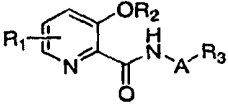
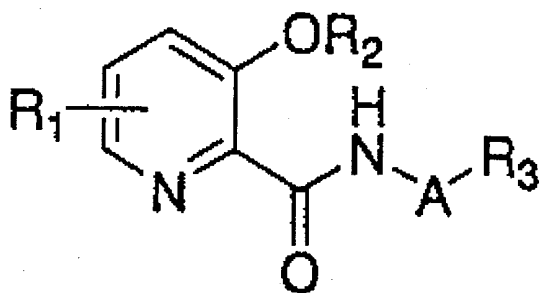




<p>(51) 国際特許分類7 C07D 213/81, 405/12, 413/12, 417/12, A01N 43/40, 43/84, 43/24, 43/32, 43/60, 43/78, 43/80</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/26191</p> <p>(43) 国際公開日 2000年5月11日(11.05.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06142</p> <p>(22) 国際出願日 1999年11月4日(04.11.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/313688 1998年11月4日(04.11.98)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 明治製菓株式会社 (MEIJI SEIKA KAISHA, LTD.)(JP/JP) 〒104-8002 東京都中央区京橋二丁目4番16号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 今村圭一(IMAMURA, Keiichi)(JP/JP) 〒104-8002 東京都中央区京橋二丁目4番16号 明治製菓株式会社内 Tokyo, (JP) 三友宏一(MITOMO, Kouichi)(JP/JP) 阪中 治(SAKANAKA, Osamu)(JP/JP) 〒250-0852 神奈川県小田原市栢山788 明治製菓株式会社 薬品技術研究所内 Kanagawa, (JP) 山田奈都子(YAMADA, Natsuko)(JP/JP) 山本一美(YAMAMOTO, Kazumi)(JP/JP) 寺岡 豪(TERAOKA, Takeshi)(JP/JP)</p>	<p>栗原 寛(KURIHARA, Hiroshi)(JP/JP) 〒222-8567 神奈川県横浜市港北区師岡町760 明治製菓株式会社 薬品総合研究所内 Kanagawa, (JP) 谷口 誠(TANIGUCHI, Makoto)(JP/JP) 〒596-0827 大阪府岸和田市上松町1201-3 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: PICOLINAMIDE DERIVATIVES AND PEST CONTROLLERS CONTAINING THE SAME AS THE ACTIVE INGREDIENT</p> <p>(54)発明の名称 ピコリン酸アミド誘導体、それを有効成分として含有する有害生物防除剤</p> <div style="text-align: center;">  <p>(1)</p> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>Novel compounds of general formula (1), pest controllers containing the same; and a process for the preparation of the compounds, wherein A is a free valency or optionally substituted alkylene; R₁ is one or more groups which may be the same or different from each other and are selected from among hydrogen, alkoxy and haloalkoxy; R₂ is hydrogen, (substituted) benzyl, (substituted) alkyl or (substituted) alkanoyl; and R₃ is hydrogen, (substituted) cycloalkyl, (substituted) cycloalkenyl, (substituted) aryl, or a (substituted) heterocyclic group, with the proviso that the cases wherein R₁ is hydrogen, A is a free valency or methylene, and R₃ is phenyl or cyclohexyl or those wherein A is alkylene and R₃ is hydrogen are excepted.</p>		

(57)要約

新規化合物 (1)、それを用いた有害生物防除剤、およびその化合物の製造方法。



(1)

[式中、

Aは結合手または置換されていてもよいアルキレン鎖を表し、

R1は水素原子、アルコキシ基、またはハロアルコキシ基からなる群から選択される同一または相異なる一または二以上の基を表し、

R2は水素原子、(置換)ベンジル基、(置換)アルキル基、または(置換)アルカノイル基を表し、

R3は水素原子、(置換)シクロアルキル基、(置換)シクロアルケニル基、(置換)アリール基、または(置換)複素環式基を表す(但し、R1が水素原子であり、Aが結合手もしくはメチレン鎖であってR3がフェニル基もしくはシクロヘキシル基の場合、またはAがアルキレン鎖であってR3が水素原子の場合、を除く)]

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	NE ニジェール	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NL オランダ	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NO ノルウェー	YU ニュー・ジーランド
CU キューバ	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	PL ポーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KR 韓国		

明 細 書

ピコリン酸アミド誘導体、それを有効成分として含有する有害生物防除剤

[発明の背景]

発明の分野

本発明は、有用な新規ピコリン酸アミド誘導体、それを有効成分とする有害生物防除剤、およびその用途に関する。さらに、ピコリン酸アミド誘導体の必須な合成中間体であるピコリン酸誘導体およびその製造方法に関するものである。

背景技術

ある種のピコリン酸アミド誘導体は、特開平7-242635号に開示されているが、有害生物防除剤としての用途は開示されていない。また、既存の様々な植物病原菌防除剤に対する耐性菌の出現により、新しい植物病原菌防除剤の必要性はますます要求されている。

[発明の概要]

本発明者は、新規なピコリン酸アミド誘導体が、有害生物に対して強い活性を有し、かつ、防除の対象である植物に対して安全性に優れたものであるとの知見を得た。本発明はかかる知見によるものである。

よって、本発明は、有害生物の防除に有用な新規なピコリン酸アミド誘導体、およびそれを有効成分として用いた有害生物防除剤の提供を目的としている。

そして、本発明によるピコリン酸アミド誘導体は下記の式(1)で表されるものである。



(1)

[上記式中、

Aは結合手または置換されていてもよいアルキレン鎖を表し、

R₁は水素原子、アルコキシ基、またはハロアルコキシ基からなる群から選択される同一または相異なる一または二以上の基を表し、

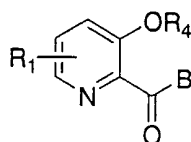
R₂は水素原子、ベンジル基、アルキル基、またはアルカノイル基（ここで、

水素原子以外の基は置換されていてもよい) を表し、

R_3 は水素原子、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、または複素環式基 (ここで、水素原子以外の基は置換されていてもよい) を表す

(但し、 R_1 が水素原子であり、A が結合手もしくはメチレン鎖であって R_3 がフェニル基もしくはシクロヘキシル基の場合、または A がアルキレン鎖であって R_3 が水素原子の場合、を除く)]

本発明の別の態様によれば、上記の式 (1) で表した誘導体の中間体として、下記の式 (2) で表されるピコリン酸誘導体またはその塩を提供することができる。



(2)

[上記式中、

B は水酸基、ハロゲン原子、またはアルコキシ基を表し、

R_1 は炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基または炭素数 1 ~ 4 のハロアルコキシ基から選択される同一または相異なる一または二以上の基を表し、

R_4 は水素原子、ベンジル基、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基または炭素数 1 ~ 4 のアルカノイル基 (ここで、水素原子以外の基は置換されていてもよい) を表す (但し、 R_1 が 4-メトキシ基で R_4 が水素またはベンジル基の場合を除く)]

[発明の具体的な説明]

式 (1) のピコリン酸アミド誘導体

式 (1) において、A は結合手または置換されていてもよいアルキレン鎖を表す。 R_1 は水素原子、アルコキシ基、またはハロアルコキシ基からなる群から選択される同一または相異なる一または二以上の基を表す。 R_2 は水素原子、ベンジル基、アルキル基、またはアルカノイル基 (ここで、水素原子以外の基は置換されていてもよい) を表す。そして、 R_3 は水素原子、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、または複素環式基 (ここで、水素原子以外の基は置換されていてもよい) を表す。

但し、 R_1 が水素原子であり、A が結合手もしくはメチレン鎖であって R_3 が

フェニル基もしくはシクロヘキシル基の場合、またはAがアルキレン鎖であってR₃が水素原子の場合における式(1)で表されるピコリン酸アミド誘導体またはその塩は本発明の範囲から除かれる。

A

Aで表す置換されていてもよいアルキレン鎖は、好ましくは炭素数1~12のアルキレン鎖であり、その好ましい具体例としてはメチレン鎖、1, 1-もしくは1, 2-エチレン鎖、1, 1-, 1, 2-, 1, 3-, もしくは2, 2-プロピレン鎖、2-メチル-1, 3-プロピレン鎖、1, 1-, 1, 2-, 1, 3-, 1, 4-, 2, 2-, 2, 3-, もしくは2, 4-はブチレン鎖、3, 3-ジメチル-1, 4-ブチレン鎖、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 4-ブチレン鎖、ヘキサメチレン鎖、ヘプタメチレン鎖、オクタメチレン鎖、ノナメチレン鎖、デカメチレン鎖、ウンデカメチレン鎖、ドデカメチレン鎖、1, 5-ペンチル鎖、または2, 5-ジクロロ-1, 5-ペンチル鎖が挙げられる。

Aのより好ましいものとしては、結合手、メチレン鎖、1, 1-または1, 2-エチレン鎖、1, 2-プロピレン鎖、1, 3-プロピレン鎖、2, 2-プロピレン鎖、1, 4-ブチレン鎖、2, 4-ブチレン鎖、3, 3-ジメチル-1, 4-ブチレン鎖、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 4-ブチレン鎖、ヘキサメチレン鎖、ヘプタメチレン鎖、オクタメチレン鎖、1, 5-ペンチル鎖、または2, 5-ジクロロ-1, 5-ペンチル鎖が挙げられる。

R₁

R₁で表すアルコキシ基またはハロアルコキシ基は、好ましくは炭素数1~4のアルコキシ基またはハロアルコキシ基であり、その好ましい具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、1-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、1-ブチルオキシ基、2-ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基、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、ジフルオロクロロメトキシ基、またはトリフルオロエトキシ基が挙げられる。

R₁のより好ましいものとしては、水素原子、4-メトキシ基、6-メトキシ基、4, 5-ジメトキシ基、または4, 6-ジメトキシ基が挙げられる。

R₂

R_2 で表す置換されたベンジル基は、好ましくはp-ニトロベンジル基、またはp-メトキシベンジル基が挙げられる。

R_2 で表すアルキル基は、好ましくは置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基であり、その好ましい具体例としては、メトキシメチル基またはメトキシエトキシメチル基が挙げられる。

R_2 で表すアルカノイル基は、好ましくは炭素数1~4アルカノイル基であり、その好ましい具体例としては、イソブチリル基、アセチル基、プロピオニル基、またはピバロイル基が挙げられる。

R_2 のより好ましいものとしては、水素原子、ベンジル基、アセチル基、またはプロピオニル基が挙げられる。

R_3

R_3 が表すシクロアルキル基またはシクロアルケニル基は、好ましくは炭素数3~12のシクロアルキル基または炭素数3~12のシクロアルケニル基であり、その好ましい具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロヘキセニル基、テトラヒドロナフチル基、デカヒドロナフチル基、シクロドデカトリエニル基、インダニル基、ノルボルニル基、またはアダマンチル基である。

R_3 が表すシクロアルキル基またはシクロアルケニル基が置換基で置かれている場合、その置換基は、

ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、フェニル基（ここで、フェニル基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルカノイルアミノ基、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~4のハロアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、または炭素数1~4のハロアルコキシ基からなる群から選択される一または二以上の置換基で置換されていてもよい）、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~4のハロアルキル基、または炭素数1~4のハロアルコキシ基からなる群から選択される一または二以上の基が挙げられる。

R_3 が表すシクロアルキル基またはシクロアルケニル基の置換基として好まし

い具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、カルボキシル基、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、メトキシカルボニル基、またはエトキシカルボニル基が挙げられる。

R_3 が表すアリール基または複素環式基は、好ましくは単環もしくは多環式3~12員環アリール基、または3~12員環複素環式基フェニル基であり、その好ましい具体例としては、フェニル基、ナフチル基、フリル基、ベンゾフラニル基、ピローリル基、インドリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、ピリジル基、キノリニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、オキシラニル基、テトラヒドロフリル基、ペルヒドロピラニル基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、ホモピペリジニル基、またはモルホリニル基が挙げられる。

R_3 が表すアリール基または複素環式基が置換基で置換されている場合、その置換基は、

ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、ホルミル基、カルボキシル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基；

アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、もしくはアルキルスルホニル基（ここで、これらの基は、直鎖もしくは分岐鎖状であって、炭素数1~6の基である）；

直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数2~6のアルケニル基もしくはアルケニルオキシ基；

ハロアルキル基、ハロアルコキシ基、ハロアルキルチオ基、ハロアルキルスルフィニル基、もしくはハロアルキルスルホニル基（ここで、これらの基は、直鎖もしくは分岐状であって炭素数1~6の基であり、かつ、それぞれ1~13個の同一または相異なるハロゲン原子を有するものである）；

直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数2~6のハロアルケニル基もしくはハロアルケ

ニルオキシ基（ここで、これらの基は、それぞれ1～11個の同一または相異なるハロゲン原子を有する）；

アシルアミノ基、N-アシル-N-アルキルアミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルオキシ基、ヒドロキシイミノアルキル基、またはアルコキシイミノアルキル基（ここで、これらの基は、それぞれ直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数1～6のアルキル基を有する）；

アルキレン基、ジオキシアルキレン基、またはポリオキサアルキレン基（ここで、これらの基は、それぞれ、ハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数1～4のアルキル基、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数1～5のハロアルキル基（ここで、このハロアルキル基は、1～11個の同一または相異なるハロゲン原子を有する）からなる群から選択される一または二以上の置換基で置換されていてもよく、かつ、その両端で環上の隣接する位置に置換して環を形成する鎖として存在するものである）；

炭素数3～6のシクロアルキル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールスルフィニル基、アリールスルホニル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールオキシアルキルオキシ基、アリールチオアルキルオキシ基、アリールオキシアルキルチオ基、アリールチオアルキルチオ基、アリールアルキルチオ基、アリールオキシアルキル基、アリールチオアルキル基、複素環基、複素環オキシ基、複素環チオ基、複素環アルキル基、複素環アルキルオキシ基または複素環アルキルチオ基（ここで、これらの基に存在するアルキル鎖は、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数1～5のアルキル鎖である）；からなる群から選択される一または二以上の基が挙げられる。

R₃が表すアリール基または複素環式基の置換基として好ましい具体例は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、ホルミル基、カルボキシル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、イソペンチル基、2-メチル-1-ブチル基、ネオペンチル基、メトキシ基、

エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、エチルスルフィニル基、エチルスルホニル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、ジフルオロクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ジフルオロメチルチオ基、ジフルオロクロロメチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、トリフルオロメチルスルフィニル基、トリフルオロメチルスルホニル基、アセチルアミノ基、ホルミルアミノ基、*N*-ホルミル-*N*-メチルアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、*n*-プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アセチル基、プロピオニル基、アセトキシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、メチルスルホニルオキシ基、エチルスルホニルオキシ基、ヒドロキシイミノメチル基、ヒドロキシイミノエチル基、メトキシイミノメチル基、エトキシイミノメチル基、メトキシイミノエチル基、エトキシイミノエチル基；

トリメチレン基、テトラメチレン基、メチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基、または1, 4, 7, 10, 13-ペンタオキサトリデカメチレン基（これらの基は、フッ素原子、塩素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、または*n*-もしくは*i*-プロピル基からなる群から選択される一または二以上の置換基で置換されていてもよく、かつ、その両端で環上の隣接する位置に置換して環を形成する鎖として存在するものである）；

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、フェノキシ基、フェニルアルキル基、フェニルチオ基、フェニルスルフィニル基、フェニルスルホニル基、フェニルカルボニル基、フェノキシアルキル基、フェノキシアルキルオキシ基、フェニルチオアルキルオキシ基、フェノキシアルキルチオ基、フェニルチオアルキルチオ基、フェニルチオアルキル基、フェニルアルキルオキシ基、フェニルアルキルチオ基、ピリジル基、ピリジルオキシ基、ピリジルチオ基、アニリノ基、モルホリニル基、ピペリジル基（ここで、これらの基に存在するアルキル鎖は炭素数1~4の直鎖または分岐アルキル鎖である）；からなる群から選択される一または二以上の基が挙げられる。

また、本発明の好ましい態様によれば、 R_3 が表すアリール基または複素環式基が置換されている場合の置換基が、上記した、

炭素数3～6のシクロアルキル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールスルフィニル基、アリールスルホニル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールオキシアルキルオキシ基、アリールチオアルキルオキシ基、アリールオキシアルキルチオ基、アリールチオアルキルチオ基、アリールアルキルチオ基、アリールオキシアルキル基、アリールチオアルキル基、複素環基、複素環オキシ基、複素環チオ基、複素環アルキル基、複素環アルキルオキシ基または複素環アルキルチオ基（ここで、これらの基に存在するアルキル鎖は、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数1～5のアルキル鎖である）の場合に、これらの置換基がさらなる置換基で置換されていることが好ましく、この場合、さらなる置換基は、

ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、ホルミル基、カルボキシル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基；

アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、もしくはアルキルスルホニル基（ここで、これらの基は、直鎖もしくは分岐鎖状であって、炭素数1～6の基である）；

直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルケニルオキシ基；

ハロアルキル基、ハロアルコキシ基、ハロアルキルチオ基、ハロアルキルスルフィニル基、もしくはハロアルキルスルホニル基（ここで、これらの基は、直鎖もしくは分岐状であって炭素数1～6の基であり、かつ、それぞれ1～13個の同一または相異なるハロゲン原子を有するものである）；

直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数2～6のハロアルケニル基もしくはハロアルケニルオキシ基（ここで、これらの基は、それぞれ1～11個の同一または相異なるハロゲン原子を有する）；

アシルアミノ基、N-アシル-N-アルキルアミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルオキシ基、ヒドロキシイミノアルキル

基、もしくはアルコキシミノアルキル基（ここで、これらの基は、それぞれ直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数 1～6 のアルキル鎖を有する）；

アルキレン基、ジオキシアルキレン基、ポリオキサアルキレン基（ここで、これらの基は、それぞれ、ハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数 1～4 のアルキル基、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数 1～5 のハロアルキル基（ここで、このハロアルキル基は、1～11 個の同一または相異なるハロゲン原子を有する）からなる群から選択される一または二以上の置換基で置換されていてもよく、かつ、その両端で環上の隣接する位置に置換して環を形成する鎖として存在するものである）；

炭素数 3～6 のシクロアルキル基、またはアリール基（ここで、これらの基は、それぞれ、ハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数 1～4 のアルキル基もしくはアルコキシ基、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数 1～5 のハロアルキル基（ここで、このハロアルキル基は、1～11 個の同一または相異なるハロゲン原子を有する）からなる群から選択される一または二以上の置換基で置換されていてもよい）；からなる群から選択される一または二以上の基である。

そして、さらなる置換基の好ましい具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ホルミル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、エチルスルフィニル基、エチルスルホニル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、ジフルオロクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ジフルオロメチルチオ基、ジフルオロクロロメチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、トリフルオロメチルスルフィニル基、トリフルオロメチルスルホニル基、アセチルアミノ基、ホルミルアミノ基、*N*-ホルミル-*N*-メチルアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、*n*-プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アセチル基、プロピオニル基、アセトキシル基、メトキシカル

ボニル基、エトキシカルボニル基、メチルスルホニルオキシ基、エチルスルホニルオキシ基、メトキシイミノメチル基、エトキシイミノメチル基、メトキシイミノエチル基、エトキシイミノエチル基；

トリメチレン基、テトラメチレン基、メチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基、または1, 4, 7, 10, 13-ペンタオキサトリデカメチレン基（これらの基は、フッ素原子、塩素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、またはn-もしくはi-プロピル基からなる群から選択される一または二以上の置換基で置換されていてもよく、かつ、その両端で環上の隣接する位置に置換して環を形成する鎖として存在するものである）；

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基（ここで、これらの基は、フッ素原子、塩素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、またはt-ブチル基からなる群から選択される一または二以上の置換基で置換されていてもよい）；からなる群から選択される一または二以上の基が挙げられる。

R₃のより好ましい基の具体例としては、水素原子、4-フェノキシフェニル基、4-(4'-t-ブチルフェノキシ)フェニル基、4-(3'-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル基、3-フェノキシフェニル基、2-フェノキシフェニル基、4-ベンジルフェニル基、4-(4'-メトキシフェノキシ)フェニル基、3-トリフルオロメチル-4-(4'-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル基、4-(4'-フェニルフェノキシ)フェニル基、

4-(4'-メチルフェノキシ)フェニル基、4-(4'-メチルフェノキシ)フェニル基、

4-(4'-メチルフェノキシ)-3-トリフルオロメチルフェニル基、3-クロロ-4-フェノキシフェニル基、4-フェノキシ-3-トリフルオロメチルフェニル基、3-メチル-4-フェノキシフェニル基、3-メトキシ-4-(4'-メチルフェノキシ)フェニル基、

4-(2', 4'-ジ-t-ブチルフェノキシ)フェニル基、4-(3', 5'-ジ-t-ブチルフェノキシ)フェニル基、3-クロロ-4-(4'-クロロフェ

ノキシ) フェニル基、3-メチル-4-(4'-メトキシフェノキシ) フェニル基、1-(1-ナフチル) エチル基、3-クロロ-4-(4'-メトキシフェノキシ) フェニル基、3-クロロ-4-(4'-メチルフェノキシ) フェニル基、3-メチル-4-(4'-メチルフェノキシ) フェニル基、4-(4'-トリフルオロメトキシフェノキシ) フェニル基、4-(3'-トリフルオロメトキシフェノキシ) フェニル基、

