - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - アミン (1d) を式 $X^1C(=O)C_1-C_4$ - アルキル - S - R^1

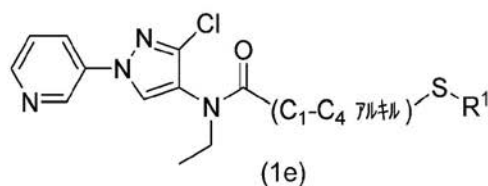
[式中、

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

X^1 は Cl、 $OC(=O)C_1-C_4$ アルキル 又は 活性化カルボン酸 から選ばれる]

の 活性化カルボニルチオエーテル と反応させて 有害生物防除性チオエーテル (1e)

【化 18】



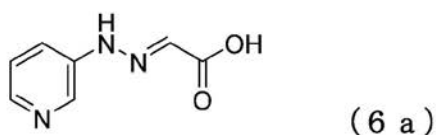
を与える

ことを含んでなる方法。

【請求項 12】

(a) 3 - ヒドラジノピリジンジヒドロクロリドをグリオキシル酸と反応させて (E) - 2 - (2 - (ピリジン - 3 - イル) ヒドラゾノ) 酢酸 (6a)

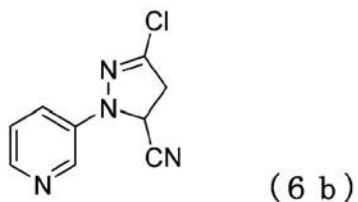
【化 19】



を与え；

(b) 塩基の存在下で (E) - 2 - (2 - (ピリジン - 3 - イル) ヒドラゾノ) 酢酸 (6a) をアクリロニトリル及び塩素の源と反応させて 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4, 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボニトリル (6b)

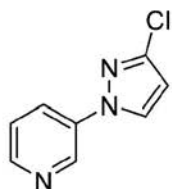
【化 20】



を与え；

(c) 塩基の存在下で 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4, 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボニトリル (6b) を脱ヒドロシアン化して 3 - (3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5b)

【化 2 1】

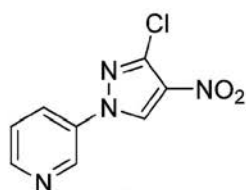


(5b)

を与え；

(d) 硝酸 (HNO_3) を用いて 3 - (3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5b) をニトロ化して 3 - (3 - クロロ - 4 - ニトロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5c)

【化 2 2】

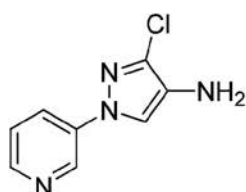


(5c)

を与え；

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

【化 2 3】

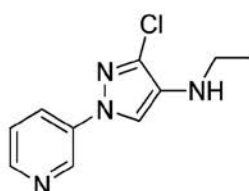


(5d)

を与え；

(f) 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 4 - アミン (5d) をアセトアルデヒドと縮合させ、還元して 3 - クロロ - N - エチル - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 4 - アミン (1d)

【化 2 4】



(1d)

を与え；そして

(g) 3 - クロロ - N - エチル - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - アミン (1d) を式 $\text{X}^1\text{C}(=\text{O})\text{C}_1 - \text{C}_4$ - アルキル - S - R^1

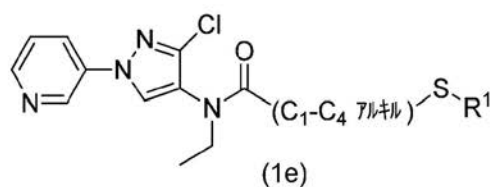
[式中、

R^1 は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ - ハロアルキル及び $\text{C}_1 - \text{C}_4$ - アルキル - $\text{C}_3 - \text{C}_6$ - ハロシクロアルキルより成る群から選ばれ、そして

X^1 は Cl、 $\text{OC}(=\text{O})\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル又は活性化カルボン酸から選ばれる]

の活性化カルボニルチオエーテルと反応させて有害生物防除性チオエーテル (1 e)