3-メチル-4-(4'-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル基、4-(4'-メチルフェノキシ)-2-トリフルオロメチルフェニル基、2, 4-ジ-4-(4'-メチルフェノキシ) フェニル基、4-ベンジルオキシフェニル基、3-ベンジルオキシフェニル基、シクロドデシル基、シクロオクチル基、1-アダマンチル基、1-アダマンタンメチル基、4-シクロヘキシルフェニル基、3, 4-エチレンジオキシフェニル基、4-(4'-ニトロフェノキシ) フェニル基、2, 6-ジメチル-4-フェノキシフェニル基、4-(4'-N-イソプロピルアミノフェノキシ) フェニル基、4-(4'-イソブチリルピペラジン-1'-イル) フェニル基、2-メチルシクロヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロブチル基、4-(2'-フェノキシエチルオキシ) フェニル基、4-(3'-フェノキシプロピルオキシ) フェニル基、4-(3'-フェニルプロピルオキシ) フェニル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-t-ブチルフェニル基、4-ネオペンチルフェニル基、2-フルオロ-4-メチルフェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジ-t-ブチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメトキシフェニル基、2-フェニルシクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-シクロヘキセニル基、4-フェネチルオキシフェニル基、3-クロロ-4-フェネチルオキシフェニル基、4-(4'-クロロフェネチルオキシ) フェニル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、3-メチル-4-(3'-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル基、4-t-ブチル-2-クロロフェニル基、4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル基、5-t-ブチルイソオキサゾール-3-イル基、4-t-ブチ

ルチアゾール-2-イル基、

4-フェニルチオフェニル基、2-メトキシ-4-フェノキシフェニル基、3-(3-ピリジル)フェニル基、4-フェニルアミノフェニル基、4-(4-モルホリニル)フェニル基、

1-ベンジルピペリジン-4-イル基、4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル基、4-ベンゾイルフェニル基、1-インダニル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフト-1-イル基、1-ホモピペリジニル基、2-ヒドロキシシクロヘキシル基、または4-ヒドロキシシクロヘキシル基からなる群から選択される基である。

本発明における式(1)で表される特に好ましいピコリン酸アミド誘導体は、式(1)において、

Aが結合手、メチレン鎖、1, 1-もしくは1, 2-エチレン鎖、1, 2-, 1, 3-, もしくは2, 2-プロピレン鎖、1, 4-ブチレン鎖、2, 4-ブチレン鎖、3, 3-ジメチル-1, 4-ブチレン鎖、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 4-ブチレン鎖、1, 5-ペンチル基、2, 5-ジクロロ-1, 5-ペンチル基、ヘキサメチレン鎖、ヘプタメチレン鎖、またはオクタメチレン鎖を表し、

R₁が4-メトキシ基、6-メトキシ基、4, 5-ジメトキシ基、または4, 6-ジメトキシ基を表し、

R₂が水素、ベンジル基、アセチル基、またはプロピオニル基を表し、

R₃が水素、4-フェノキシフェニル基、4-(4'-tert-ブチルフェノキシ)フェニル基、4-(3'-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル基、3-フェノキシフェニル基、2-フェノキシフェニル基、4-ベンジルフェニル基、4-(4'-メトキシフェノキシ)フェニル基、3-トリフルオロメチル-4-(4'-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル基、4-(4'-フェニルフェノキシ)フェニル基、

4-(4'-メチルフェノキシ)フェニル基、4-(4'-メチルフェノキシ)フェニル基、

4-(4'-メチルフェノキシ)-3-トリフルオロメチルフェニル基、3-クロロ-4-フェノキシフェニル基、4-フェノキシ-3-トリフルオロメチル

フェニル基、3-メチル-4-フェノキシフェニル基、3-メトキシ-4-(4'-メチルフェノキシ)フェニル基、

4-(2', 4'-ジ-tert-ブチルフェノキシ)フェニル基、4-(3', 5'-ジ-tert-ブチルフェノキシ)フェニル基、3-クロロ-4-(4'-クロロフェノキシ)フェニル基、3-メチル-4-(4'-メトキシフェノキシ)フェニル基、1-(1-ナフチル)エチル基、3-クロロ-4-(4'-メトキシフェノキシ)フェニル基、3-クロロ-4-(4'-メチルフェノキシ)フェニル基、3-メチル-4-(4'-メチルフェノキシ)フェニル基、4-(4'-トリフルオロメトキシフェノキシ)フェニル基、4-(3'-トリフルオロメトキシフェノキシ)フェニル基、

3-メチル-4-(4'-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル基、4-(4'-メチルフェノキシ)-2-トリフルオロメチルフェニル基、2, 4-ジ-4'-メチルフェノキシ)フェニル基、4-ベンジルオキシフェニル基、3-ベンジルオキシフェニル基、シクロドデシル基、シクロオクチル基、1-アダマンチル基、1-アダマンタンメチル基、4-シクロヘキシルフェニル基、3, 4-エチレンジオキシフェニル基、4-(4'-ニトロフェノキシ)フェニル基、2, 6-ジメチル-4-フェノキシフェニル基、4-(4'-N-イソプロピルアミノフェノキシ)フェニル基、4-(4'-イソブチリルピペラジン-1'-イル)フェニル基、2-メチルシクロヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロブチル基、4-(2'-フェノキシエチルオキシ)フェニル基、4-(3'-フェノキシプロピルオキシ)フェニル基、4-(3'-フェニルプロピルオキシ)フェニル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ネオペンチルフェニル基、2-フルオロ-4-メチルフェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメトキシフェニル基、2-フェニルシクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-シクロヘキセニル基、4-フェネチルオキシフェニル基、3-クロロ-4-フェネチルオキシフェニル基、4-(4'-クロロフェネチル

オキシ) フェニル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、3-メチル-4-(3'-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル基、4-*t*-ブチル-2-クロロフェニル基、4-*t*-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル基、5-*t*-ブチルイソオキサゾール-3-イル基、4-*t*-ブチルチアゾール-2-イル基、

4-フェニルチオフェニル基、2-メトキシ-4-フェノキシフェニル基、3-(3-ピリジル) フェニル基、4-フェニルアミノフェニル基、4-(4-モルホリニル) フェニル基、

1-ベンジルピペリジン-4-イル基、4-(4'-アミノフェノキシ) フェニル基、4-ベンゾイルフェニル基、1-インダニル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフト-1-イル基、1-ホモピペリジニル基、2-ヒドロキシシクロヘキシル基である。

これらのピコリン酸アミド誘導体は有害生物に対して特に活性が高く、また植物に対して安全性が高いものである。

本発明の別の態様によれば、式(1)の化合物は、塩として存在することができる。

その塩としては、例えば薬学的に許容可能な塩があげられる。それらの塩の具体例としては、例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、並びにアンモニアおよび適切な無毒性アミンとの塩、例えばC₁~C₆アルキルアミン(例えばトリエチルアミン)塩、C₁~C₆アルカノールアミン(例えばジエタノールアミンまたはトリエタノールアミン)塩、プロカイン塩、シクロヘキシルアミン(例えばジシクロヘキシルアミン)塩、ベンジルアミン(例えばN-メチルベンジルアミン、N-エチルベンジルアミン、N-ベンジル-β-フェネチルアミン、N, N-ジベンジリエチレンジアミンまたはジベンジルアミン)塩および複素環アミン(例えばモルホリン、N-エチルピリジン)塩、またはフッ化水素酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸のハロゲン化水素酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩、炭酸塩のような無機酸塩、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ヒドロキシ酢酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、シュウ酸、安息香酸、マンデル酸、酪酸、マレイン酸、プロピオン酸、蟻酸、リ

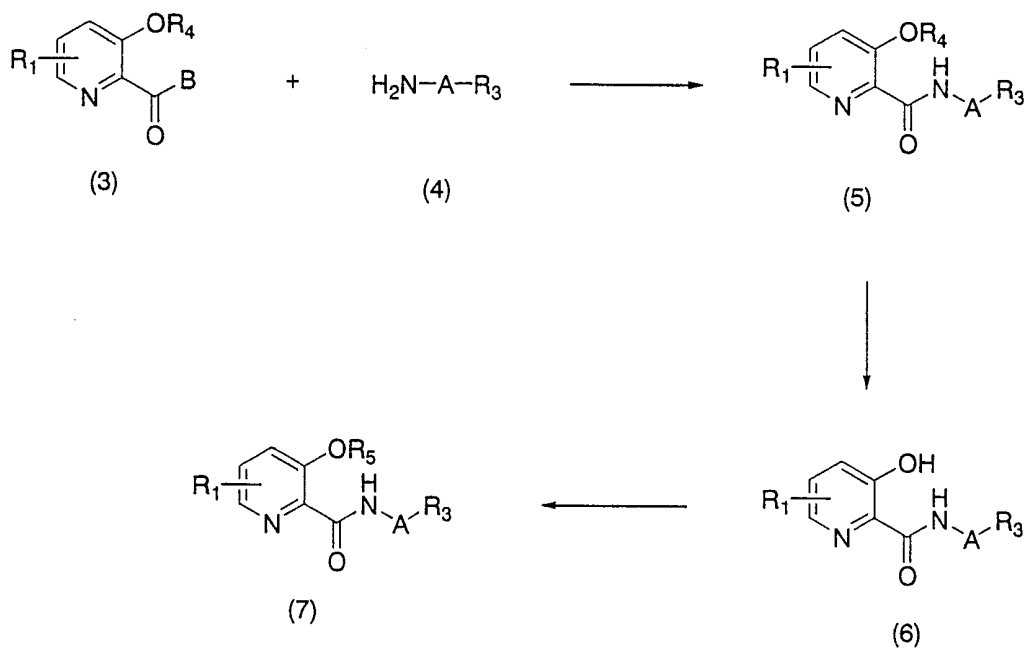
ンゴ酸のようなカルボン酸塩、アルギニン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸塩のようなアミノ酸塩、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸のような有機酸塩が挙げられる。

式(1)のピコリン酸アミド誘導体の製造

式(1)のピコリン酸アミド誘導体は、種々の出発物質を化学反応させることによって製造することができる。従って、本発明の別の態様によれば、式(1)のピコリン酸アミド誘導体およびその塩の方法が提供される。

以下に、本発明による式(1)のピコリン酸アミド誘導体の方法について詳しく説明するが、特にその方法によって本発明の範囲が限定されるものではない。式(1)で示される本発明の化合物は、例えば下記の工程図1に沿って製造することができるが、これに限定されるものではない。

工程図1



工程図1の各化合物におけるA、R₁、およびR₃は式(1)の式中で定義されたのと、またBおよびR₄は式(2)の式中で定義されたのと同義である。また、R₅はアセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基の低級アシル基を表す。式(5)、式(6)および式(7)で示される化合物は式(1)で表される本発明のピコリン酸アミド誘導体である。

この方法は、式（３）で示されるピコリン酸誘導体と式（４）で示されるアミン類を適切な縮合剤または酸結合剤の存在下、あるいはアミノリシスの反応条件下、不活性溶媒中において反応させて、その後 R_4 が水素以外である場合には必要に応じて R_4 の除去、次いで必要に応じてアシル化をおこなうことにより、式（５）、式（６）および式（７）で示されるピコリン酸アミド誘導体を製造することができることを示す。

式（３）において、 B が水酸基である場合に用いられる縮合剤としては、三塩化リン、三臭化リン、五塩化リン、オキシ塩化リン、塩化チオニルの酸ハロゲン原子化物生成剤、クロロギ酸エチル基、塩化メタンスルホニルの混合酸無水物または酸ハライド生成剤、 N, N' -ジシクロヘキシルカルボジイミド（ DCI ）、 1 -エチル- 3 -(3 -ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩（ $WSC I \cdot HCl$ ）のカルボジイミド類、あるいはその他の縮合剤、例えば N, N -カルボニルジイミダゾール、 2 -エトキシ- N -エトキシカルボニル- $1, 2$ -ジヒドロキノリン（ $EEDQ$ ）、トリフェニルホスフィン-四塩化炭素（錯体）が挙げられる。

また、 1 -ヒドロキシベンゾトリアゾール、 N -ヒドロキシ琥珀酸イミドとピコリン酸誘導体を N, N' -ジシクロヘキシルカルボジイミドにより縮合させることにより活性エステル体とし、アミン類と反応させてピコリン酸アミド誘導体を製造することもできる。

また、ピコリン酸誘導体、アミン類としてそれらの酸付加塩を使用する場合には、トリエチルアミン等の塩基を添加することにより、反応を円滑に進めることができる。

溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンの芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンのハロゲン原子化芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテルの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、 $1, 2$ -クロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素の脂肪族ハロゲン原子化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルのエーテル類、アセトン、 2 -ブタノン、メチルイソブチルケトンのケトン類、アセ

トニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルのニトリル類、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド (HMPA) のアミド類、ジメチルスルホキシドのスルホキシド類またはこれらの混合溶媒が挙げられる。

反応に供される試薬の量は、特に限定されないが、式 (3) で示されるピコリン酸誘導体 1 モルに対して、通常、式 (4) で示されるアミン類を 1.0 ~ 2.0 モル、好ましくは 1.0 ~ 1.3 モルの範囲で使用するのがよく、縮合剤については 1.0 ~ 5.0 モル、好ましくは 1.0 ~ 2.5 モルの範囲で使用するのがよい。反応温度は特に限定されないが、通常、-10℃から使用する溶媒の沸点温度以下の範囲内である。反応時間は、前記の濃度、温度によって変化するが、通常 5 ~ 10 時間反応させることによって製造することができる。

ピコリン酸誘導体、アミン類の酸付加塩を用いる場合に添加する塩基については、ピコリン酸誘導体酸付加塩 1 モルに対して 1.0 ~ 2.0 モル、好ましくは 1.0 ~ 1.3 モルの範囲で使用するのがよい。アミン類の酸付加塩を用いる場合には、アミン類酸付加塩 1 モルに対して 1.0 ~ 2.0 モル、好ましくは 1.0 ~ 1.3 モルの範囲で使用するのがよい。

式 (3) において、B がハロゲン原子である場合に使用される溶媒は、先に記述したものに準じて用いることができる。酸結合剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムのアルカリ金属水酸化物、あるいはアルカリ土類金属水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムのアルカリ金属の炭酸塩、炭酸アンモニウム、あるいは酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウムのアルカリ金属、あるいはアルカリ土類金属の酢酸塩、酢酸アンモニウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウムのアルカリ金属、あるいはアルカリ土類金属の水素化物、あるいはトリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、ピリジン、4-(ジメチルアミノ基)ピリジン、ジアザビスクロオクタン (DABCO)、ジアザビスクロノネン (DBN)、ジアザビスクロウンデセン (DBU) の第三級アミン類が挙げられる。

反応に供される試薬の量は、特に限定されないが、3-ヒドロキシピコリン酸誘導体の酸ハロゲン原子化物 1 モルに対して、通常、式 (4) で示されるアミン

類を1.0～2.0モル、好ましくは1.0～1.3モルの範囲で使用するのがよく、酸結合剤については1.0～5.0モル、好ましくは1.0～2.5モルの範囲で使用するのよい。反応温度は特に限定されないが、通常、 -10°C から使用する溶媒の沸点温度以下の範囲内である。反応時間は、前記の濃度、温度によって変化するが、通常1～5時間反応させることによって製造することができる。

式(3)において、Bがアルコキシ基である場合に使用される溶媒は、前に記述したものに準じて用いることができる。反応は、公知のアミノリシスの条件により行うことができる。

反応に供される試薬の量は、特に限定されないが、3-ヒドロキシピコリン酸誘導体のアルコキシ体1モルに対して、通常、式(4)で示されるアミン類を1.0～10.0モル、好ましくは1.0～3.0モルの範囲で使用するのよい。反応温度は特に限定されないが、通常、 -10°C から使用する溶媒の沸点温度以下の範囲内である。また、必要に応じて2～15 kbarに加圧して反応させることもできる。反応時間は、前記の濃度、温度によって変化するが、通常1～12時間反応させることによって製造することができる。

このようにして得られた式(5)で示されるピコリン酸アミド誘導体は、 R_4 が水素以外である場合には、必要に応じて公知の方法により容易に式(6)で示される3-ヒドロキシ体またはその酸付加塩に導くことができる。

その方法としては、 R_4 が置換されていてもよいベンジル基である場合には接触水素添加または酸加水分解が好適であり、 R_4 がメトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基である場合には、酸加水分解が好適である。また、このようにして得られた3-ヒドロキシ体を公知の方法によりアシル化することにより、容易に式(7)で示される3-アシルオキシ体を得ることができる。この際用いられる溶媒および酸結合剤は、工程図1で述べたものに準じて用いることができる。アシル化剤としては、無水酢酸、無水プロピオン酸の酸無水物、または塩化アセチル、臭化アセチル、塩化プロピオニル、塩化ピバロイルが挙げられる。

本発明の式(1)によるピコリン酸アミド誘導体化合物を含む反応混合物は、抽出、濃縮、濾過、クロマトグラフィー、再結晶の通常的手段により精製するこ

とができる。

式（１）のピコリン酸アミド誘導体の用途／有害生物防除組成物

本発明の一の態様では、前記の式（１）で表されるピコリン酸アミド誘導体が、有害生物に対して強力な活性を有し、かつ、予防駆除対象である農園芸植物や、それ以外の人畜に対して薬害を及ぼさない特質を有することに基礎を置くものである。

即ち、前記の式（１）で表されるピコリン酸アミド誘導体は、有害生物に対して強い活性を有し、特に農業生産上有害な生物、特に病原菌、害虫、雑草、害獣を防除する農園芸用防除剤の有効成分として有効なものである。

本発明による式（１）のピコリン酸アミド誘導体は、強い活性や各種植物病に優れた予防あるいは治療効果を有する。特に、式（１）のピコリン酸誘導体は、この誘導体に感受性を有する病原菌が原因である植物病原菌感染症治療用として用いることができる。

本発明による式（１）のピコリン酸アミド誘導体を有効成分として含んでなる植物病原菌防除剤は、種々の投与形態に合わせて、担体を用い、さらに必要に応じて適切な補助剤を配合して、適切な剤形とされて提供されることが好ましい。

例えば固体担体、液体担体、ガス状担体、餌と混合し、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、油剤、乳剤、水和剤、フロアブル剤、粒剤、粉剤、エアゾール、煙霧剤に製剤化して使用することができる。

製剤化の際に用いられる固体担体としては、たとえば粘土類（カオリンクレイ、珪藻土、合成含水酸化珪素、ベントナイト、フバサミクレー、酸性白土）、タルク類、セラミック、その他の無機鉱物（セライト、石英、硫黄、活性炭、炭酸カルシウム、水和シリカ）、化学肥料（硫安、磷安、硝安、尿素、塩安）の微粉末、あるいは粒状物が挙げられる。液体担体としては、例えば水、アルコール類（メタノール、エタノール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルナフタレン）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、シクロヘキサン、灯油、軽油）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル）、ニトリル類（アセトニトリル、イソブチロニトリル）、エーテル類（ジイソプロピルエーテル、ジオキサン）、酸アミド類（N、

N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド)、ハロゲン原子化炭化水素類(ジクロロメタン、トリクロロエタン、四塩化炭素)、ジメチルスルホキシド、大豆油、綿実油の植物油が挙げられる。ガス状担体、すなわち噴射剤としては、例えばブタンガス、LPG(液化石油ガス)、ジメチルエーテル、炭酸ガスが挙げられる。

製剤用補助剤としては、例えばカゼイン、ゼラチン、多糖類(でんぷん粉、アラビアガム、セルロース誘導体、アルギン酸)、リグニン誘導体、ベントナイト、糖類、合成水溶性高分子(ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸類)の固着剤や分散剤、例えば、PAP(酸性リン酸イソプロピル)、BHT(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、BHA(2-tert-ブチル-4-メトキシフェノールと3-tert-ブチル-4-メトキシフェノールの混合物)、植物油、鉱物油、界面活性剤、脂肪酸(ステアリン酸)、またはそのエステル・塩の安定剤が挙げられる。

界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル類、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルアリールエーテル類およびそのポリオキシエチレン化物、ポリエチレングリコールエーテル類、多価アルコールエステル類、糖アルコール誘導体が挙げられる。

本発明における植物病原菌防除剤においては、式(1)のピコリン酸アミド誘導体を、通常、0.01~99.5重量%程度、好ましくは0.05~90重量%程度で含有するのが好ましく、さらに油剤としては0.1~20重量%程度、好ましくは0.5~5重量%程度で含有するのが好ましく、乳剤としては1~90重量%程度、好ましくは5~50重量%程度で含有するのが好ましく、水和剤およびフロアブル剤として1~90重量%程度、好ましくは10~80重量%程度で含有するのが好ましく、粒剤としては0.1~50重量%程度、好ましくは0.5~25重量%程度で含有するのが好ましく、粉剤としては0.1~40重量%程度、好ましくは0.3~25重量%程度で含有するのが好ましく、エアゾールでは0.05~10重量%程度、好ましくは0.1~5重量%程度で含有するのが好ましい。

本発明による植物病原菌防除剤を使用するにあたっては、単独あるいは水で希

釈して用いることができ、また他の殺菌剤、殺線虫剤、殺ダニ剤、除草剤、植物生長調節剤、共力剤と併用して、もしくは混合して使用することもできる。

本発明による植物病原菌防除の際の施用量および施用濃度は、いずれも製剤の種類、施用時期、施用場所、施用方法、病害の種類、被害程度の状況によって適宜定めて使用することができる。具体的な施用量は、通常、10アールあたりの有効成分が0.1グラム～1000グラム程度、好ましくは1～100グラム程度であり、乳剤、水和剤、フロアブル剤を水で希釈して用いる場合は、その施用濃度は通常0.1ppm～10000ppm程度、好ましくは10ppm～1000ppm程度であり、粒剤、粉剤は何ら希釈することなく製剤のまま施用するのが好ましい。

本発明による植物病原菌防除剤は、農園芸植物のみならず、その生育環境（例えば、圃場、苗床）、農園芸用機器（例えば、トラクタ、コンバイン）にも使用することができる。

本発明による植物病原菌防除剤は、農園芸上問題となる各種病害、例えば野菜類、果樹類、水稻、あるいは園芸植物の各種病害に対して有用である。特に不完全菌類、子囊菌類や担子菌類に属する代表的植物病原菌が生じさせる植物病害に極めて有用である。とくに、イネいもち病、キュウリたんそ病、キュウリうどんこ病、ムギ類あかさび病のような植物病害に対して顕著な防除効果を発揮する。

式(2)のピコリン酸誘導体

式(2)において、Bは水酸基、ハロゲン原子、または炭素数1～6のアルコキシ基を表す。R₁は炭素数1～4のアルコキシ基または炭素数1～4のハロアルコキシ基から選択される同一または相異なる一または二以上の基を表す。そして、R₄は水素原子、ベンジル基、炭素数1～4のアルキル基、または炭素数1～4のアルカノイル基（ここで、水素原子以外は置換されていてもよい）を表す。

但し、R₁が4-メトキシ基であってR₄が水素またはベンジル基である式(2)のピコリン酸誘導体は本発明の範囲から除かれる。

Bの好ましい具体例としては、水酸基、塩素原子、臭素原子、メトキシ基、エトキシ基、メトキシメトキシ基、ベンジルオキシ基、または4-メトキシベンジルオキシ基が挙げられる。

R₁の好ましい具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、1-プロピルオキシ基、イソプロポキシ基、1-ブチルオキシ基、2-ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基、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、ジフルオロクロロメトキシ基またはトリフルオロエトキシ基、ジメトキシ基、ジエトキシ基があげられ、より好ましくは、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、フルオロメトキシ基、またはジフルオロクロロメトキシ基が挙げられる。

R₄の好ましい具体例としては、水素原子、ベンジル基、p-ニトロベンジル基、p-メトキシベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、ジフェニルメチル基を挙げられる。

本発明の別の態様によれば、式(2)のピコリン酸誘導体は、塩として存在することができる。

その塩としては、例えば薬学的に許容可能な塩があげられる。それらの塩の具体例としては、例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、並びにアンモニアおよび適切な無毒性アミンとの塩、例えばC₁~C₆アルキルアミン(例えばトリエチルアミン)塩、C₁~C₆アルカノールアミン(例えばジエタノールアミンまたはトリエタノールアミン)塩、プロカイン塩、シクロヘキシルアミン(例えばジシクロヘキシルアミン)塩、ベンジルアミン(例えばN-メチルベンジルアミン、N-エチルベンジルアミン、N-ベンジル-β-フェネチルアミン、N,N-ジベンジリエチレンジアミンまたはジベンジルアミン)塩および複素環アミン(例えばモルホリン、N-エチルピリジン)塩、またはフッ化水素酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸のハロゲン化水素酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩、炭酸塩のような無機酸塩、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ヒドロキシ酢酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、シュウ酸、安息香酸、マンデル酸、酪酸、マレイン酸、プロピオン酸、蟻酸、リノゴ酸のようなカルボン酸塩、アルギニン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸塩のようなアミノ酸塩、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸のような有機酸塩が挙げられる。

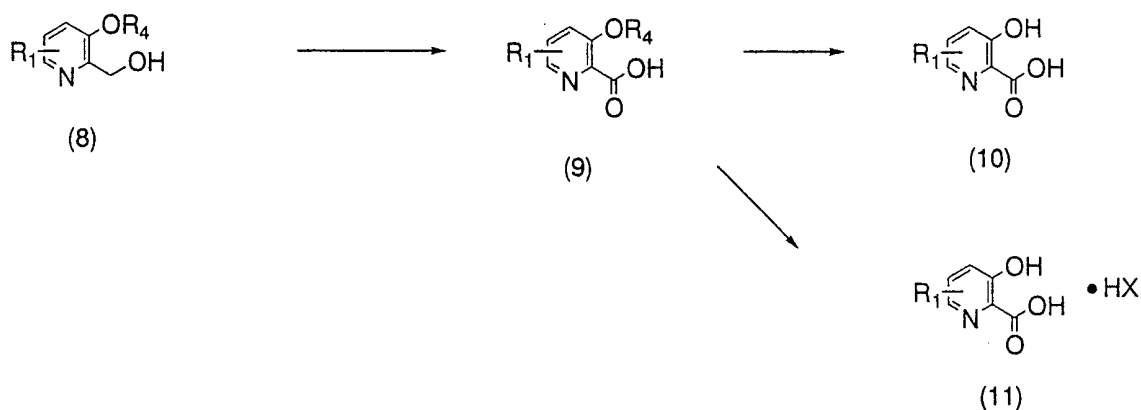
式(2)のピコリン酸誘導体およびその塩は式(1)のピコリン酸アミド誘導

体の出発物質として用いることができるので有用である。

式(2)のピコリン酸誘導体の製造方法

本発明による式(2)で示されるピコリン酸誘導体は、具体的には、以下に記載する工程図2-1、工程図2-2、工程図2-3に示す方法により製造することができる。しかしながら本発明の範囲はこれら工程に限定されるものではない。

工程図2-1



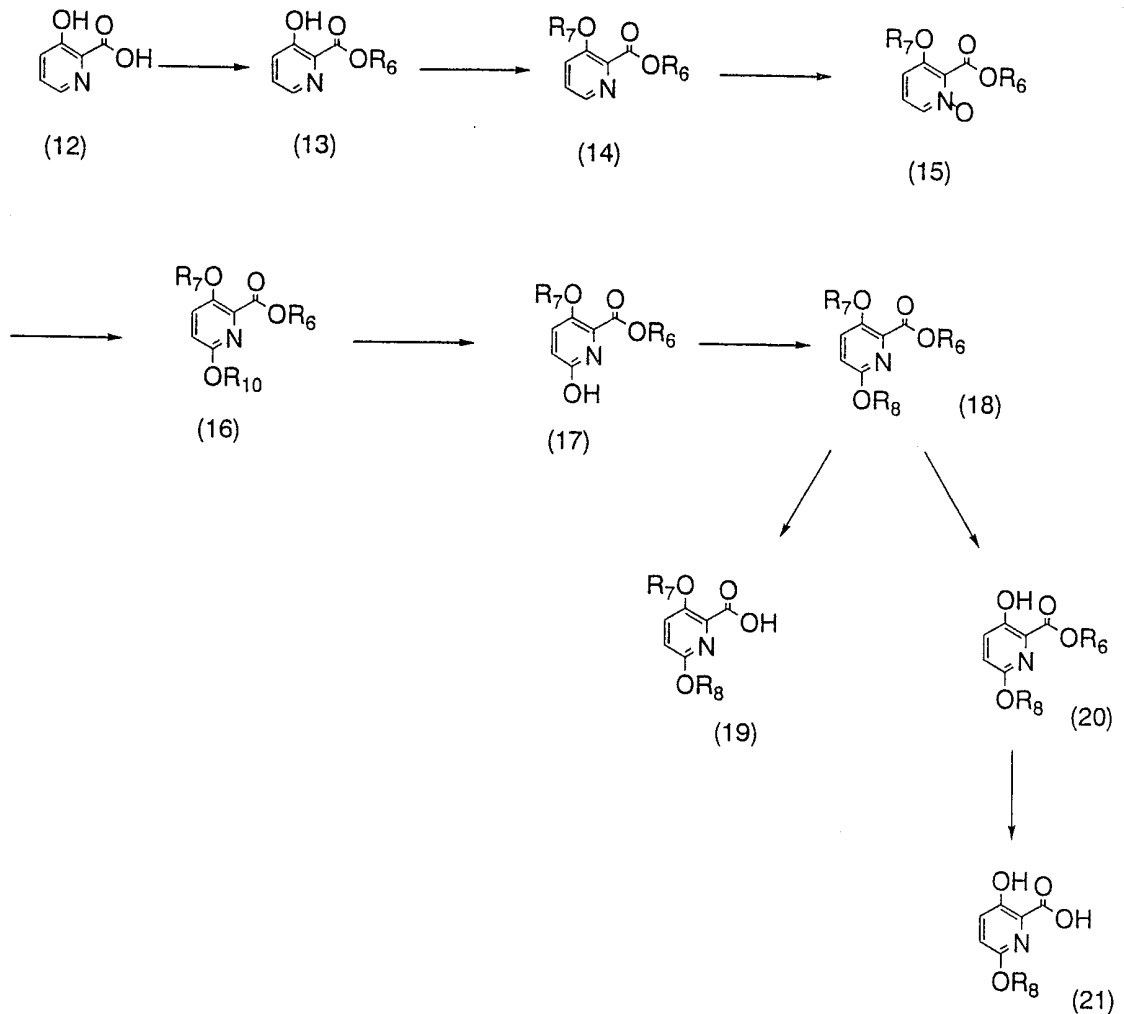
工程図2-1の各ピコリン酸誘導体の各置換基 R_1 は一つまたは複数の同一もしくは異なる炭素数1~4のアルコキシ基または炭素数1~4のハロアルコキシ基、 R_4 は水素原子、置換されていてもよいベンジル基、置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルカノイル基を、 X はハロゲン原子、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を表す。

工程図2-1の方法は、EP0208452号、EP0304732号に開示されている式(8)で示される置換-3-ベンジルオキシ-2-ヒドロキシメチルピリジン、不活性溶媒中、酸化反応により式(9)で示される置換-3-ベンジルオキシピコリン酸とする。不活性溶媒としては、例えば水が挙げられ、酸化剤としては例えば過マンガン酸カリウム、重クロム酸ナトリウムが挙げられる。反応温度は反応の種類、試薬、溶媒によって異なり、概して -20°C ~ 100°C 程度、好ましくは 50°C ~ 100°C 程度で行われる。 50°C ~ 100°C 程度の温度下において十分反応は進行し、高収率で標題化合物を与える。次いで接触水素添加または酸加水分解反応により式(10)で示される置換-3-ヒドロキシピコリン酸または式(11)で示されるその酸付加塩を得る。接触水素添加または酸

加水分解は公知の方法により容易に行うことができる。

また、6-置換-3-ヒドロキシピコリン酸またはその酸付加塩は、工程図2-2に従って製造することもできる。

工程図2-2



工程図2-2の各化合物の置換基R₆は炭素数1~8のアルキル基、R₇は置換されていてもよいベンジル基または置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基、R₈は炭素数1~4のアルコキシ基または炭素数1~4のハロアルコキシ基、R₁₀はホルミル基、アセチル基、トリクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、クロロアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、フェノキシアセチル基を表す。

すなわち、式(12)で表される3-ヒドロキシピコリン酸(市販品を用いることができる)を通常のエステル化法により低級アルキル化する。すなわち酸触媒下、対応する低級アルコールと処理することにより、または不活性溶媒中、塩基存在下、低級アルキルハライドと処理することにより高収率で式(13)で示される3-ヒドロキシピコリン酸エステルを得る。ここで低級アルキルとは炭素数1~8のアルキル基を示すが、好適にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基が挙げられる。酸触媒として使われる酸は、例えば塩化水素、硫酸、p-トルエンスルホン酸が挙げられる。また、不活性溶媒としては特に限定されないが、N,N-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、ジオキサソラン、テトラヒドロフランが、塩基としてはトリエチルアミン、ピリジンの有機アミン類や炭酸ナトリウム、炭酸カリウムの無機塩基類が、低級アルキルハライドとしてはヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチル、1-ブロモプロパン、1-ブロモブタンが挙げられる。なお、不活性溶媒中、ジアゾメタンまたはトリメチルシリルジアゾメタンと処理することによりメチルエステルを、また酸触媒存在下、イソブテンとの処理によりt-ブチルエステルを得るより簡便な方法もある。これらのエステル化反応の反応温度は反応の種類、試薬、溶媒によって異なり、概して-20℃~100℃程度で行われるが、好ましくは0℃~25℃で十分反応は進行し、高収率で標題化合物を与える。

次いで3位水酸基に保護基を導入する。保護基の種類としては還元条件または酸性条件で脱離することが好ましく、ベンジル基、p-メトキシベンジル基、p-ニトロベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、ジフェニルメチル基が好適な例として挙げられる。不活性溶媒中、塩基存在下対応するハロゲン原子化試薬と処理することにより容易に反応し、式(14)に変換し得る。ジフェニルメチル基の場合は、不活性溶媒中、ジフェニルジアゾメタンと処理する方法が最適である。不活性溶媒の例としては、N,N-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、ジオキサソラン、テトラヒドロフラン、アセトンが、塩基としては水素化ナトリウム、炭酸カリウムが挙げられ、ハロゲン原子化試薬のハロゲン原子とは塩素、臭素、ヨウ素を示す。反応温度は0℃~8

0℃程度の範囲で、好ましくは25℃～50℃程度が好適である。

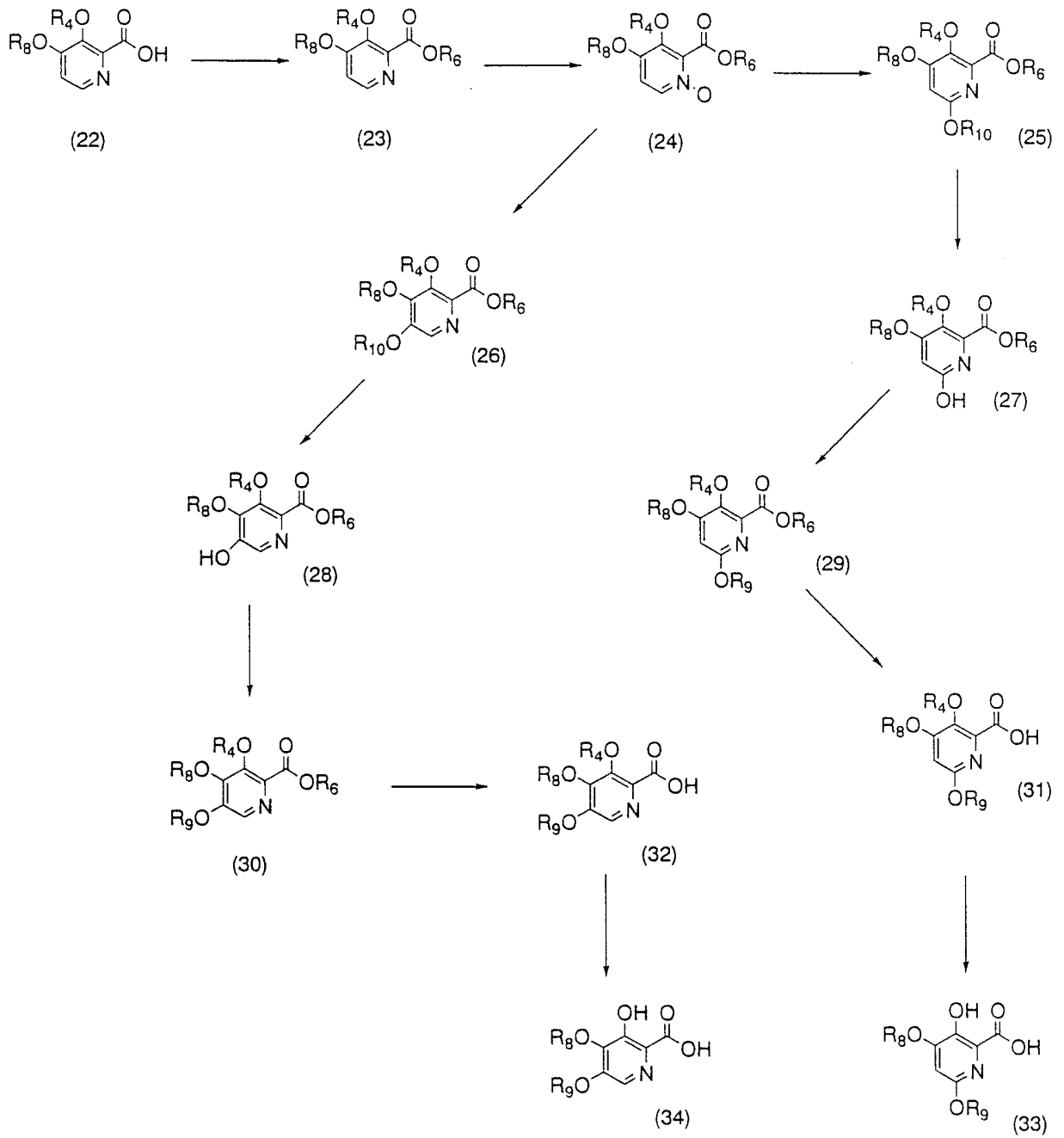
式(14)はピリジン環内窒素を酸化する公知の方法にて容易に式(15)で示されるN-オキシドとすることができる。式(15)のN-オキシドはアシル化剤と加熱処理することにより一旦N-アシルオキシ化合物となるが、公知の熱的転位反応を起こして、式(16)で示される6-アシルオキシ化合物となる。アシル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、トリクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基の炭素数の少ないアシル基が適しており、なかでもアセチル基が最適である。アシル化剤としては対応するカルボン酸無水物または酸クロライドがあり、アセチル化の場合は無水酢酸が最も好適である。反応条件としては無溶媒または不活性溶媒中(比較的高沸点を有するトルエン、キシレンが適当である)、90℃～130℃で加熱する方法が適している。得られた式(16)で示される6-アシルオキシ化合物は公知の塩基性条件により脱アシル化して、式(17)で示される6-ヒドロキシ化合物に導くことができる。

次いで、式(17)で示される6-ヒドロキシ化合物の6位水酸基をアルキル化またはハロアルキル化して式(18)で示される6-アルコキシまたは6-ハロアルコキシ化合物とする。アルキル化剤としては、メチル化の場合、穏和な条件にてメチル化が可能なジアゾメタンやトリメチルシリルジアゾメタンが適している。また、不活性溶媒(例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン)中、塩基(水素化ナトリウム、t-ブトキシカリウム、炭酸カリウム)存在下、ヨウ化メチル、硫酸ジメチル、p-トルエンスルホン酸メチル、臭化エチル、硫酸ジエチル、1-ブロモプロパン、1-ブロモブタン、1-ブロモペンタンのアルキル化剤またはクロロヨウドメタン、ヨウドトリフルオロメタンのハロアルキル化剤を用いる方法が一般的である。反応温度は0℃～80℃程度の範囲で、好ましくは25℃～60℃程度の範囲である。

最後に3位水酸基の脱保護と2位カルボキシル基の脱エステル化は公知の方法により容易に行うことができ、式(19)で示される脱エステル体、式(20)で示される3位脱保護体、式(21)で示される3-ヒドロキシ-6-置換ピコリン酸またはその酸付加塩を得ることができる。また、4,6-ジ置換-3-ヒ

ドロキシピコリン酸、4, 5-ジ置換-3-ヒドロキシピコリン酸またはその酸付加塩は、工程図2-3に従って製造することもできる。

工程図2-3



工程図 2-3 の各化合物の各置換基 R_4 、 R_6 、 R_8 および R_{10} は前記と同じ意味を表す。 R_9 は炭素数 1~4 のアルコキシ基または炭素数 1~4 のハロアルコキシ基を表す。

すなわち、前記工程 2-1 生成物の一重量部、式 (22) を出発物質として、上記 3-ヒドロキシ-6-置換ピコリン酸のでの方法と同様にエステル化、酸化を行い、式 (23) で示されるピコリン酸エステル、次いで式 (24) で示される N-オキシドとした。次のアシル化も同様に行って、転位反応に付すと、この場合アシルオキシ基が 6 位に転位した式 (25) と 5 位に転位した式 (26) の両方が生成する。これらはシリカゲルクロマトグラフィーにて容易に分離可能であり、それぞれの転位生成物はやはり前記 3-ヒドロキシ-6-置換ピコリン酸のでの方法と同様に脱アシル化して (27) (28)、引き続き 6 位また 5 位水酸基のアルキル化またはハロアルキル化を行い、式 (29) で示される 6-置換化合物、式 (30) で示される 5-置換化合物に導き得る。