【化 2 5】



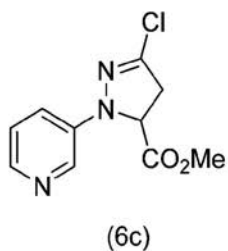
を与える

ことを含んでなる方法。

【請求項 1 3】

(a) 塩素源、塩基及び化学量論的な量より少量の水の存在下で (E) - 2 - (2 - (ピリジン - 3 - イル) ヒドラゾノ) 酢酸 (6 a) をアクリル酸メチルと反応させて 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4 , 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸メチル (6 c)

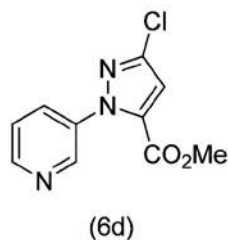
【化 2 6】



を与え、

(b) 硝酸二アンモニウムセリウム (I V) (C A N) を用いて 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4 , 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸メチル (6 c) を酸化し、3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸メチル (6 d)

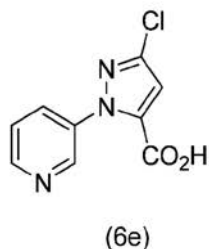
【化 2 7】



を与え、

(c) 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸メチル (6 d) を加水分解して 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸 (6 e)

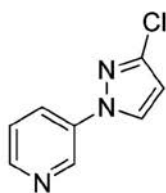
【化 2 8】



を与え；そして

(d) 酸化銅 (II) の存在下で 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸 (6 e) を脱カルボキシル化し、3 - (3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5 b)

【化 2 9】



(5b)

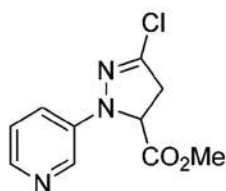
を与える

ことを含んでなる方法により 3 - (3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5 b) を製造し、

ここで、

(a) 塩素源、無機塩基及び化学量論的な量より少量の水の存在下で (E) - 2 - (2 - (ピリジン - 3 - イル) ヒドラゾノ) 酢酸 (6 a) をアクリル酸メチルと反応させて 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4, 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸メチル (6 c)

【化 3 0】

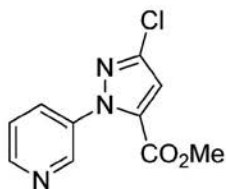


(6c)

を与え、

(b) 硝酸二アンモニウムセリウム (IV) (CAN) を用いて 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4, 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸メチル (6 c) を酸化し、3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸メチル (6 d)

【化 3 1】

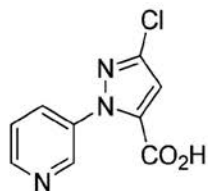


(6d)

を与え；

(c) 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸メチル (6 d) をけん化して 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸 (6 e)

【化 3 2】

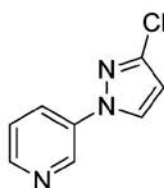


(6e)

を与え；そして

(d) 酸化銅 (II) の存在下で 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸 (6 e) を脱カルボキシル化し、3 - (3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5 b)

【化 3 3】



(5b)

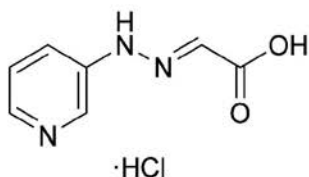
を与える

ことを含んでなる方法により 3 - (3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5 b) を製造する、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

(E) - 2 - (2 - (ピリジン - 3 - イル) ヒドラゾノ) 酢酸ヒドロクロリド (6 a)、

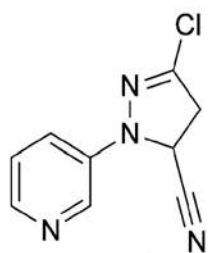
【化 3 4】



(6a)

3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4 , 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボニトリル (6 b)、

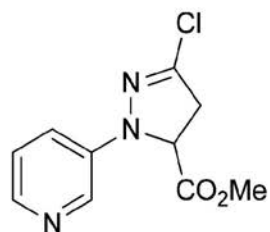
【化 3 5】



(6b)

3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4 , 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸メチル (6 c)、

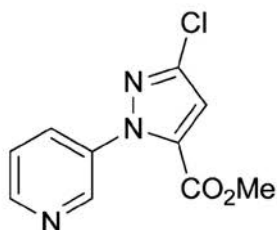
【化 3 6】



(6c)