次に、脱エステル化を公知の方法により行い、式 (31) で示される 6-置換ピコリン酸、式 (32) で示される 5-置換ピコリン酸またはその酸付加塩を得ることができる。この後必要に応じて 3 位水酸基の保護基の脱離を公知の方法により行い、式 (33) で示される 4, 6-ジ置換-3-ヒドロキシピコリン酸、式 (34) で示される 4, 5-ジ置換-3-ヒドロキシピコリン酸またはその酸付加塩を得ることもできる。

また、式 (2) で示されるピコリン酸誘導体は R_1 が水素である場合と 4-メトキシ基である場合を除いて新規化合物であり、式 (5) ~ 式 (7) で示されるピコリン酸アミド誘導体が高い有害生物防除活性を有することから、医農薬の際の合成中間体として極めて有用である。

また、式 (4) で示されるアミン類は市販のものを入手できるか、公知の方法に従って製造することができる。

本発明の目的化合物を含む反応混合物は、抽出、濃縮、濾過、クロマトグラフィー、再結晶の通常的手段により精製することができる。

本発明の好ましい態様によれば、式 (2) のピコリン酸誘導体およびその塩は、置換基を有する 2-ヒドロキシメチルピリジン在不活性溶媒中で酸化して 2-カ

ルポキシル体とした後に必要に応じて接触水素添加または加水分解により脱保護することにより製造することができる。但し、式(2)中、 R_1 が4-メトキシ基で R_4 がベンジル基である場合の化合物は除かれる。

また、本発明好ましい態様によれば、式(2)のピコリン酸誘導体およびその塩は、ヒドロキシピコリン酸に必要に応じて保護基を導入し、N-オキシド化後、アシル化さらに転移反応を順次行うことにより6位にアシルオキシ基を導入した後に、必要に応じて脱保護を行うことにより製造することができる。但し、 R_1 は6位に置換した炭素数1~4のアルコキシ基または炭素数1~4のハロアルコキシ基である。

さらに、本発明好ましい態様によれば、式(2)のピコリン酸誘導体およびその塩は、3,4-ジ置換ピコリン酸に必要に応じて保護基を導入し、N-オキシド化後、アシル化さらに転移反応を順次行うことにより6位または5位にアシルオキシ基を導入した後に、必要に応じて脱保護を行うことにより製造することができる。但し、 R_1 は4位および5位もしくは4位および6位に置換した同一もしくは異なる炭素数1~4のアルコキシ基または炭素数1~4のハロアルコキシ基である。

[実施例]

以下に、本発明による式(1)および式(2)のピコリン酸誘導体およびその塩の例、製剤例、および評価試験例を示すことによって、本発明の内容をさらに詳しく説明する。しかし、これら実施例によって、本発明の範囲が限定されるものではない。なお、本発明の実施例は例示したものであって、本発明により明らかにされたピコリン酸誘導体の性状に合致させた公知の手段を施して、合成、抽出、精製、利用することができる。

製造例

例1

3-ヒドロキシ-4'-フェノキシピコリンアニリド:

3-ヒドロキシピコリン酸 1.39 g (10.0 mmol) と、カルボニルジイミダゾール 1.95 g (12.0 mmol) とを、無水N,N-ジメチルホルムアミド(以下DMFと略す)に混合して懸濁液(30 ml)を調製した。この

懸濁液に、4-フェノキシアニリン 1.85 g (10.0 mmol) の無水DMF 溶液 (25 ml) を滴下し、室温で一晩反応させた。反応混合物に水 50 ml を加えた後酢酸エチルで抽出し、有機層を無水硫酸ナトリウム上で乾燥後減圧濃縮して得た残留物を得た。この残留物をシリカゲルカラム (酢酸エチル-n-ヘキサン) で精製し、標題化合物 1.24 g (収率 41%) を得た。

例 2

3-ヒドロキシ-4'-ベンジルピコリンアニリド:

4-フェノキシアニリンを4-ベンジルアニリンに変えた以外は例1と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 3

3-ヒドロキシ-4'-(2'', 6''-ジ-sec-ブチルフェノキシ)ピコリンアニリド:

4-フェノキシアニリンを4-(2', 6'-ジ-sec-ブチルフェノキシ)アニリンに変えた以外は例1と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 4

3-ヒドロキシ-4'-(4''-t-ブチルフェノキシ)ピコリンアニリド:

4-フェノキシアニリンを4-(4'-t-ブチルフェノキシ)アニリンに変えた以外は例1と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 5

3-ヒドロキシ-4'-(2'', 4''-ジ-t-ブチルフェノキシ)ピコリンアニリド:

4-フェノキシアニリンを4-(2', 4'-ジ-t-ブチルフェノキシ)アニリンに変えた以外は例1と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 6

3-ヒドロキシ-4'-(3''-トリフルオロメチルフェノキシ)ピコリンアニリド:

4-フェノキシアニリンを4-(3'-トリフルオロメチルフェノキシ)アニリンに変えた以外は例1と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 7

3-ヒドロキシ-N-シクロヘキシルピコリンアミド:

4-フェノキシアニリンをシクロヘキシルアミンに変えた以外は例1と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例8

3-ベンジルオキシ-4-メトキシ-4'-フェノキシピコリンアニリド:

3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸0.65g (2.5mmol)と、カルボニルジイミダゾール0.50g (3.0mmol)とを、無水DMFに混合して懸濁液(8ml)を調製した。この懸濁液に4-フェノキシアニリン0.56g (3.0mmol)の無水DMF溶液(2ml)を滴下し、室温で一晩反応した。反応混合物に水10mlを加えた後酢酸エチルで抽出し、有機層を無水硫酸ナトリウム上で乾燥後減圧濃縮して得た残留物をた。得られた残留物をシリカゲルカラム(酢酸エチル-n-ヘキサン)で精製し、標題化合物0.76g(収率71%)を得た。

例9

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-フェノキシピコリンアニリド:

3-ベンジルオキシ-4-メトキシ-4'-フェノキシピコリンアニリド0.64g (1.5mmol)をエタノール(4ml)に混合して懸濁液を調製した。この懸濁液に10%パラジウム-炭素64mgを加えて、常圧条件下一晩接触還元を行った。反応液を濾過して、減圧濃縮して残留物を得た。この残留物を水-メタノール混合液に溶解し再結晶させて、標題化合物0.41g(収率81%)を得た。

例10

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(4''-t-ブチルフェノキシ)ピコリンアニリド:

4-フェノキシアニリンを4-(4'-t-ブチルフェノキシ)アニリンに変えた以外は例8および例9と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例11

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-3'-フェノキシピコリンアニリド:

4-フェノキシアニリンを3-フェノキシアニリンに変えた以外は例8および

例 9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 1 2

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-フェノキシピコリンアニリド：

4-フェノキシアニリンを2-フェノキシアニリンに変えた以外は例 8 および例 9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 1 3

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-ベンジルピコリンアニリド：

4-フェノキシアニリンを4-ベンジルアニリンに変えた以外は例 8 および例 9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 1 4

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-フェニルチオピコリンアニリド：

4-フェノキシアニリンを4-フェニルチオアニリンに変えた以外は例 8 および例 9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 1 5

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(4''-メトキシフェノキシ)ピコリンアニリド：

4-フェノキシアニリンを4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンに変えた以外は例 8 および例 9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 1 6

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-3'-トリフルオロメチル-4'-(4''-トリフルオロメチルフェノキシ)ピコリンアニリド：

4-フェノキシアニリンを3-トリフルオロメチル-4-(4'-トリフルオロメチルフェノキシ)アニリンに変えた以外は例 8 および例 9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 1 7

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(4''-フェニルフェノキシ)ピコリンアニリド：

4-フェノキシアニリンを4-(4'-フェニルフェノキシ)アニリンに変えた以外は例 8 および例 9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 18

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(4''-メチルフェノキシ)ピコリンアニリド:

4-フェノキシアニリンを4-(4'-メチルフェノキシ)アニリンに変えた以外は例8および例9と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 19

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(4''-メチルフェノキシ)-3'-トリフルオロメチルピコリンアニリド:

4-フェノキシアニリンを4-(4'-メチルフェノキシ)-3'-トリフルオロメチルアニリンに変えた以外は例8および例9と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 20

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-メトキシ-4'-フェノキシピコリンアニリド:

4-フェノキシアニリンを2'-メトキシ-4-フェノキシアニリンに変えた以外は例8および例9と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 21

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-3'-クロロ-4'-フェノキシピコリンアニリド:

4-フェノキシアニリンを3'-クロロ-4-フェノキシアニリンに変えた以外は例8および例9と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 22

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-フェノキシ-3'-トリフルオロメチルピコリンアニリド:

4-フェノキシアニリンを4-フェノキシ-3'-トリフルオロメチルアニリンに変えた以外は例8および例9と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 23

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-3'-メチル-4'-フェノキシピコリンアニリド:

4-フェノキシアニリンを3-メチル-4-フェノキシアニリンに変えた以外は例8および例9と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例24

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-メトキシ-4'-(4''-メチルフェノキシ)ピコリンアニリド:

4-フェノキシアニリンを2-メトキシ-4-(4'-メチルフェノキシ)アニリンに変えた以外は例8および例9と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例25

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(2'', 4''-ジ-tert-ブチルフェノキシ)ピコリンアニリド:

3-ヒドロキシ-4-メトキシピコリン酸0.20g(1.18mmol)とカルボニルジイミダゾール0.23g(1.42mmol)とを、DMFに混合して懸濁液(5ml)を調製した。この懸濁液に4-(2', 4'-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アニリン0.35g(1.18mmol)の無水DMF溶液(1ml)を滴下して、室温で2日間反応させた。反応混合物に水5mlを加えた後酢酸エチルで抽出して、有機層を無水硫酸ナトリウム上で乾燥後減圧濃縮して残留物を得た。この残留物をシリカゲルカラム(酢酸エチル-n-ヘキサン)で精製して標題化合物0.19g(収率36%)を得た。

例26

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(3''-トリフルオロメチルフェノキシ)ピコリンアニリド:

3-ヒドロキシ-4-メトキシピコリン酸0.10g(0.59mmol)の無水ピリジン懸濁液(5ml)に、4-(3'-トリフルオロメチルフェノキシ)アニリン0.15g(0.59mmol)とジシクロヘキシルカルボジイミド0.15g(0.72mmol)とを添加して、90℃で3時間反応させた。反応混合物を冷却後濾過し、濾液を減圧濃縮した後、0.5M塩酸5mlを加えて激しく攪拌した。沈殿を濾取して冷水5mlで洗浄した後、シリカゲルカラム(酢酸エチル-n-ヘキサン)で精製して、標題化合物0.06g(収率2

5%)を得た。

例 27

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(3'', 5''-ジ-tert-ブチルフェノキシ)ピコリンアニリド:

4-(3'-トリフルオロメチルフェノキシ)アニリンを4-(3', 5'-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アニリンに変えた以外は例26と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 28

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-3'-クロロ-4'-(4''-クロロフェノキシ)ピコリンアニリド:

4-(3'-トリフルオロメチルフェノキシ)アニリンを3-クロロ-4-(4'-クロロフェノキシ)アニリンに変えた以外は例26と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 29

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(4''-メトキシフェノキシ)-3'-メチルピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリン 0.23 g (1.00 mmol) と、3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸 0.26 g (1.00 mmol) と、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 0.20 g (1.50 mmol) とをクロロホルムに混合して懸濁液 (8 ml) を調製した。この懸濁液に -20°C で WSCI·HCl 0.29 g (1.5 mmol) と、クロロホルム溶液 (4 ml) と、トリエチルアミン 0.15 g (1.5 mmol) とを滴下した。その後室温で一晩反応させて、反応混合液を減圧濃縮し、クロロホルムに溶解して飽和食塩水で洗浄した後無水硫酸ナトリウム上で乾燥した。減圧濃縮乾燥した残留物をシリカゲルカラム (クロロホルム) で精製し、3-ベンジルオキシ-4-メトキシ-4'-(4''-メトキシフェノキシ)-3'-メチルピコリンアニリド 0.41 g を得た。このものをエタノール 5 ml に懸濁し、10%パラジウム-炭素 30 mg を加え、常圧条件下一晩接触還元を行った。反応液を濾過し、減圧濃縮した後、残留物をシリカゲルカラム (クロロホルム) で精製し、標題化合物

0. 21 g (収率 55%) を得た。

例 3 0

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(1'-(1-ナフチル)エチル)ピコリンアミド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを1-(1-ナフチル)エチルアミンに変えた以外は例 29 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 3 1

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-3'-クロロ-4'-(4''-メトキシフェノキシ)ピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを3-クロロ-4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンに変えた以外は例 29 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 3 2

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-3'-クロロ-4'-(4''-メチルフェノキシ)ピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを3-クロロ-4-(4'-メチルフェノキシ)アニリンに変えた以外は例 29 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 3 3

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-3'-メチル-4'-(4''-メチルフェノキシ)ピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを3-メチル-4-(4'-メチルフェノキシ)アニリンに変えた以外は例 29 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 3 4

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(4''-トリフルオロメトキシフェノキシ)ピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを4-(4'-トリフルオロメトキシフェノキシ)アニリンに変えた以外は例 29 と同様の方法によって標題化合物

を調製した。

例 3 5

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(3''-トリフルオロメトキシフェノキシ)ピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを4-(3'-トリフルオロメトキシフェノキシ)アニリンに変えた以外は例 2 9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 3 6

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(4''-メチルフェノキシ)-2'-トリフルオロメチルピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを4-(4'-メチルフェノキシ)-2'-トリフルオロメチルアニリンに変えた以外は例 2 9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 3 7

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-2', 4'-ジ(4''-メチルフェノキシ)ピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを2, 4-ジ(4'-メチルフェノキシ)アニリンに変えた以外は例 2 9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 3 8

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを3, 5-ジ-tert-ブチルアニリンに変えた以外は例 2 9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 3 9

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-ベンジルオキシピコリンアニリド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩 0. 2 1 g (0. 8 7 mmol) と、3-ヒドロキシ-4-メトキシピコリン酸塩酸塩 0. 1 5 g (0. 7 3 mmol) と、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 0. 1 5 g (1. 1 0 mmol) と、トリエ

チルアミン0.16g (1.10mmol) とをクロロホルムで混合して懸濁液 (2ml) を調製した。この懸濁液に -20°C でWSCl \cdot HCl 0.21g (1.10mmol) クロロホルム溶液 (2ml) とトリエチルアミン0.11g (1.10mmol) とを滴下した。その後室温で一晩反応させて、反応混合液を減圧濃縮し、クロロホルムに再溶解して飽和食塩水で洗浄した後無水硫酸ナトリウム上で乾燥した。減圧濃縮残留物をシリカゲルカラム (クロロホルム) で精製して、標題化合物0.15g (収率59%) を得た。

例40

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-3'-ベンジルオキシピコリンアニリド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を3-ベンジルオキシアニリンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例41

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-3'-(3-ピリジル)ピコリンアニリド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を3-(3-ピリジル)アニリンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例42

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-シクロドデシルピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩をシクロドデシルアミンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例43

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-シクロオクチルピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩をシクロオクチルアミンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例44

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(フェニルアミノ)ピコリンアニリド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を4-フェニルアミノアニリンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例45

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(1-アダマンチル)ピコリンアミド：
4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を1-アダマンタンアミンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例46

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(4-モルホリニル)ピコリンアニリド：

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を4-モルホリノアニリンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例47

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(1-アダマンタンメチル)ピコリンアミド：

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を1-アダマンタンメチルアミンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例48

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-3'-メチル-4'-(3''-トリフルオロメチルフェノキシ)ピコリンアニリド：

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を3-メチル-4-(3'-トリフルオロメチルフェノキシ)アニリンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例49

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-シクロヘキシルピコリンアニリド：

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を4-シクロヘキシルアニリンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例50

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(4'-ベンゾ-15-クラウン-5-イル)ピコリンアミド：

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を4'-アミノベンゾ-15-クラウン-5に変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例51

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-(3', 4'-エチレンジオキシ)ピコリンアニリド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を3, 4-エチレンジオキシアニリンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例5 2

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(1'-ベンジルピペリジン-4'-イル)ピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を4-アミノ-1-ベンジルピペリジンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例5 3

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(2'-(1-シクロヘキセニル)エチル)ピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を2-(1-シクロヘキセニル)エチルアミンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例5 4

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(4''-ニトロフェノキシ)ピコリンアニリド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を4-(4'-ニトロフェノキシ)アニリンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例5 5

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-2', 6'-ジメチル-4'-フェノキシピコリンアニリド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を2, 6-ジメチル-4-フェノキシアニリンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例5 6

(2'-trans)-3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(2'-フェニルシクロプロピル)ピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩をtrans-2-フェニルシクロプロピルアミン塩酸塩に変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製し

た。

例 5.7

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-シクロヘプチルピコリンアミド：

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩をシクロヘプチルアミンに変えた以外は例 3.9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 5.8

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(4''-N-イソプロピルアミノフェノキシ)ピコリンアニリド：

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を4-(4'-N-イソプロピルアミノフェノキシ)アニリンに変えた以外は例 3.9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 5.9

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-シクロヘキシルピコリンアミド：

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩をシクロヘキシルアミンに変えた以外は例 3.9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 6.0

3-ヒドロキシ-4-メトキシピコリンアニリド：

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩をアニリンに変えた以外は例 3.9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 6.1

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-クロロピコリンアニリド：

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を4-クロロアニリンに変えた以外は例 3.9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 6.2

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(4''-アミノフェノキシ)ピコリンアニリド：

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を4-(4'-アミノフェノキシ)アニリンに変えた以外は例 3.9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 6.3

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(2'-シクロヘキシルエチル)ピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を2-シクロヘキシルエチルアミンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例64

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-ベンゾイルピコリンアニリド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を4-アミノベンゾフェノンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例65

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(1-インダニル)ピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を1-アミノインダンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例66

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(1', 2', 3', 4'-テトラヒドロナフト-1'-イル)ピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフトールアミンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例67

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-ベンジルピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩をベンジルアミンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例68

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-フェネチルピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩をフェネチルアミンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例69

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(1'-フェニルエチル)ピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を α -メチルベンジルアミンに変えた以外

は例 3 9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 7 0

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(1'-メチル-1'-フェニルエチル)ピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を1-メチル-1-フェニルエチルアミンに変えた以外は例 3 9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 7 1

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(4'-フェノキシベンジル)ピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を4-フェノキシベンジルアミンに変えた以外は例 3 9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 7 2

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-フェネチルオキシピコリンアニリド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を4-フェネチルオキシアニリンに変えた以外は例 3 9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 7 3

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(4''-イソブチリルピペラジン-1''-イル)ピコリンアニリド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を4-(4'-イソブチリルピペラジン-1'-イル)アニリンに変えた以外は例 3 9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 7 4

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(1'-ホモピペリジニル)ピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を1-ホモピペリジニルアミンに変えた以外は例 3 9 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 7 5 :

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(シクロヘキシルメチル)ピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩をシクロヘキシルメチルアミンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例76

(2'-*trans*)-3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(2'-メチルシクロヘキシル)ピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を*trans*-2-メチルシクロヘキシルアミンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例77

(2'-*cis*)-3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(2'-メチルシクロヘキシル)ピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を*cis*-2-メチルシクロヘキシルアミンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例78

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(4'-メチルシクロヘキシル)ピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を4-メチルシクロヘキシルアミンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例79

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-シクロペンチルピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩をシクロペンチルアミンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例80

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-シクロプロピルピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩をシクロプロピルアミンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例81

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-シクロブチルピコリンアミド:

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩をシクロブチルアミンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 8 2

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(sec-ブチル)ピコリンアミド：
4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩をsec-ブチルアミンに変えた以外は例
39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 8 3

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(n-ヘキシル)ピコリンアミド：
4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩をn-ヘキシルアミンに変えた以外は例3
9と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 8 4

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(4'-ヒドロキシシクロヘキシル)ピ
コリンアミド：
4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を4-ヒドロキシシクロヘキシルアミンに
変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 8 5

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(2'-ヒドロキシシクロヘキシル)ピ
コリンアミド：
4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を2-ヒドロキシシクロヘキシルアミンに
変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 8 6

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(n-オクチル)ピコリンアミド：
4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩をn-オクチルアミンに変えた以外は例3
9と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 8 7

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(n-ヘプチル)ピコリンアミド：
4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩をn-ヘプチルアミンに変えた以外は例3
9と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 8 8

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(3', 3'-ジメチルブチル)ピコリン
アミド：

4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩を3, 3-ジメチルブチルアミンに変えた以外は例39と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例89

3-ベンジルオキシ-6-メトキシ-4'-フェノキシピコリンアニリド:

3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸を3-ベンジルオキシ-6-メトキシピコリン酸に変えて例29と同様の方法で行って、最終的に、例29で記載した通り、減圧濃縮乾燥した残留物をシリカゲルカラム(クロロホルム)で精製して標題化合物を調製した(収率57%)。

例90

3-ヒドロキシ-6-メトキシ-4'-フェノキシピコリンアニリド:

3-ベンジルオキシ-6-メトキシ-4'-フェノキシピコリンアニリドをエタノール5mlに懸濁し、10%パラジウム-炭素30mgを加え、常圧条件下一晩接触還元を行った。反応液を濾過し、減圧濃縮した後、残留物をシリカゲルカラム(クロロホルム)で精製し、標題化合物を得た(収率83%)。

例91

3-ヒドロキシ-6-メトキシ-N-シクロヘキシルピコリンアミド:

3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸を3-ベンジルオキシ-6-メトキシピコリン酸に、また4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンをシクロヘキシルアミンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例92

3-ヒドロキシ-4, 6-ジメトキシ-4'-フェノキシピコリンアニリド:

3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸を3-ベンジルオキシ-4, 6-ジメトキシピコリン酸に、また4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを4-フェノキシアニリンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例93

3-ヒドロキシ-4, 5-ジメトキシ-4'-フェノキシピコリンアニリド:

3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸を3-ベンジルオキシ-4, 5-

ージメトキシピコリン酸に、また4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを4-フェノキシアニリンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例94

3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸：

(1) 3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピロン25g (0.198mol)をDMF 70mlに溶解し、水素化ナトリウム(鉱油中60%) 8.7g (0.218mol)を添加して氷冷下30分間攪拌した。氷冷下反応液に臭化ベンジル37.3g (0.218mol)を滴下し、室温で一晩反応させた。反応液を氷水に注加し、酢酸エチルで抽出、有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、得られた赤褐色油状物64gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ワコーゲルC-200、n-ヘキサン-酢酸エチル)に付して、3-ベンジルオキシ-2-メチル-4-ピロン41.6g (収率97%)を得た。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.07(\text{s}, 3\text{H}), 5.14(\text{s}, 2\text{H}), 6.35(1\text{H}, \text{d}), 7.28-7.39(\text{m}, 5\text{H}), 7.58(\text{d}, 1\text{H})$

(2) 3-ベンジルオキシ-2-メチル-4-ピロン40.6g (0.188mol)に28%アンモニア水100mlとエタノール30mlを加え、室温下5日間攪拌した。反応混合物を減圧濃縮し、沈殿をろ過し少量の酢酸エチルで洗浄したところ、3-ベンジルオキシ-2-メチル-4-ピリドン32.2gを淡黄色結晶として得た。さらにろ液からも同物質5.6g (収率93%)が得られた。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.13(\text{s}, 3\text{H}), 5.02(\text{s}, 2\text{H}), 6.32(\text{d}, 1\text{H}), 7.22-7.30(\text{m}, 5\text{H}), 7.37(\text{d}, 1\text{H}), 13.13(\text{br}, 1\text{H})$

(3) 3-ベンジルオキシ-2-メチル-4-ピリドン21.5g (0.10mol)をメタノール-アセトニトリル(1:9 v/v) 400mlに懸濁し、ジイソプロピルエチルアミン18.1g (0.14mol)を加えて攪拌した。2.0Mテトラメチルシリルジアゾメタンn-ヘキサン溶液70mlを滴下し、室温で一晩反応させた。反応液を減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ワコーゲルC-200、n-ヘキサン-酢酸エチル)に付し、3-ベンジルオキシ-4-メトキシ-2-メチルピリジン17.3g (収率76%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.34(\text{s}, 3\text{H}), 3.84(\text{s}, 3\text{H}), 4.91(\text{s}, 2\text{H}), 6.66(1\text{H}, \text{d}), 7.24-7.38(\text{m}, 5\text{H}), 8.08(\text{d}, 1\text{H})$

(4) 3-ベンジルオキシ-4-メトキシ-2-メチルピリジン 23.0 g をジクロロメタン 200 ml に溶解し、氷冷下メタクロロ過安息香酸 20.7 g を加えた。室温で一晩反応させ、飽和亜硫酸水素ナトリウム水溶液と飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮し、得られた淡黄色油状物質 35.5 g に無水酢酸 200 ml を加え、100°C で1時間反応させた後、エタノール 100 ml を加えさらに1時間還流させた。反応液を減圧濃縮し、2 M 水酸化ナトリウム 50% メタノール溶液 200 ml を加えて 80°C で1時間攪拌した。反応液を減圧濃縮し、クロロホルムで抽出後飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後減圧濃縮すると、3-ベンジルオキシ-2-ヒドロキシメチル-4-メトキシピリジン 19.6 g (収率 80%) が黄褐色固体として得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.89(\text{s}, 3\text{H}), 4.56(\text{s}, 2\text{H}), 4.97(\text{s}, 2\text{H}), 6.77(\text{d}, 1\text{H}), 7.24-7.36(\text{m}, 5\text{H}), 8.15(\text{d}, 1\text{H})$

(5) 3-ベンジルオキシ-2-ヒドロキシメチル-4-メトキシピリジン 7.1 g と水酸化カリウム 2.5 g を水 100 ml に懸濁し、水浴中で加熱しながら過マンガン酸カリウム 7.3 g を加えて攪拌した。沈殿を濾過しメタノール 100 ml で洗浄した。濾液と洗浄液を混合して減圧濃縮し、濃塩酸で pH 1 に調製した。沈殿を濾過し、水洗した後乾燥した。標題化合物 6.3 g (収率 83.9%) が無色粉末として得られた。

例 9 5

3-ヒドロキシ-4-メトキシピコリン酸:

3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸 5.3 g をエタノール 25 ml に懸濁し、10% パラジウム-炭素 0.5 g を添加して常圧下で 30 分間接触水素添加を行った。反応液を減圧濾過し、濾液を減圧濃縮すると、標題化合物 2.8 g (収率 81.6%) が無色粉末として得られた。

例 9 6

3-ヒドロキシ-4-メトキシピコリン酸塩酸塩:

3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸 8.3 g をメタノール 100 ml に溶解し、濃塩酸 2 ml を添加して 30 分間加熱還流した。反応液を減圧濃縮し、残さを水-エタノールから再結晶すると、標題化合物 3.6 g (収率 54.8%) が無色粉末として得られた。

例 9 7

3-ベンジルオキシ-6-メトキシピコリン酸メチル:

(1) 3-ヒドロキシピコリン酸 5.0 g をトルエン 350 ml、メタノール 100 ml に溶解し、2 M トリメチルシリルジアゾメタンのヘキサン溶液 25 ml を滴下し室温で一晩反応させた。減圧濃縮後、塩化メチレンと水を各 100 ml 加え抽出した。水層を更に塩化メチレンで抽出し、有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥し、減圧濃縮した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル-ヘキサン) で精製し、3-ヒドロキシピコリン酸メチル 2.3 g (収率 41%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.06(\text{s}, 3\text{H}), 7.37(\text{dd}, 1\text{H}), 7.43(\text{dd}, 1\text{H}), 8.28(\text{dd}, 1\text{H})$

(2) 3-ヒドロキシピコリン酸メチル 2.0 g をアセトン 100 ml に溶解し、炭酸カリウム 3.4 g および臭化ベンジル 3.4 ml を加え、室温で一晩反応した後、4 時間還流した。水 50 ml を加え 1 N 塩酸で中和した後、減圧濃縮した。残さに塩化メチレンと水を加え、有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥させた後、減圧乾燥した。カラムクロマトグラフィー (クロロホルム-メタノール) で精製し、3-ベンジルオキシピコリン酸メチル 2.1 g (収率 62%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.99(\text{s}, 3\text{H}), 5.22(\text{s}, 2\text{H}), 7.29\sim 7.48(\text{m}, 7\text{H}), 8.29(\text{t}, 1\text{H})$

(3) 3-ベンジルオキシピコリン酸メチル 2.0 g を上記例 9 4 と同様に N-オキシドとした後アセチル化して 6-アセトキシ-3-ベンジルオキシピコリン酸メチルとした。このものをアルカリ加水分解して、3-ベンジルオキシ-6-ヒドロキシピコリン酸メチル 0.77 g (収率 36%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.93(\text{s}, 3\text{H}), 5.06(\text{s}, 2\text{H}), 6.77(\text{d}, 1\text{H}), 7.34\sim 7.44(\text{m}, 6\text{H})$

(4) 3-ベンジルオキシ-6-ヒドロキシ-ピコリン酸メチル 0.55 g をアセトン 55 ml およびヨウ化メチル 20 ml に溶解し、炭酸カリウム 1.4 g を加え、3時間還流した。冷却後、1 N塩酸で中和し減圧濃縮した後塩化メチレンと水を加え抽出し、有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥した後、減圧濃縮する。残さをカラムクロマトグラフィー（クロロホルム-メタノール）で精製し、標題化合物 0.28 g（収率 49%）を得られた。

例 98

3-ベンジルオキシ-6-メトキシ-ピコリン酸：

3-ベンジルオキシ-6-メトキシ-ピコリン酸メチル 20 mg をメタノール 1 ml に溶解し、1 N水酸化ナトリウム水溶液 0.33 ml を加えて室温で3時間反応させた後、1 N塩酸で pH 3 に調整し、沈殿をろ別した。標題化合物 12 mg（収率 63%）が得られた。

例 99

3-ヒドロキシ-6-メトキシ-ピコリン酸メチル：

3-ベンジルオキシ-6-メトキシ-ピコリン酸メチル 480 mg に 10%パラジウム-炭素 48 mg を加え、窒素置換した後メタノール 25 ml を加えた。更に水素置換した後激しく攪拌し反応させた。1時間後、ろ過しシリカゲルクロマトグラフィー（クロロホルム-メタノール）で精製し、標題化合物 240 mg（収率 76%）が得られた。

例 100

3-ヒドロキシ-6-メトキシピコリン酸：

3-ヒドロキシ-6-メトキシピコリン酸メチル 80 mg をメタノール 4 ml に溶解し、1 N水酸化ナトリウム水溶液（2 ml）を加えた。室温で3時間反応させ、1 N塩酸で pH 3 に調整し、沈殿をろ別した。標題化合物 56 mg（収率 76%）が得られた。

例 101

3-ベンジルオキシ-4,6-ジメトキシピコリン酸メチル：

(1) 例 97 と同様に、3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸（例 94 の化合物）1 g をメチルエステルとして、3-ベンジルオキシ-4-メトキシピ

コリン酸メチル 0.86 g (収率 81%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.82(\text{s}, 3\text{H}), 3.83(\text{s}, 3\text{H}), 5.02(\text{s}, 2\text{H}), 6.86(\text{d}, 1\text{H}), 7.19\sim 7.41(\text{m}, 5\text{H}), 8.22(\text{d}, 1\text{H})$

(2) 例 94 と同様に 3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸メチル 0.80 g をメタクロロ過安息香酸により酸化して、3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸メチル-N-オキシド 0.69 g (収率 81%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.83(\text{s}, 3\text{H}), 3.86(\text{s}, 3\text{H}), 5.04(\text{s}, 2\text{H}), 6.74(\text{d}, 1\text{H}), 7.19\sim 7.41(\text{m}, 5\text{H}), 7.91(\text{d}, 1\text{H})$

(3) 3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸メチル-N-オキシド 672 mg を無水酢酸 33.6 ml に溶解し、100℃にて一晩反応させた。減圧濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィー (酢酸エチル-ヘキサン=1:1) で精製し、6-アセトキシ-3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸メチル 173 mg (収率 22%) および 5-アセトキシ-3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸メチル 87 mg (収率 11%) を得た。

6-アセトキシ-3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸メチル

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.25(\text{s}, 3\text{H}), 3.82(\text{s}, 3\text{H}), 3.88(\text{s}, 3\text{H}), 5.02(\text{s}, 2\text{H}), 6.71(\text{s}, 1\text{H}), 7.19\sim 7.43(\text{m}, 5\text{H})$

5-アセトキシ-3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸メチル

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.37(\text{s}, 3\text{H}), 3.92(\text{s}, 3\text{H}), 4.00(\text{s}, 3\text{H}), 5.10(\text{s}, 2\text{H}), 7.19\sim 7.43(\text{m}, 5\text{H}), 8.19(\text{s}, 1\text{H})$

(4) 例 97 と同様に、6-アセトキシ-3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸メチルをアルカリ加水分解して、3-ベンジルオキシ-6-ヒドロキシ-4-メトキシピコリン酸メチル 96 mg (収率 85%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.80(\text{s}, 3\text{H}), 3.81(\text{s}, 3\text{H}), 4.87(\text{s}, 2\text{H}), 6.04(\text{s}, 1\text{H}), 7.19\sim 7.37(\text{m}, 5\text{H}), 9.39(\text{br}, 1\text{H})$

(5) 例 97 と同様に、3-ベンジルオキシ-6-ヒドロキシ-4-メトキシピコリン酸メチル 90 mg をメチル化して、標題化合物 33 mg (収率 35%) を得た。

例 102

3-ベンジルオキシ-4, 6-ジメトキシピコリン酸:

3-ベンジルオキシ-4, 6-ジメトキシピコリン酸メチル 33 mg をメタノール 2 ml に溶解し、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 0.54 ml を加えた。室温で4時間反応させ、1 N 塩酸で中和後、減圧濃縮し、標題化合物を得た。

例 103

3-ベンジルオキシ-4, 5-ジメトキシピコリン酸メチル:

(1) 例 101 と同様に、5-アセトキシ-3-ベンジルオキシ-4-メトキシピコリン酸メチル 87 mg をアルカリ加水分解して、3-ベンジルオキシ-5-ヒドロキシ-4-メトキシピコリン酸メチル 71 mg (収率 93%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.84(\text{s}, 3\text{H}), 3.98(\text{s}, 3\text{H}), 5.01(\text{s}, 2\text{H}), 7.19\sim 7.42(\text{m}, 5\text{H}), 8.12(\text{s}, 1\text{H})$

(2) 例 101 と同様に、3-ベンジルオキシ-5-ヒドロキシ-4-メトキシピコリン酸メチル 71 mg から標題化合物 21 mg (収率 28%) を得た。

例 104

3-ベンジルオキシ-4, 5-ジメトキシピコリン酸:

3-ベンジルオキシ-4, 5-ジメトキシピコリン酸メチル 20 mg をメタノール 1 ml に溶解し、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 0.33 ml を加えた。室温で3時間反応させ、1 N 塩酸で中和後、減圧濃縮して、標題化合物を得た。

例 105

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(2'-フェノキシエチルオキシ)ピコリンアミド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを4-(2'-フェノキシエチルオキシ)アニリンに変えた以外は例 29 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 106

(1'R)-3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(1'-フェニルエチル)ピコリンアミド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを(R)-(+)- α -メチルベンゼンに変えた以外は例 29 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 107

(1'S) - 3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(1'-フェニルエチル) ピコリンアミド:

4-(4'-メトキシフェノキシ) アニリンを (S) - (-) - α -メチルベンジルアミンに変えた以外は例 29 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 108

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-1', 1', 3', 3'-テトラメチルブチルピコリンアミド:

4-(4'-メトキシフェノキシ) アニリンを 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルアミンに変えた以外は例 29 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 109

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(3"-フェニルプロピルオキシ) ピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ) アニリンを 4-(3'-フェニルプロピルオキシ) アニリンに変えた以外は例 29 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 110

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-(3'-クロロ-4'-フェネチルオキシ) ピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ) アニリンを 3-クロロ-4-フェネチルオキシアニリンに変えた以外は例 29 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 111

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(2', 5'-ジクロロペンチル) ピコリンアミド:

4-(4'-メトキシフェノキシ) アニリンを 1-アミノ-2, 5-ジクロロペンタンに変えた以外は例 29 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 112

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-3'-フェニルプロピルピコリンアミド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを3-フェニル-1-プロピルアミンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例113

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-4'-フェニルブチルピコリンアミド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを4-フェニルブチルアミンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例114

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-t-ブチルピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを4-t-ブチルアニリンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例115

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-トリフルオロメチルピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを4-トリフルオロメチルアニリンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例116

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-トリフルオロメトキシピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを4-トリフルオロメトキシアニリンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例117

(1'S)-3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(1'-シクロヘキシルエチル)ピコリンアミド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを(S)-(+)-1-シクロヘキシルエチルアミンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例118

(1'R)-3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(1'-シクロヘキシルエチル)ピコリンアミド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを(R)-(-)-1-シクロヘキシルエチルアミンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例119

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(4"-クロロフェネチルオキシ)ピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを4-(4'-クロロフェネチルオキシ)アニリンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例120

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-フルオロピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを4-フルオロアニリンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例121

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-フルオロ-4'-メチルピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを2'-フルオロ-4'-メチルアニリンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例122

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-3', 5'-ジフルオロピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを3, 5-ジフルオロアニリンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例123

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを4'-メチルアニリンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例124

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-(3"-フェノキシプロピルオキシ)ピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを4-(3'-フェノキシプロピルオキシ)アニリンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例125

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-ネオペンチルピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを4-ネオペンチルアニリンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例126

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(2-ピリジル)ピコリンアミド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを2-アミノピリジンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例127

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-3', 4'-ジクロロピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを3, 4-ジクロロアニリンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例128

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-t-ブチル-2', 6'-ジメチルピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを4-t-ブチル-2, 6-ジメチルアニリンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例129

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-t-ブチル-2'-クロロピコリンアニリド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを4-t-ブチル-2'-クロロアニリンに変えた以外は例29と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例130

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(5'-t-ブチルイソキサゾール-3'-イル)ピコリンアミド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを3-アミノ-5-t-ブチルイ

ソオキサゾールに変えた以外は例 29 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 131

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(4'-t-ブチルチアゾール-2'-イル)ピコリンアミド:

4-(4'-メトキシフェノキシ)アニリンを2-アミノ-4-t-ブチルチアゾールに変えた以外は例 29 と同様の方法によって標題化合物を調製した。

例 132

3-アセチルオキシ-4-メトキシ-3'-ベンジルオキシピコリンアニリド:

3-ヒドロキシ-4-メトキシ-3'-ベンジルオキシピコリンアニリド 20 mg を無水酢酸 1 ml に溶解し、80℃にて3時間反応させた。反応液を減圧濃縮し、クロロホルムで抽出した後、飽和炭酸水素ナトリウム溶液と、次いで飽和食塩水とで洗浄した後に、無水硫酸ナトリウム上で乾燥後減圧濃縮して残留物を得た。得られた残留物をシリカゲルカラム(クロロホルム)で精製し、標題化合物 15 mg (収率 67%) を得た。

製造例の化合物一覧表/NMR測定結果

上記の各例において製造した化合物は、下記の表 1、表 2、表 3、および表 4 に示した通りである。また、上記の各例において製造した化合物の NMR スペクトルデータ (1H-NMR σ (ppm)) は下記の表 5 に示した通りである。表 5 中における c、d、m、w は測定溶媒を意味するものであり、c は CDCl_3 、d は $\text{DMSO}-d_6$ 、m はメタノール- d_4 、w は D_2O を示す。

製剤の調製

下記の各例に従って、本発明の化合物を含んでなる、製剤を調製した。

製剤例 1: 乳剤

上記で製造した本発明の化合物の各々 20 重量部をキシレン 50 重量部および DMF 20 重量部に溶解し、これにポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル 10 重量部を加え、攪拌混合して各々 20% 乳剤を得た。

製剤例 2: 水和剤

上記で製造した本発明の化合物の各々 25 重量部を、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル 7 重量部、リグニンスルホン酸カルシウム 3 重量部、クレ- 30 重量部および珪藻土 35 重量部を混合した中に加え、ジュースミキサーで均一に攪拌混合して 25%水和剤を得た。

製剤例 3 : 粒剤

上記で製造した本発明の化合物の各々 5 重量部に、リグニンスルホン酸カルシウム 2 重量部、ベントナイト 40 重量部およびタルク 53 重量部を加え充分攪拌混合する。ついで、これらの混合物に適量の水を加えて攪拌し、よく練合した後造粒機で製粒し、通風乾燥して 5%粒剤を得た。

製剤例 4 : 粉剤

上記で製造した本発明化合物の各々 2 重量部を適量のアセトンに溶解し、これにタルク 37 重量部、ステアリン酸カルシウム 1 重量部およびクレ- 60 重量部を加え、ジュースミキサーで攪拌混合し、アセトンを蒸発除去して 2%粉剤を得た。

評価試験

上記の製剤を用いて、植物病原菌に対する防除活性を有することを下記の試験例を行うことによって評価した。。

試験例 1 : イネいもち病に対する予防効果

製剤例 1 でした 20%乳剤を水で希釈して 100 ppm の薬液を調製した。人工気象室内で第 4 葉期に生育させたイネ (品種 : 十石) に薬液を茎葉散布した。薬剤が散布されたイネ苗を風乾したのち、イネいもち病菌 (Pyricularia oryzae) の分生孢子懸濁液を噴霧接種した。接種後 40 時間は、湿度 100% に保った接種箱内に静置して感染好適条件としたのち、人工気象室に移して発病させた。接種 6 日後に無処理区と比較して一葉あたりの病斑数から防除価を算出した。評価は下記の判定基準にしたがって行った。

- | | |
|---------|------------|
| A : 防除価 | 100% ~ 80% |
| B : 防除価 | 79% ~ 50% |
| C : 防除価 | 49% ~ 0% |