3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸メチル (6 d) 、

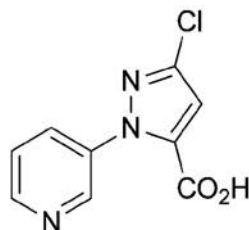
【化 3 7】



(6d)

3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸 (6 e) 、

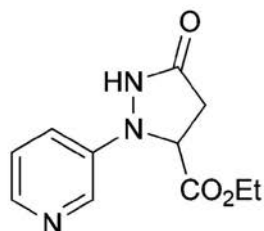
【化 3 8】



(6e)

5 - オキソ - 2 - (ピリジン - 3 - イル) ピラゾリジン - 3 - カルボン酸エチル (化合物 1 8 . 6) 、

【化 5 4】

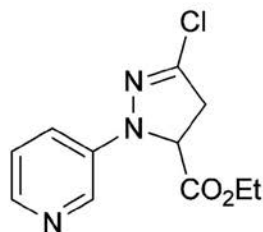


(化合物 18.6)

または

3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4 , 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸エチル (化合物 1 9 . 6)

【化 5 5】



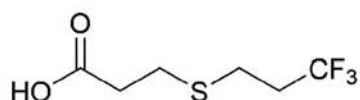
(化合物 19.6)

から選択される化合物。

【請求項 1 5】

R^1 が $CH_2CH_2CF_3$ であり、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン開始剤及び長波長UV光の存在下での不活性有機溶媒中における3 - メルカプトプロピオン酸及びそのエステルと3, 3, 3 - トリフルオロプロペンの光化学的フリーラジカルカップリングにより製造される

【化 3 9】

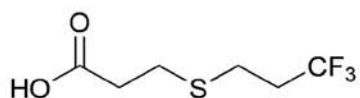


から適した活性化カルボン酸、カルボン酸無水物又はカルボン酸の酸クロリドを製造する

または、

R^1 が $CH_2CH_2CF_3$ であり、2, 2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチル)バレロニトリル(V - 70)開始剤の存在下における不活性有機溶媒中での約 - 50 ~ 約 40 の温度における3 - メルカプトプロピオン酸と3, 3, 3 - トリフルオロプロペンの低温フリーラジカル開始カップリングにより製造される

【化 4 0】

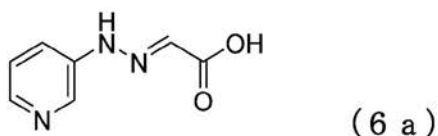


から適した活性化カルボン酸、カルボン酸無水物又はカルボン酸の酸クロリドを製造する、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 6】

(a) 3 - ヒドラジノピリジンジヒドロクロリドをグリオキシル酸と反応させて(E) - 2 - (2 - (ピリジン - 3 - イル)ヒドラゾノ)酢酸(6 a)

【化 4 1】

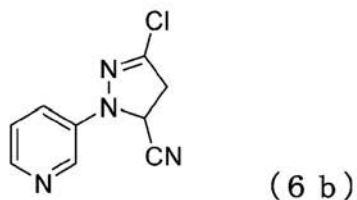


(6 a)

を与え；

(b) 塩基の存在下で(E) - 2 - (2 - (ピリジン - 3 - イル)ヒドラゾノ)酢酸(6 a)をアクリロニトリル及び塩素の源と反応させて3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4, 5 - ジヒドロ - 1H - ピラゾール - 5 - カルボニトリル(6 b)

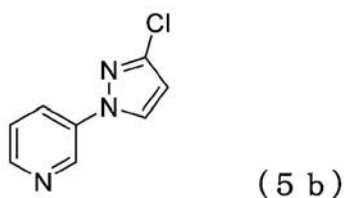
【化 4 2】



を与え；

(c) 塩基の存在下で 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 4 , 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボニトリル (6 b) を脱ヒドロシアン化して 3 - (3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5 b)

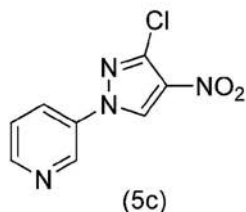
【化 4 3】



を与え；

(d) 硝酸 (HNO₃) を用いて 3 - (3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5 b) をニトロ化して 3 - (3 - クロロ - 4 - ニトロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5 c)