上記の製造例によって製造された、例番号 1、4、6、9、10、11、12、

13、15、16、17、18、19、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、42、43、45、47、48、49、51、53、54、55、56、57、58、59、60、61、63、68、69、70、71、72、73、75、76、77、78、79、81、82、83、86、88、105、106、107、108、109、110、114、115、116、117、118、119、120、121、122、123、124、125、126の化合物が、Aの防除価を示した。なお、薬害は認められなかった。

試験例2：コムギ赤さび病に対する予防効果

製剤例1でした20%乳剤を水で希釈して200ppmの薬液を調製した。人工気象室内で第4葉期に生育させたコムギ（品種：農林61号）に薬液を茎葉散布した。薬剤が散布されたコムギ苗を風乾したのち、コムギ赤さび病菌（Puccinia recondita）の夏孢子懸濁液を噴霧接種した。人工気象室に移して発病させ、接種14日後に無処理区と比較し、上記の判定基準にしたがって、発病面積から防除価を算出した。

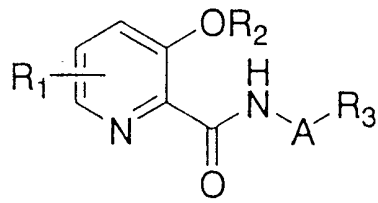
上記の製造例によって製造された、例番号29、43、53、56、57、59、63の化合物が、Aの防除価を示した。なお、薬害は認められなかった。

試験例3：キュウリうどんこ病に対する予防効果

上記の製造例によって製造された、製剤例1でした20%乳剤を水で希釈して200ppmの薬液を調製した。温室内で第1葉令に生育させキュウリ（品種：四葉）に薬液を茎葉散布した。風乾後、キュウリうどんこ病菌（Sphaerotheca fuliginea）の孢子懸濁液をキュウリ葉面に噴霧接種した。人工気象室に移して発病させ、接種10日後に無処理区と比較し、上記の判定基準にしたがって、発病面積から防除効果を算出した。

上記の製造例によって製造された、例番号6、23、28、29、33、34、35、36、40、48、56、71、111、114の化合物が、Aの防除価を示した。なお、薬害は認められなかった。

表 1

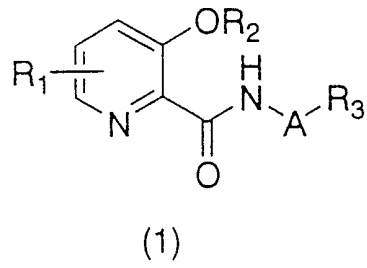


(1)

R_1 および R_2 はHである

例	A - R ₃	例	A - R ₃
1		5	
2		6	
3		7	
4			

表 2



R₁は4-メトキシ基である

R₂は水素原子であるが、但し、

例8, 例131はベンジル基

であり、例132はアセチル基

である

例	A-R ₃	例	A-R ₃
8		13	
9		14	
10		15	
11		16	
12		17	

表 2 (続き)

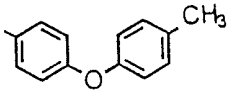
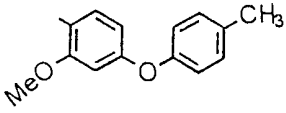
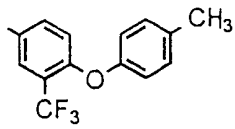
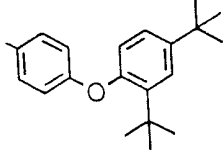
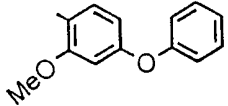
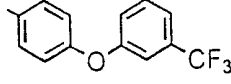
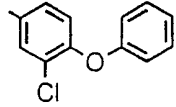
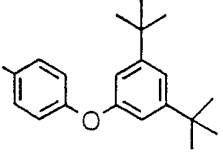
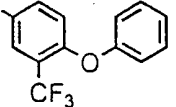
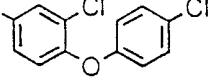
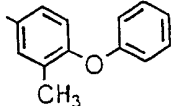
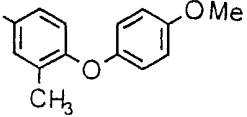
例	A - R ₃	例	A - R ₃
18		24	
19		25	
20		26	
21		27	
22		28	
23		29	

表 2 (続き)

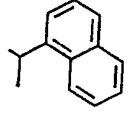
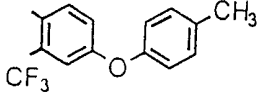
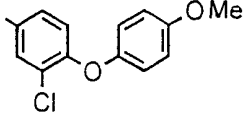
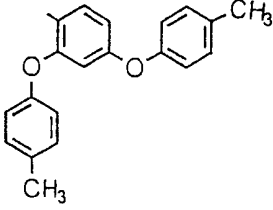
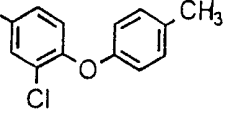
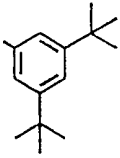
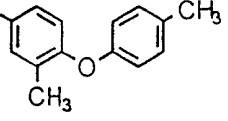
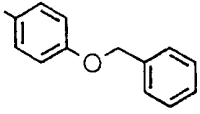
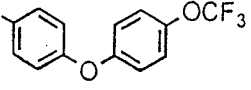
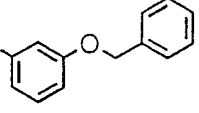
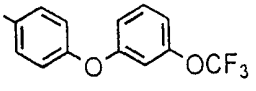
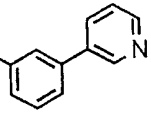
例	A - R ₃	例	A - R ₃
30		36	
31		37	
32		38	
33		39	
34		40	
35		41	

表 2 (続き)

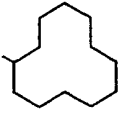
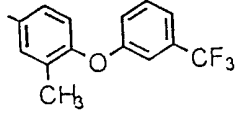

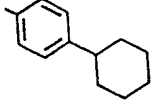
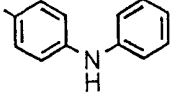
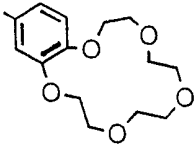

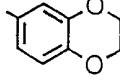
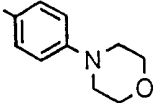
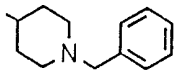
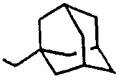
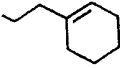
例	A-R ₃	例	A-R ₃
42		48	
43		49	
44		50	
45		51	
46		52	
47		53	

表 2 (続き)

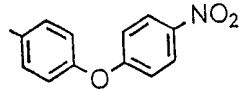

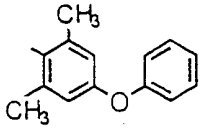
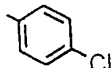
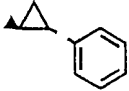
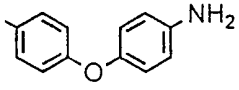

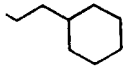
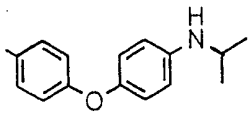
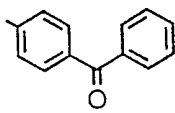

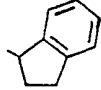
例	A-R ₃	例	A-R ₃
54		60	
55		61	
56		62	
57		63	
58		64	
59		65	

表 2 (続き)

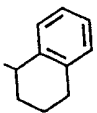
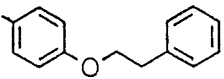

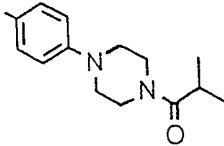
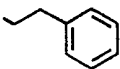



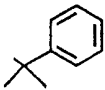
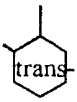
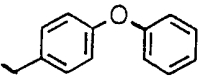
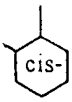
例	A-R ₃	例	A-R ₃
66		72	
67		73	
68		74	
69		75	
70		76	
71		77	

表 2 (続き)


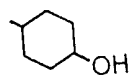

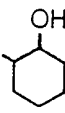







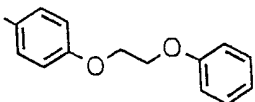
例	A-R ₃	例	A-R ₃
78		84	
79		85	
80		86	
81		87	
82		88	
83		105	

表 2 (続き)

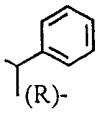
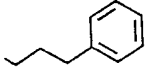
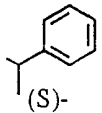
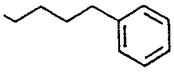
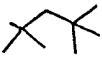
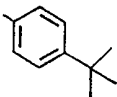
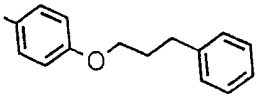
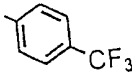
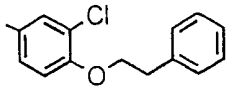
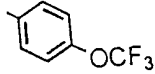
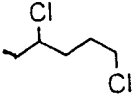
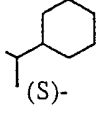
例	A - R ₃	例	A - R ₃
106		112	
107		113	
108		114	
109		115	
110		116	
111		117	

表 2 (続き)

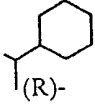
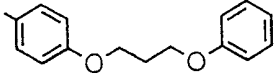
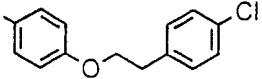
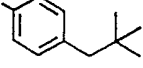


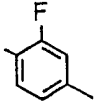
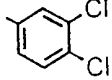
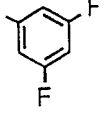
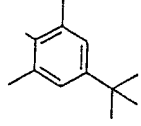

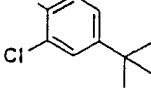
例	A-R ₃	例	A-R ₃
118		124	
119		125	
120		126	
121		127	
122		128	
123		129	

表 2 (続き)

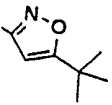
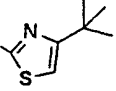
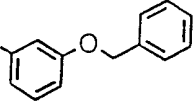
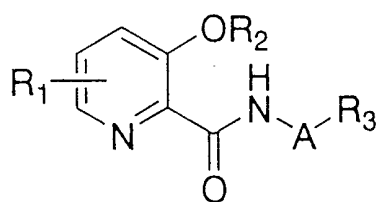
例	A - R ₃
130	 <chem>CC(C)(C)C1=CN(O)=C1</chem>
131	 <chem>CC(C)(C)C1=NS=C1</chem>
132	 <chem>Oc1ccc(OCC2=CC=CC=C2)cc1</chem>

表 3



(1)

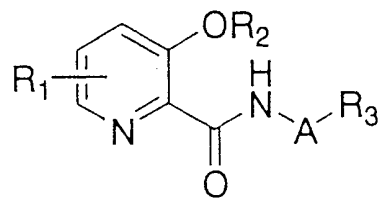
R₁は6-メトキシ基である

R₂は水素原子であるが、但し、

例89のみベンジル基である

例	A-R ₃
89	
90	
91	

表 4



(1)

R₁はジメトキシ基であるR₂は水素原子である

例	化合物
9 2	
9 3	

表 5

化合物No.	¹ H-NMR δ (ppm)	測定溶媒
1	6.94-7.06(m, 5H), 7.25-7.35(m, 4H), 7.59-7.63(m, 2H), 8.06(dd, 1H), 9.82(s, 1H), 11.86(s, 1H)	c
2	3.97(s, 2H), 7.17-7.22(m, 5H), 7.26-7.39(m, 4H), 7.61(m, 2H), 8.10(dd, 1H), 9.85(s, 1H), 11.94(s, 1H)	c
3	0.72-0.82(m, 6H), 1.16-1.23(m, 6H), 1.50-1.56(m, 4H), 2.77-2.81(m, 2H), 6.78-7.37(m, 7H), 7.55-7.61(m, 2H), 8.09(dd, 1H), 9.81(s, 1H), 11.97(s, 1H)	c
4	1.32(s, 9H), 6.95(d, 2H), 7.05(d, 2H), 7.35(d, 2H), 7.36(dd, 1H), 7.40(dd, 1H), 7.66(d, 2H), 8.13(dd, 1H), 9.88(br, 1H), 11.95(s, 1H)	c
5	1.33(s, 9H), 1.42(s, 9H), 6.76(d, 1H), 7.02(d, 2H), 7.14(dd, 1H), 7.36(dd, 1H), 7.40(dd, 1H), 7.41(d, 1H), 7.64(d, 2H), 8.13(dd, 1H), 9.86(br, 1H), 11.98(s, 1H)	c
6	7.09(d, 2H), 7.17(d, 1H), 7.37(dd, 1H), 7.30-7.46(m, 3H), 7.42(dd, 1H), 7.73(d, 2H), 8.13(dd, 1H), 9.94(br, 1H), 11.88(s, 1H)	c
7	1.23-1.49(m, 5H), 1.64(m, 1H), 1.79(m, 2H), 2.02(m, 2H), 3.92(m, 1H), 7.29(dd, 1H), 7.33(dd, 1H), 7.93(br, 1H), 8.04(dd, 1H), 12.33(s, 1H)	c
8	4.01(s, 3H), 5.05(s, 2H), 6.93-7.12(m, 6H), 7.27-7.48(m, 7H), 7.74-7.78(m, 2H), 8.31(d, 1H), 10.46(s, 1H)	d
9	3.96(s, 3H), 6.89-7.10(m, 6H), 7.24-7.34(m, 2H), 7.64-7.67(m, 2H), 8.01(d, 1H), 9.90(s, 1H), 12.17(s, 1H)	c
10	1.33(s, 9H), 3.98(s, 3H), 6.91(d, 1H), 6.95(d, 2H), 7.02(d, 2H), 7.35(d, 2H), 7.65(d, 2H), 8.03(d, 1H), 9.91(br, 1H), 12.20(s, 1H)	c
11	3.90(s, 3H), 6.75-7.08(m, 5H), 7.25-7.45(m, 5H), 7.94(d, 1H), 9.87(s, 1H), 12.01(s, 1H)	c
12	3.89(s, 3H), 6.80-7.12(m, 7H), 7.29-7.33(m, 2H), 7.91(d, 1H), 8.48(d, 1H), 10.51(s, 1H), 12.09(s, 1H)	c
13	3.95(s, 3H), 3.97(s, 2H), 6.89(d, 1H), 7.16-7.29(m, 7H), 7.60(d, 2H), 8.00(d, 1H), 9.88(s, 1H), 12.20(s, 1H)	c
14	3.96(s, 3H), 6.94(d, 1H), 7.18-7.30(m, 5H), 7.40(d, 2H), 7.66(d, 2H), 8.01(d, 1H), 9.97(s, 1H), 12.05(s, 1H)	c
15	3.79(s, 3H), 3.95(s, 3H), 6.86-6.98(m, 7H), 7.61(d, 2H), 8.00(d, 1H), 9.87(s, 1H), 12.19(s, 1H)	c
16	3.97(s, 3H), 6.92(d, 1H), 7.04-7.07(m, 3H), 7.59(d, 2H), 7.92(m, 1H), 8.03(d, 1H), 8.06(d, 1H), 10.08(s, 1H), 11.85(s, 1H)	c
17	3.96(s, 3H), 6.90(d, 1H), 7.04-7.10(m, 4H), 7.29-7.35(m, 1H), 7.40-7.43(m, 2H), 7.50-7.56(m, 4H), 7.67-7.69(m, 2H), 8.01(d, 1H), 9.92(s, 1H), 12.17(s, 1H)	c
18	2.34(s, 3H), 3.98(s, 3H), 6.91(d, 1H), 6.92(d, 2H), 7.02(d, 2H), 7.12(d, 2H), 7.65(d, 2H), 8.03(d, 1H), 9.90(br, 1H), 12.20(s, 1H)	c
19	2.35(s, 3H), 3.98(s, 3H), 6.92-6.98(m, 4H), 7.17(d, 2H), 7.81(dd, 1H), 8.01(d, 1H), 8.04(d, 1H), 10.00(br, 1H), 11.96(s, 1H)	c
20	3.92(s, 3H), 3.97(s, 3H), 6.64(dd, 1H), 6.69(d, 1H), 6.91(d, 1H), 7.02(dd, 2H), 7.11(m, 1H), 7.34(dd, 2H), 8.07(d, 1H), 8.38(d, 1H), 10.38(br, 1H), 12.30(s, 1H)	c

表 5 (続き)

化合物No.	$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)	測定溶媒
21	3.98(s, 3H), 6.91-7.29(m, 5H), 7.33(m, 2H), 7.53(m, 1H), 7.97(d, 1H), 8.03(d, 1H), 9.97(br, 1H), 11.99(s, 1H)	c
22	3.98(s, 3H), 6.93(d, 1H), 6.99(d, 1H), 7.04(dd, 2H), 7.16(t, 1H), 7.37(dd, 2H) 7.84(dd, 1H), 8.03(d, 1H), 8.04(d, 1H), 10.02(br, 1H), 11.94(s, 1H)	c
23	2.27(s, 3H), 3.98(s, 3H), 6.91(m, 1H), 6.91(dd, 2H), 6.95(d, 1H), 7.05(t, 1H), 7.31(dd, 2H), 7.49(dd, 1H), 7.64(d, 1H), 8.03(d, 1H), 9.91(br, 1H), 12.21(s, 1H)	c
24	2.34(s, 3H), 3.91(s, 3H), 3.97(s, 3H), 6.60(dd, 1H), 6.66(d, 1H), 6.90(d, 1H), 6.92(d, 2H), 7.14(d, 2H), 8.06(d, 1H), 8.34(d, 1H), 10.36(br, 1H), 12.31(s, 1H)	c
25	1.32(s, 9H), 1.42(s, 9H), 3.98(s, 3H), 6.75(d, 1H), 6.91(d, 1H), 7.01(d, 2H), 7.14(dd, 1H), 7.41(d, 1H), 7.64(d, 2H), 8.03(d, 1H), 9.89(br, 1H), 12.23(s, 1H)	c
26	3.98(s, 3H), 6.93(d, 1H), 7.08(d, 2H), 7.16(d, 1H), 7.26(s, 1H), 7.34(d, 1H), 7.43(dd, 1H), 7.73(d, 2H), 8.04(d, 1H), 9.97(br, 1H), 12.13(s, 1H)	c
27	1.30(s, 18H), 3.98(s, 3H), 6.88(d, 2H), 6.91(d, 1H), 7.04(d, 2H), 7.18(t, 1H) 7.66(d, 2H), 8.03(d, 1H), 9.92(br, 1H), 12.22(s, 1H)	c
28	3.98(s, 3H), 6.89(d, 2H), 6.93(d, 1H), 7.04(d, 1H), 7.28(d, 2H), 7.55(dd, 1H), 7.97(d, 1H), 8.03(d, 1H), 9.98(br, 1H), 11.95(s, 1H)	c
29	2.28(s, 3H), 3.78(s, 3H), 3.95(s, 3H), 6.80-6.90(m, 6H), 7.41(dd, 1H), 7.59(d, 1H), 8.00(d, 1H), 9.85(s, 1H), 12.21(s, 1H)	c
30	1.77(d, 3H), 3.92(s, 3H), 6.05(t, 1H), 6.83(d, 1H), 7.44-7.59(m, 4H), 7.80(d, 1H), 7.86(d, 1H), 7.89(d, 1H), 8.14(d, 1H), 8.33(br, 1H), 12.41(s, 1H)	c
31	3.79(s, 3H), 3.96(s, 3H), 6.85-6.98(m, 6H), 7.45(dd, 1H), 7.91(d, 1H), 8.00(d, 1H), 9.91(br, 1H), 11.99(s, 1H)	c
32	2.33(s, 3H), 3.98(s, 3H), 6.88(d, 2H), 6.92(d, 1H), 6.98(d, 1H), 7.14(d, 2H) 7.50(dd, 1H), 7.95(d, 1H), 8.03(d, 1H), 9.95(br, 1H), 12.01(s, 1H)	c
33	2.28(s, 3H), 2.32(s, 3H), 3.98(s, 3H), 6.82(d, 2H), 6.91(d, 1H), 6.92(d, 1H), 7.11(d, 2H), 7.46(dd, 1H), 7.62(d, 1H), 8.03(d, 1H), 9.89(br, 1H), 12.22(s, 1H)	c
34	3.98(s, 3H), 6.92(d, 1H), 7.01(d, 2H), 7.06(d, 2H), 7.09(d, 2H), 7.71(d, 2H), 8.04(d, 1H), 9.95(br, 1H), 12.14(s, 1H)	c
35	3.98(s, 3H), 6.86(m, 1H), 6.93(d, 1H), 6.90-6.96(m, 2H), 7.09(d, 2H), 7.33(dd, 1H), 7.73(d, 2H), 8.04(d, 1H), 9.97(br, 1H), 12.14(s, 1H)	c
36	2.36(s, 3H), 3.98(s, 3H), 6.93(d, 1H), 6.94(d, 2H), 7.18(d, 2H), 7.19(dd, 1H), 7.30(d, 1H), 8.07(d, 1H), 8.23(d, 1H), 10.37(br, 1H), 11.85(s, 1H)	c
37	2.31(s, 3H), 2.34(s, 3H), 3.96(s, 3H), 6.57(d, 1H), 6.70(dd, 1H), 6.87(d, 2H), 6.88(d, 1H), 7.01(d, 2H), 7.10(d, 2H), 7.16(d, 2H), 7.99(d, 1H), 8.42(d, 1H), 10.47(br, 1H), 12.20(s, 1H)	c
38	1.36(s, 18H), 3.98(s, 3H), 6.91(d, 1H), 7.25(d, 1H), 7.56(d, 2H), 8.04(d, 1H), 9.91(br, 1H), 12.33(s, 1H)	c
39	3.95(s, 3H), 5.06(s, 2H), 6.89(d, 1H), 6.97-7.00(m, 2H), 7.29-7.43(m, 5H) 7.60(d, 2H), 8.00(d, 1H), 9.82(s, 1H), 12.25(s, 1H)	c
40	3.95(s, 3H), 5.09(s, 2H), 6.79(d, 1H), 6.89(d, 1H), 7.17-7.45(m, 7H), 8.01(d, 1H), 9.93(br, 1H), 12.15(s, 1H)	c