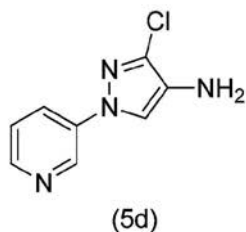
【化 4 4】



を与え；

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

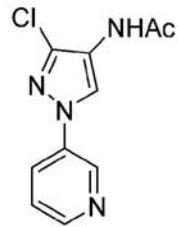
【化 4 5】



を与え；

(f) 無機塩基の存在下で無水酢酸を用いて 3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 4 - アミン (5 d) をアシル化し、N - (3 - クロロ - 1 - (ピリジン - 3 - イル) - 1 H - ピラゾール - 4 - イル) アセトアミド (1 c)

【化 4 6】

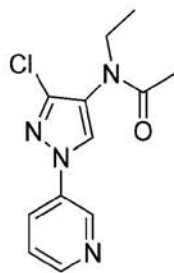


(1 c)

を与え；

(g) 塩基の存在下で臭化エチルを用い、N-(3-クロロ-1-(ピリジン-3-イル)-1H-ピラゾール-4-イル)アセトアミド(1c)をアルキル化して、N-(3-クロロ-1-(ピリジン-3-イル)-1H-ピラゾール-4-イル)-N-エチルアセトアミド(1c')

【化 4 7】

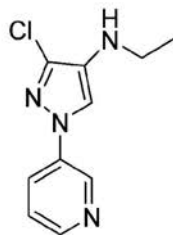


(1 c')

を与え；そして

(h) 約70 ~ 約90 の温度で(1c')を水中の塩酸と反応させることを含んでなる方法により、3-クロロ-N-エチル-1-(ピリジン-3-イル)-1H-ピラゾール-アミン(1d)

【化 4 8】



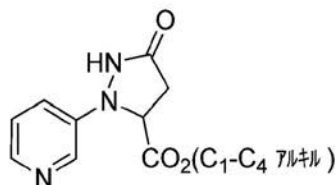
(1 d)

を製造する、請求項11又は12に記載の方法。

【請求項 1 7】

a) 約25 ~ 約100 の温度でアルカリ金属C₁-C₄アルコキシドの存在下に、C₁-C₄脂肪族アルコール中で3-ヒドラジノピリジン・ジヒドロクロリドをジ-C₁-C₄アルキルマレエートで処理してピラゾリジンカルボキシレート

【化 4 9】

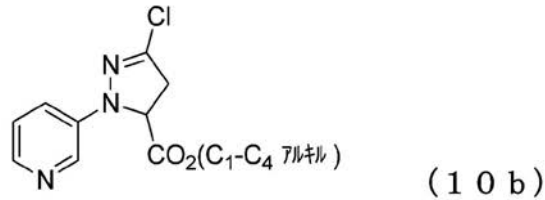


(10 a)

を与え；

b) 不活性有機溶媒中で約25 ~ 約100 の温度でピラゾリジンカルボキシレートを塩素化剤で処理して塩素化ジヒドロピラゾールカルボキシレート

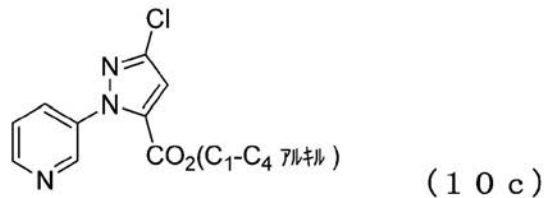
【化 5 0】



を与え；

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

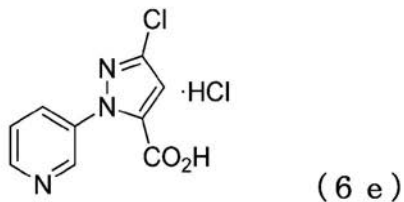
【化 5 1】



を与え；

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

【化 5 2】

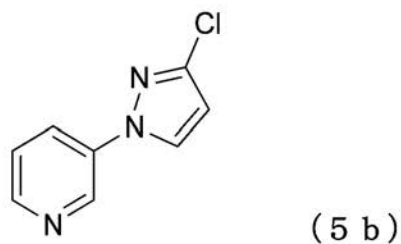


を与え；そして

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

ことを含んでなる方法により、3 - (3 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) ピリジン (5b)

【化 5 3】



を製造する、請求項 11 又は 12 に記載の方法。