表 5 (続き)

化合物No.	¹ H-NMR δ (ppm)	測定溶媒
41	3.97(s, 3H), 6.92(d, 1H), 7.36-7.40(m, 2H), 7.49(dd, 1H), 7.71(d, 1H), 7.91(m, 1H), 7.99-8.04(m, 2H), 8.60(m, 1H), 8.87(d, 1H), 10.06(s, 1H), 12.08(s, 1H)	c
42	1.36-1.70(m, 20H), 1.73(m, 2H), 3.92(s, 3H), 4.18(m, 1H), 6.83(d, 1H), 7.85(br, 1H), 7.92(dd, 1H), 12.59(s, 1H)	c
43	1.45-1.72(m, 12H), 1.91(m, 2H), 3.92(s, 3H), 4.12(m, 1H), 6.83(d, 1H), 7.92(dd, 1H), 7.97(br, 1H), 12.60(s, 1H)	c
44	3.90(s, 3H), 5.64(br, 1H), 6.86(m, 2H), 6.99(d, 2H), 7.04(d, 2H), 7.19(m, 1H) 7.54(d, 2H), 7.96(dd, 1H), 9.79(br, 1H), 12.23(s, 1H)	c
45	1.71(m, 6H), 2.12(m, 9H), 3.91(s, 3H), 6.82(d, 1H), 7.87(br, 1H), 7.90(dd, 1H), 12.69(s, 1H)	c
46	3.14(m, 4H), 3.85(m, 4H), 3.95(s, 3H), 6.88(d, 1H), 6.92(d, 2H), 7.59(d, 2H), 8.00(d, 1H), 9.80(br, 1H), 12.29(s, 1H)	c
47	1.53(m, 6H), 1.67(m, 6H), 1.98(m, 3H), 3.11(d, 2H), 3.93(s, 3H), 6.84(d, 1H) 7.95(d, 1H), 8.13(br, 1H), 12.55(s, 1H)	c
48	2.25(s, 3H), 3.98(s, 3H), 6.93(d, 1H), 6.98(d, 1H), 7.05(d, 1H), 7.16(m, 1H), 7.28(d, 1H), 7.40(dd, 1H), 7.53(dd, 1H), 7.68(d, 1H), 8.04(d, 1H), 9.95(br, 1H), 12.15(s, 1H)	c
49	1.23-1.28(m, 1H), 1.36-1.44(m, 4H), 1.73-1.78(m, 1H), 1.81-1.91(m, 5H) 3.97(s, 3H), 6.91(d, 1H), 7.24(d, 2H), 7.61(d, 2H), 8.03(d, 1H), 9.89(br, 1H), 12.28(s, 1H)	c
50	3.75(m, 8H), 3.90(m, 4H), 3.95(s, 3H), 4.15(m, 4H), 6.87(m, 2H), 7.09(dd, 1H) 7.43(d, 1H), 7.99(d, 1H), 9.83(br, 1H), 12.20(s, 1H)	c
51	3.95(s, 3H), 4.25(m, 4H), 6.85(d, 1H), 6.88(d, 1H), 7.08(dd, 1H), 7.32(m, 1H) 7.99(dd, 1H), 9.77(br, 1H), 12.23(s, 1H)	c
52	1.63(m, 2H), 1.98(m, 2H), 2.17(m, 2H), 2.84(m, 2H), 3.50(s, 2H), 3.92(s, 3H) 3.92(m, 1H), 6.84(d, 1H), 7.24(m, 1H), 7.30(d, 4H), 7.93(dd, 1H), 7.93(br, 1H), 12.47(s, 1H)	c
53	1.53(m, 2H), 1.63(m, 2H), 1.97(m, 4H), 2.23(t, 2H), 3.49(m, 2H), 3.92(s, 3H) 5.51(s, 1H), 6.83(d, 1H), 7.92(dd, 1H), 8.01(br, 1H), 12.52(s, 1H)	c
54	3.99(s, 3H), 6.94(d, 1H), 7.04(d, 2H), 7.14(d, 2H), 7.79(d, 2H), 8.05(d, 1H), 8.22(d, 2H), 10.02(br, 1H), 12.06(s, 1H)	c
55	2.26(s, 6H), 3.98(s, 3H), 6.78(s, 2H), 6.93(d, 1H), 7.04(d, 2H), 7.11(t, 1H), 7.35(t, 2H), 8.05(d, 1H), 9.34(br, 1H), 12.27(s, 1H)	c
56	1.32-1.40(m, 2H), 2.21-2.25(m, 1H), 3.06-3.11(m, 1H), 3.94(s, 3H) 6.87(d, 1H), 7.18-7.22(m, 3H), 7.30(t, 2H), 7.95(d, 1H), 8.19(br, 1H), 12.36(s, 1H)	c
57	1.45-1.70(m, 10H), 2.00(m, 2H), 3.92(s, 3H), 4.08(m, 1H), 6.83(d, 1H), 7.93(dd, 1H), 7.96(br, 1H), 12.60(s, 1H)	c
58	1.22(d, 6H), 3.59(m, 1H), 3.97(s, 3H), 6.58(d, 2H), 6.89(d, 2H), 6.91(d, 1H), 6.96(d, 2H), 7.60(d, 2H), 8.02(d, 1H), 9.86(br, 1H), 12.24(s, 1H)	c
59	1.17-1.51(m, 5H), 1.64(m, 1H), 1.77(m, 2H), 1.98(m, 2H), 3.89(m, 1H), 3.92(s, 3H), 6.83(d, 1H), 7.92(br, 1H), 7.93(dd, 1H), 12.60(s, 1H)	c
60	3.98(s, 3H), 6.92(d, 1H), 7.19(t, 1H), 7.40(t, 2H), 7.72(d, 2H), 8.04(d, 1H), 9.96(br, 1H), 12.20(s, 1H)	c

表 5 (続き)

化合物No.	$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)	測定溶媒
61	3.98(s, 3H), 6.93(d, 1H), 7.36(d, 2H), 7.68(d, 2H), 8.03(d, 1H), 9.97(br, 1H) 12.04(s, 1H)	c
62	3.97(s, 3H), 6.69(d, 2H), 6.88(d, 2H), 6.91(d, 1H), 6.97(d, 2H), 7.61(d, 2H), 8.02(d, 1H), 9.87(br, 1H), 12.23(s, 1H)	c
63	0.89(m, 2H), 1.13(m, 2H), 1.30(m, 1H), 1.45(m, 4H), 1.64(m, 4H), 3.39(m, 2H) 3.88(s, 3H), 6.79(d, 1H), 7.88(d, 1H), 7.92(br, 1H), 12.49(s, 1H)	c
64	3.92(s, 3H), 6.88(d, 1H), 7.43(t, 2H), 7.53(m, 1H), 7.73(m, 2H), 7.78(m, 2H) 7.83(m, 2H), 7.99(d, 1H), 10.13(br, 1H), 11.87(s, 1H)	c
65	1.96-2.05(m, 1H), 2.64-2.72(m, 1H), 2.91-2.99(m, 1H), 3.04-3.12(m, 1H), 3.96(s, 3H), 5.60-5.66(m, 1H), 6.86(d, 1H), 7.22-7.28(m, 3H), 7.36(d, 1H), 7.92(d, 1H), 8.24(br, 1H), 12.49(s, 1H)	c
66	1.88-2.00(m, 3H), 2.13-2.20(m, 1H), 2.79-2.91(m, 2H), 3.95(s, 3H), 5.30-5.36(m, 1H), 6.85(d, 1H), 7.13-7.22(m, 3H), 7.31(d, 1H), 7.91(d, 1H), 8.29(br, 1H), 12.53(s, 1H)	c
67	3.95(s, 3H), 4.64(d, 2H), 6.86(d, 1H), 7.28-7.38(m, 5H), 7.94(d, 1H), 8.36(br, 1H), 12.38(s, 1H)	c
68	2.95(t, 2H), 3.70(q, 2H), 3.94(s, 3H), 6.85(d, 1H), 7.23-7.26(m, 3H), 7.31-7.34(m, 2H), 7.92(d, 1H), 8.12(br, 1H), 12.44(s, 1H)	c
69	1.63(d, 3H), 3.94(s, 3H), 5.25(qu, 1H), 6.86(d, 1H), 7.28(m, 1H), 7.34-7.41(m, 4H), 7.95(d, 1H), 8.31(br, 1H), 12.38(s, 1H)	c
70	1.83(s, 6H), 3.93(s, 3H), 6.86(d, 1H), 7.26(t, 1H), 7.35(t, 2H), 7.45(d, 2H), 7.96(d, 1H), 8.48(br, 1H), 12.35(s, 1H)	c
71	3.95(s, 3H), 4.60(d, 2H), 6.87(d, 1H), 6.97-7.02(m, 4H), 7.10(t, 1H), 7.31-7.35(m, 4H), 7.95(d, 1H), 8.34(br, 1H), 12.37(s, 1H)	c
72	3.11(t, 2H), 3.97(s, 3H), 4.19(t, 2H), 6.90(d, 1H), 6.92(d, 2H), 7.23-7.35(m, 5H), 7.60(d, 2H), 8.02(d, 1H), 9.83(br, 1H), 12.27(s, 1H)	c
73	1.16(d, 6H), 2.84(m, 1H), 3.16(br, 4H), 3.69(br, 2H), 3.80(br, 2H), 3.97(s, 3H) 6.90(d, 1H), 6.96(d, 2H), 7.62(d, 2H), 8.02(d, 1H), 9.84(br, 1H), 12.28(s, 1H)	c
74	1.61(m, 4H), 1.72(m, 4H), 3.06(t, 4H), 3.87(s, 3H), 6.79(d, 1H), 7.86(d, 1H) 8.94(br, 1H), 12.30(s, 1H)	c
75	0.97-1.07(m, 2H), 1.13-1.30(m, 3H), 1.55-1.64(m, 1H), 1.66-1.69(m, 1H), 1.73-1.81(m, 4H), 3.28(t, 2H), 3.94(s, 3H), 6.86(d, 1H), 7.95(d, 1H), 8.11(br, 1H), 12.55(s, 1H)	c
76	0.97(d, 3H), 1.13-1.19(m, 1H), 1.23-1.33(m, 2H), 1.35-1.44(m, 2H), 1.69-1.73(m, 1H), 1.78-1.84(m, 2H), 2.01-2.05(m, 1H), 3.58-3.62(m, 1H), 3.94(s, 3H), 6.86(d, 1H), 7.86(br, 1H), 7.95(d, 1H), 12.64(s, 1H)	c
77	0.94(d, 3H), 1.34-1.43(m, 2H), 1.53-1.70(m, 5H), 1.77-1.83(m, 1H), 1.90-1.96(m, 1H), 3.94(s, 3H), 4.17-4.22(m, 1H), 6.86(d, 1H), 7.96(d, 1H), 8.21(br, 1H), 12.61(s, 1H)	c
78	0.92(d, 3H), 0.97(d, 3H), 1.05-1.16(m, 2H), 1.25-1.40(m, 6H), 1.58(m, 1H), 1.63-1.83(m, 8H), 2.02-2.08(m, 1H), 3.80-3.88(m, 1H), 3.94(s, 3H), 3.95(s, 3H), 4.12-4.17(m, 1H), 6.85(d, 1H), 6.86(d, 1H), 7.87(br, 1H), 7.94(d, 1H), 7.97(d, 1H), 8.20(br, 1H), 12.60(s, 1H), 12.61(br, 1H)	c
79	1.59-1.62(m, 2H), 1.64-1.72(m, 2H), 1.76-1.79(m, 2H), 2.04-2.10(m, 2H), 3.94(s, 3H), 4.33-4.40(m, 1H), 6.85(d, 1H), 7.94(d, 1H), 7.94(br, 1H) 12.59(s, 1H)	c
80	0.70(m, 2H), 0.89(m, 2H), 2.90(m, 1H), 3.94(s, 3H), 6.86(d, 1H), 7.93(d, 1H), 8.03(br, 1H), 12.42(s, 1H)	c

表 5 (続き)

化合物No.	$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)	測定溶媒
81	1.77-1.80(m, 2H), 2.02-2.12(m, 2H), 2.39-2.46(m, 2H), 3.94(s, 3H), 4.53(m, 1H), 6.86(d, 1H), 7.95(d, 1H), 8.14(br, 1H), 12.47(s, 1H)	c
82	0.97(t, 3H), 1.26(d, 3H), 1.61(qu, 2H), 3.94(s, 3H), 4.00-4.12(m, 1H), 6.86(d, 1H), 7.86(br, 1H), 7.95(d, 1H), 12.61(s, 1H)	c
83	0.89(t, 3H), 1.30-1.34(m, 4H), 1.36-1.42(m, 2H), 1.59-1.67(m, 2H), 3.43(qu, 2H), 3.94(s, 3H), 6.86(d, 1H), 7.95(d, 1H), 8.04(br, 1H), 12.55(s, 1H)	c
84	1.39-1.52(m, 4H), 2.04-2.12(m, 4H), 3.68(m, 1H), 3.91(m, 1H), 3.94(s, 3H), 6.86(d, 1H), 7.89(br, 1H), 7.94(d, 1H), 12.49(s, 1H)	c
85	1.28-1.46(m, 4H), 1.79(m, 2H), 2.11(m, 2H), 3.51(m, 1H), 3.80(m, 1H), 3.95(s, 3H), 6.87(d, 1H), 7.96(d, 1H), 8.05(br, 1H), 12.26(s, 1H)	c
86	0.88(t, 3H), 1.26-1.42(m, 10H), 1.64(m, 2H), 3.43(m, 2H), 3.94(s, 3H), 6.86(d, 1H), 7.95(d, 1H), 8.03(br, 1H), 12.55(s, 1H)	c
87	0.88(t, 3H), 1.25-1.44(m, 8H), 3.43(m, 2H), 3.94(m, 2H), 3.94(s, 3H), 6.86(d, 1H), 7.95(d, 1H), 8.03(br, 1H), 12.54(s, 1H)	c
88	0.98(s, 9H), 1.56(t, 2H), 3.43-3.48(m, 2H), 3.94(s, 3H), 6.85(d, 1H), 7.94(d, 1H), 7.98(br, 1H), 12.53(s, 1H)	c
89	3.52(s, 3H), 4.95(s, 2H), 6.53(d, 1H), 6.98-7.01(m, 4H), 7.08-7.12(m, 1H), 7.26-7.35(m, 8H), 7.47-7.50(m, 2H), 8.31(br, 1H)	c
90	3.57(s, 3H), 6.60(d, 1H), 6.95-7.02(m, 4H), 7.08-7.12(m, 1H), 7.31-7.40(m, 3H), 7.65-7.69(m, 2H)	m
91	1.12-1.48(m, 5H), 1.68-2.17(m, 5H), 3.55(s, 3H), 3.94(m, 1H), 6.57(d, 1H), 7.16(d, 1H)	c
94	4.05(s, 3H), 5.15(s, 2H), 7.28-7.37(m, 4H), 7.47-7.50(m, 2H), 8.25(d, 1H)	m
95	4.03(s, 3H), 7.39(d, 1H), 8.04(d, 1H)	d
96	4.14(s, 3H), 7.46(d, 1H), 8.08(d, 1H)	m
97	3.44(s, 3H), 3.90(s, 3H), 4.93(s, 2H), 6.60(d, 1H), 7.25(d, 1H), 7.30-7.44(m, 5H)	c
98	3.51(s, 3H), 5.04(s, 2H), 6.52(d, 1H), 7.40-7.45(m, 5H), 7.61(d, 1H)	w
100	3.37(s, 3H), 6.41(d, 1H), 7.21(d, 1H)	w
101	3.80(s, 3H), 3.81(s, 3H), 3.85(s, 3H), 4.92(s, 2H), 6.27(s, 1H), 7.19-7.39(m, 5H)	c
103	3.91(s, 3H), 4.00(s, 3H), 4.01(s, 3H), 5.11(s, 2H), 7.19-7.42(m, 5H), 8.14(s, 1H)	c

表 5 (続き)

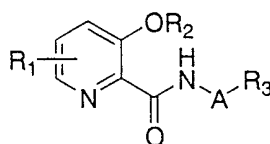
化合物No.	¹ H-NMR δ (ppm)	測定溶媒
105	3.95 (s, 3H), 4.32 (s, 4H), 6.89 (d, 1H), 6.96 (m, 5H), 7.28 (m, 2H), 7.61 (m, 2H) 8.00 (d, 1H), 9.84 (br, 1H), 12.24 (s, 1H)	c
106	1.61 (d, 3H), 3.92 (s, 3H), 5.23 (q, 1H), 6.84 (d, 1H), 7.27 (m, 1H), 7.36 (m, 4H) 7.93 (d, 1H), 8.28 (br, 1H), 12.36 (s, 1H)	c
107	1.61 (d, 3H), 3.92 (s, 3H), 5.23 (q, 1H), 6.84 (d, 1H), 7.27 (m, 1H), 7.35 (m, 4H) 7.93 (d, 1H), 8.28 (br, 1H), 12.36 (s, 1H)	c
108	1.01 (s, 9H), 1.52 (s, 6H), 1.83 (s, 2H), 3.91 (s, 3H), 6.81 (d, 1H), 7.90 (d, 1H), 8.07 (br, 1H), 12.72 (s, 1H)	c
109	2.04 (m, 2H), 2.75 (t, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.91 (t, 2H), 6.83-6.86 (m, 3H), 7.13-7.24 (m, 5H), 7.53 (d, 2H), 7.95 (d, 1H), 9.76 (br, 1H), 12.21 (s, 1H)	c
110	3.14 (t, 2H), 3.95 (s, 3H), 4.21 (t, 2H), 6.88 (m, 2H), 7.21-7.31 (m, 5H), 7.50 (m, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.99 (d, 1H), 9.82 (br, 1H), 12.06 (s, 1H)	c
111	1.99 (m, 2H), 2.09 (m, 2H), 3.60 (t, 2H), 3.90 (m, 1H), 3.95 (s, 3H), 4.12 (m, 2H), 6.88 (d, 1H), 7.99 (d, 1H), 8.44 (br, 1H), 12.16 (s, 1H)	c
112	1.97 (m, 2H), 2.71 (t, 2H), 3.46 (m, 2H), 3.93 (s, 3H), 6.84 (d, 1H), 7.16-7.29 (m, 5H), 7.93 (d, 1H), 8.05 (br, 1H), 12.46 (s, 1H)	c
113	1.62-1.76 (m, 4H), 2.65 (t, 2H), 3.44 (m, 2H), 3.92 (s, 3H), 6.83 (d, 1H), 7.15-7.18 (m, 3H), 7.25-7.28 (m, 2H), 7.92 (d, 1H), 8.01 (br, 1H), 12.48 (s, 1H)	c
114	1.31 (s, 9H), 3.95 (s, 3H), 6.89 (d, 1H), 7.40 (m, 2H), 7.60 (m, 2H), 8.01 (d, 1H), 9.87 (br, 1H), 12.26 (s, 1H)	c
115	3.97 (s, 3H), 6.92 (d, 1H), 7.64 (d, 2H), 7.83 (d, 2H), 8.03 (d, 1H), 10.12 (br, 1H), 11.89 (s, 1H)	c
116	3.96 (s, 3H), 6.91 (d, 1H), 7.24 (d, 2H), 7.73 (d, 2H), 8.01 (d, 1H), 9.99 (br, 1H), 11.99 (s, 1H)	c
117	1.00-1.30 (m, 5H), 1.25 (d, 3H), 1.42-1.50 (m, 1H), 1.63-1.83 (m, 5H), 3.94 (s, 3H), 3.94-4.03 (m, 1H), 6.86 (d, 1H), 7.92 (br, 1H), 7.95 (d, 1H), 12.63 (s, 1H)	c
118	1.00-1.28 (m, 5H), 1.23 (d, 3H), 1.43-1.48 (m, 1H), 1.65-1.83 (m, 5H), 3.94 (s, 3H), 3.94-4.03 (m, 1H), 6.87 (d, 1H), 7.94 (br, 1H), 7.95 (d, 1H), 12.64 (s, 1H)	c
119	3.05 (t, 2H), 3.95 (s, 3H), 4.14 (t, 2H), 6.88-6.92 (m, 3H), 7.19-7.31 (m, 4H), 7.58 (d, 2H), 8.00 (d, 1H), 9.82 (br, 1H), 12.24 (s, 1H)	c
120	3.94 (s, 3H), 6.92 (d, 1H), 7.10 (m, 2H), 7.68 (m, 2H), 8.03 (d, 1H), 9.94 (br, 1H), 12.11 (s, 1H)	c
121	2.35 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 6.92 (d, 1H), 6.97-7.00 (m, 2H), 8.05 (d, 1H), 8.25 (m, 1H), 10.16 (br, 1H), 12.04 (s, 1H)	c
122	3.96 (s, 3H), 6.61 (m, 1H), 6.91 (d, 1H), 7.32 (m, 2H), 8.01 (d, 1H), 10.04 (br, 1H), 11.79 (s, 1H)	c
123	2.33 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 6.89 (d, 1H), 7.18 (d, 2H), 7.57 (d, 2H), 8.01 (d, 1H), 9.87 (br, 1H), 12.25 (s, 1H)	c
124	2.25 (m, 2H), 3.95 (s, 3H), 4.11-4.17 (m, 4H), 6.88-6.94 (m, 6H), 7.24-7.28 (m, 2H), 7.57-7.60 (m, 2H), 8.00 (d, 1H), 9.82 (br, 1H), 12.26 (s, 1H)	c

表 5 (続き)

化合物No.	¹ H-NMR δ (ppm)	測定溶媒
125	0.89(s, 9H), 2.47(s, 2H), 3.95(s, 3H), 6.89(d, 1H), 7.13(d, 2H), 7.58(d, 2H), 8.01(d, 1H), 9.89(br, 1H), 12.25(s, 1H)	c
126	3.98(s, 3H), 6.93(d, 1H), 7.11(m, 1H), 7.78(m, 1H), 8.06(d, 1H), 8.31(m, 1H), 8.39(m, 1H), 10.48(br, 1H), 11.94(s, 1H)	c
127	3.96(s, 3H), 6.92(d, 1H), 7.33(m, 1H), 7.50(m, 1H), 7.69(m, 1H), 8.01(d, 1H), 10.02(br, 1H), 12.04(s, 1H)	c
128	1.31(s, 9H), 2.29(s, 6H), 4.14(s, 3H), 6.92(d, 1H), 7.14(s, 2H), 8.03(d, 1H), 9.35(br, 1H), 12.37(s, 1H)	c
129	1.31(s, 9H), 3.96(s, 3H), 6.91(d, 1H), 7.33(m, 1H), 7.43(d, 1H), 8.05(d, 1H), 8.36(d, 1H), 10.56(br, 1H)	c
130	1.38(s, 9H), 3.99(s, 3H), 6.75(s, 1H), 6.95(d, 1H), 8.07(d, 1H), 10.52(br, 1H)	c
131	1.33(s, 9H), 3.98(s, 3H), 6.65(s, 1H), 6.94(d, 1H), 8.06(d, 1H)	c
132	2.24(s, 3H), 3.94(s, 3H), 5.09(s, 2H), 6.76(d, 1H), 7.09(d, 1H), 7.18-7.55(m, 8H), 8.37(d, 1H), 10.04 (br, 1H)	c

請求の範囲

1. 下記の式(1)で表される、ピコリン酸アミド誘導体またはその塩。



(1)

[上記式中、

Aは結合手または置換されていてもよいアルキレン鎖を表し、

R₁は水素原子、アルコキシ基、またはハロアルコキシ基からなる群から選択される同一または相異なる一または二以上の基を表し、

R₂は水素原子、ベンジル基、アルキル基、またはアルカノイル基（ここで、水素原子以外の基は置換されていてもよい）を表し、

R₃は水素原子、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、または複素環式基（ここで、水素原子以外の基は置換されていてもよい）を表す

（但し、R₁が水素原子であり、Aが結合手もしくはメチレン鎖であってR₃がフェニル基もしくはシクロヘキシル基の場合、またはAがアルキレン鎖であってR₃が水素原子の場合、を除く）]

2. Aで表すアルキレン鎖が炭素数1～12のアルキレン鎖であり、

R₁で表すアルコキシ基またはハロアルコキシ基が、炭素数1～4のアルコキシ基または炭素数1～4のハロアルコキシ基であり、

R₂で表すアルキル基もしくはアルカノイル基が、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルカノイル基であり、

R₃で表すシクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、または複素環式基が、それぞれ炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数3～12のシクロアルケニル基、単環もしくは多環式3～12員環アリール基、または3～12員環複素環式基である、請求項1に記載のピコリン酸アミド誘導体またはその塩。

3. Aが結合手、メチレン鎖、1, 1-もしくは1, 2-エチレン鎖、1, 1-, 1, 2-, 1, 3-, もしくは2, 2-プロピレン鎖、2-メチル-1,

3-プロピレン鎖、1, 1-, 1, 2-, 1, 3-, 1, 4-, 2, 2-, 2, 3-, もしくは2, 4-はブチレン鎖、3, 3-ジメチル-, 4-ブチレン鎖、1, 1, 3, 3-テトラメチル-, 4-ブチレン鎖、ヘキサメチレン鎖、ヘプタメチレン鎖、オクタメチレン鎖、ノナメチレン鎖、デカメチレン鎖、ウンデカメチレン鎖、ドデカメチレン鎖、1, 5-ペンチル鎖、または2, 5-ジクロロ-, 5-ペンチル鎖からなる群から選択されるものである、請求項1または2に記載のピコリン酸アミド誘導体またはその塩。

4. R_1 で表すアルコキシ基またはハロアルコキシ基が、メトキシ基、エトキシ基、1-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、1-ブチルオキシ基、2-ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基、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、ジフルオロクロロメトキシ基、またはトリフルオロエトキシ基である、請求項1~3のいずれか一項に記載のピコリン酸アミド誘導体またはその塩。

5. R_1 が水素原子、4-メトキシ基、6-メトキシ基、4, 5-ジメトキシ基、または4, 6-ジメトキシ基である、請求項1~3のいずれか一項に記載のピコリン酸アミド誘導体またはその塩。

6. R_2 で表す置換されているベンジル基が、p-ニトロベンジル基またはp-メトキシベンジル基であり、

R_2 で表す置換されているアルキル基が、メトキシメチル基またはメトキシエトキシメチル基であり、

R_2 で表すアルカノイル基が、イソブチリル基、アセチル基、プロピオニル基、またはピバロイル基である、請求項1~5のいずれか一項に記載のピコリン酸アミド誘導体またはその塩。

7. R_2 が水素原子、ベンジル基、アセチル基、またはプロピオニル基である、請求項1~5のいずれか一項に記載のピコリン酸アミド誘導体またはその塩。

8. R_3 が表すシクロアルキル基またはシクロアルケニル基が、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロヘキセニル基、テトラヒドロナフチル基、デカヒ

ドロナフチル基、シクロドデカトリエニル基、インダニル基、ノルボルニル基、またはアダマンチル基である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のピコリン酸アミド誘導体またはその塩。

9. R_3 が表すシクロアルキル基またはシクロアルケニル基が置換基で置換されている場合に、その置換基が、

ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、フェニル基（ここで、フェニル基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルカノイルアミノ基、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 1～4 のハロアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、または炭素数 1～4 のハロアルコキシ基からなる群から選択される一または二以上の置換基で置換されていてもよい）、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 1～4 のハロアルキル基、または炭素数 1～4 のハロアルコキシ基からなる群から選択される一または二以上の基である、請求項 1～8 のいずれか一項に記載のピコリン酸アミド誘導体またはその塩。

10. R_3 が表すアリール基または複素環式基が、フェニル基、ナフチル基、フリル基、ベンゾフラニル基、ピローリル基、インドリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、ピリジル基、キノリニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、オキシラニル基、テトラヒドロフリル基、ペルヒドロピラニル基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、ホモピペリジニル基、またはモルホリニル基である、1～7 のいずれか一項に記載のピコリン酸アミド誘導体またはその塩。

11. R_3 が表すアリール基または複素環式基が置換基で置換されている場合に、その置換基が、

ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、ホルミル基、カルボキシル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基；

アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基（ここで、これらの基は、直鎖もしくは分岐鎖状であって、炭素数 1～6 の基である）；

直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数 2～6 のアルケニル基もしくはアルケニルオキシ基；

ハロアルキル基、ハロアルコキシ基、ハロアルキルチオ基、ハロアルキルスルフィニル基、もしくはハロアルキルスルホニル基（ここで、これらの基は、直鎖もしくは分岐状であって炭素数 1～6 の基であり、かつ、それぞれ 1～13 個の同一または相異なるハロゲン原子を有するものである）；

直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数 2～6 のハロアルケニル基もしくはハロアルケニルオキシ基（ここで、これらの基は、それぞれ 1～11 個の同一または相異なるハロゲン原子を有する）；

アシルアミノ基、N-アシル-N-アルキルアミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルオキシ基、ヒドロキシイミノアルキル基、またはアルコキシイミノアルキル基（ここで、これらの基は、それぞれ直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数 1～6 のアルキル基を有する）；

アルキレン基、ジオキシアルキレン基、またはポリオキサアルキレン基（ここで、これらの基は、それぞれ、ハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数 1～4 のアルキル基、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数 1～5 のハロアルキル基（ここで、このハロアルキル基は、1～11 個の同一または相異なるハロゲン原子を有する）からなる群から選択される一または二以上の置換基で置換されていてもよく、かつ、その両端で環上の隣接する位置に置換して環を形成する鎖として存在するものである）；

炭素数 3～6 のシクロアルキル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールスルフィニル基、アリールスルホニル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールオキシアルキルオキシ基、アリールチオアルキルオキシ基、アリールオキシアルキルチオ基、アリールチオアルキルチオ基、アリールアルキルチオ基、アリールオキシアルキル基、アリールチオアルキル基、複素環基、複素環オキシ基、複素環チオ基、複素環アルキル基、複素環アルキルオキシ基または複素環アルキルチオ基（ここで、アルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数 1～5 のアルキル基を表す）；からな

る群から選択される一または二以上の基である請求項1～10のいずれか一項に記載のピコリン酸アミド誘導体またはその塩。

12. R_3 が表すアリール基または複素環式基の置換基である、炭素数3～6のシクロアルキル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールスルフィニル基、アリールスルホニル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールオキシアルキルオキシ基、アリールチオアルキルオキシ基、アリールオキシアルキルチオ基、アリールチオアルキルチオ基、アリールアルキルチオ基、アリールオキシアルキル基、アリールチオアルキル基、複素環基、複素環オキシ基、複素環チオ基、複素環アルキル基、複素環アルキルオキシ基または複素環アルキルチオ基がさらなる置換基で置換されている場合に、そのさらなる置換基が、

ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、ホルミル基、カルボキシル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基；

アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、もしくはアルキルスルホニル基（ここで、これらの基は、直鎖もしくは分岐鎖状であって、炭素数1～6の基である）；

直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルケニルオキシ基；

ハロアルキル基、ハロアルコキシ基、ハロアルキルチオ基、ハロアルキルスルフィニル基、もしくはハロアルキルスルホニル基（ここで、これらの基は、直鎖もしくは分岐状であって炭素数1～6の基であり、かつ、それぞれ1～13個の同一または相異なるハロゲン原子を有するものである）；

直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数2～6のハロアルケニル基もしくはハロアルケニルオキシ基（ここで、これらの基は、それぞれ1～11個の同一または相異なるハロゲン原子を有する）；

アシルアミノ基、N-アシル-N-アルキルアミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルオキシ基、ヒドロキシイミノアルキル基、もしくはアルコキシイミノアルキル基（ここで、これらの基は、それぞれ直

鎖もしくは分岐鎖状の炭素数 1～6 のアルキル鎖を有する) ;

アルキレン基、ジオキシアルキレン基、ポリオキサアルキレン基 (ここで、これらの基は、それぞれ、ハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数 1～4 のアルキル基、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数 1～5 のハロアルキル基 (ここで、このハロアルキル基は、1～11 個の同一または相異なるハロゲン原子を有する) からなる群から選択される一または二以上の置換基で置換されていてもよく、かつ、その両端で環上の隣接する位置に置換して環を形成する鎖として存在するものである) ;

炭素数 3～6 のシクロアルキル基、またはアリアル基 (ここで、これらの基は、それぞれ、ハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数 1～4 のアルキル基もしくはアルコキシ基、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数 1～5 のハロアルキル基 (ここで、このハロアルキル基は、1～11 個の同一または相異なるハロゲン原子を有する) からなる群から選択される一または二以上の置換基で置換されていてもよい) ; からなる群から選択される一または二以上の基である、請求項 11 に記載のピコリン酸アミド誘導体またはその塩。

13. R_3 が、水素原子、4-フェノキシフェニル基、4-(4'-*t*-ブチルフェノキシ)フェニル基、4-(3'-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル基、3-フェノキシフェニル基、2-フェノキシフェニル基、4-ベンジルフェニル基、4-(4'-メトキシフェノキシ)フェニル基、3-トリフルオロメチル-4-(4'-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル基、4-(4'-フェニルフェノキシ)フェニル基、

4-(4'-メチルフェノキシ)フェニル基、4-(4'-メチルフェノキシ)フェニル基、

4-(4'-メチルフェノキシ)-3-トリフルオロメチルフェニル基、3-クロロ-4-フェノキシフェニル基、4-フェノキシ-3-トリフルオロメチルフェニル基、3-メチル-4-フェノキシフェニル基、3-メトキシ-4-(4'-メチルフェノキシ)フェニル基、

4-(2', 4'-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)フェニル基、4-(3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)フェニル基、3-クロロ-4-(4'-クロロフェ

ノキシ) フェニル基、3-メチル-4-(4'-メトキシフェノキシ) フェニル基、1-(1-ナフチル) エチル基、3-クロロ-4-(4'-メトキシフェノキシ) フェニル基、3-クロロ-4-(4'-メチルフェノキシ) フェニル基、3-メチル-4-(4'-メチルフェノキシ) フェニル基、4-(4'-トリフルオロメトキシフェノキシ) フェニル基、4-(3'-トリフルオロメトキシフェノキシ) フェニル基、

3-メチル-4-(4'-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル基、4-(4'-メチルフェノキシ)-2-トリフルオロメチルフェニル基、2, 4-ジ-4-(4'-メチルフェノキシ) フェニル基、4-ベンジルオキシフェニル基、3-ベンジルオキシフェニル基、シクロドデシル基、シクロオクチル基、1-アダマンチル基、1-アダマンタンメチル基、4-シクロヘキシルフェニル基、3, 4-エチレンジオキシフェニル基、4-(4'-ニトロフェノキシ) フェニル基、2, 6-ジメチル-4-フェノキシフェニル基、4-(4'-N-イソプロピルアミノフェノキシ) フェニル基、4-(4'-イソブチリルピペラジン-1'-イル) フェニル基、2-メチルシクロヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロブチル基、4-(2'-フェノキシエチルオキシ) フェニル基、4-(3'-フェノキシプロピルオキシ) フェニル基、4-(3'-フェニルプロピルオキシ) フェニル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ネオペンチルフェニル基、2-フルオロ-4-メチルフェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメトキシフェニル基、2-フェニルシクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-シクロヘキセニル基、4-フェネチルオキシフェニル基、3-クロロ-4-フェネチルオキシフェニル基、4-(4'-クロロフェネチルオキシ) フェニル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、3-メチル-4-(3'-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル基、4-tert-ブチル-2-クロロフェニル基、4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル基、5-tert-ブチルイソオキサゾール-3-イル基、4-tert-ブチ

ルチアゾール-2-イル基、

4-フェニルチオフェニル基、2-メトキシ-4-フェノキシフェニル基、3-(3-ピリジル)フェニル基、4-フェニルアミノフェニル基、4-(4-モルホリニル)フェニル基、

1-ベンジルピペリジン-4-イル基、4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル基、4-ベンゾイルフェニル基、1-インダニル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフト-1-イル基、1-ホモピペリジニル基、2-ヒドロキシシクロヘキシル基、または4-ヒドロキシシクロヘキシル基からなる群から選択されるものである、請求項1~7のいずれか一項に記載のピコリン酸アミド誘導体またはその塩。

14. 有害生物を防除するために用いられる、請求項1~13のいずれか一項に記載のピコリン酸アミド誘導体またはその塩の使用。

15. 請求項1~13のいずれか一項に記載のピコリン酸アミド誘導体またはその塩を使用することを含んでなる、有害生物を防除する方法。

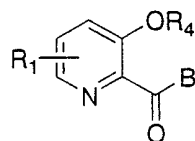
16. 請求項1~13のいずれか一項に記載のピコリン酸アミド誘導体またはその塩を農園芸植物に施すことを含んでなる、植物病原菌感染症の治療方法。

17. 請求項1~13のいずれか一項に記載のピコリン酸アミド誘導体またはその塩を含んでなる、有害生物防除剤。

18. 請求項1~13のいずれか一項に記載のピコリン酸アミド誘導体またはその塩と、薬学上許容される担体または補助剤とを含んでなる、有害生物防除剤。

19. 植物病原菌、害虫、雑草、または害獣を予防駆除するための、請求項17または18に記載の防除剤。

20. 下記の式(2)で表されるピコリン酸誘導体またはその塩。



(2)

[上記式中、

Bは水酸基、ハロゲン原子、またはアルコキシ基を表し、

R_1 は炭素数1～4のアルコキシ基または炭素数1～4のハロアルコキシ基から選択される同一または相異なる一または二以上の基を表し、

R_4 は水素原子、ベンジル基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルカノイル基（ここで、水素原子以外の基は置換されていてもよい）を表す（但し、 R_1 が4-メトキシ基で R_4 が水素またはベンジル基の場合を除く）]

21. Bが水酸基、塩素原子、臭素原子、メトキシ基、エトキシ基、メトキシメトキシ基、ベンジルオキシ基、または4-メトキシベンジルオキシ基からなる群から選択されるものである、請求項19に記載されたピコリン酸誘導体またはその塩。

22. R_1 がメトキシ基、エトキシ基、1-プロピルオキシ基、イソプロポキシ基、1-ブチルオキシ基、2-ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基、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、ジフルオロクロロメトキシ基、またはトリフルオロエトキシ基である、請求項19または20に記載されたピコリン酸誘導体またはその塩。

23. R_4 が水素原子、ベンジル基、p-ニトロベンジル基、p-メトキシベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、またはジフェニルメチル基である、請求項19～21のいずれか一項に記載されたピコリン酸誘導体またはその塩。

24. 置換基を有する2-ヒドロキシメチルピリジンを不活性溶媒中で酸化して2-カルボキシ体とすることと、

必要に応じて接触水素添加または加水分解により脱保護することとを含んでなる、式(2)で表されたピコリン酸誘導体またはその塩の製造方法。

25. 3-ヒドロキシピコリン酸に必要な応じて保護基を導入してN-オキシド化することと、

アシル化と、さらに転移反応とを順次行うことによって6位にアシルオキシ基を導入することと、

必要に応じて脱保護を行うこととを含んでなる、式(2)で表されたピコリン酸誘導体またはその塩（但し、上記式(2)中、 R_1 は6位に置換した炭素数1

～4のアルコキシ基または炭素数1～4のハロアルコキシ基を表す)の製造方法。

26. 3, 4-ジ置換ピコリン酸に必要な応じて保護基を導入してN-オキシド化することと、

アシル化と、さらに転移反応とを順次行うことにより6位または5位にアシルオキシ基を導入することと、

必要に応じて脱保護を行うこととを含んでなる、式(2)で表されたピコリン酸誘導体またはその塩(但し、上記(2)中、 R_1 は4位および5位もしくは4位および6位に置換した同一もしくは異なる炭素数1～4のアルコキシ基または炭素数1～4のハロアルコキシ基を表す)の製造方法。

27. 式(2)で表されたピコリン酸誘導体またはその塩と、

H_2N-A-R_3 (式中、Aおよび R_3 は式(1)で定義されたものと同一の基である)とを不活性溶媒中で、縮合剤もしくは酸結合剤の存在下、あるいはアミノリシスの反応条件下で反応させることと、

アシル化することとを含んでなる、式(1)で表されたピコリン酸アミド誘導体またはその塩の製造方法。

28. 式(2)で表されたピコリン酸誘導体またはその塩が、請求項19～22のいずれか一項に記載の化合物、または請求項24～26のいずれか一項に記載の方法によって製造された化合物である、請求項27に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C07D213/81, 405/12, 413/12, 417/12, A01N43/40, 84, 24, 32, 60, 78, 80		
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 C07D213/00-81, 405/00-12, 413/00-12, 417/00-12, A01N43/00-84		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
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	US, 4101507, A (Firestone Tire & Rubber Co., Ltd.), 13 September, 1978 (13.09.78), & JP, 53-146758, A & FR, 2384823, A	1-13
X	US, 5658933, A (Hoechst A.G.), 19 August, 1997 (19.08.97), & JP, 7-224039, A & EP, 650960, A1	20-23
X	US, 5641778, A (Ciba Geigy A.G.), 24 June, 1997 (24.06.97), & JP, 8-231485, A & EP, 716077, A	20, 21, 23
A	EP, 566138, A1 (Hodogaya Chem. Co., Ltd.), 20 October, 1993 (20.10.93), & JP, 6-25199, A	1-28
A	WO, 95/25823, A1 (Agrevo UK Ltd.), 28 September, 1995 (28.09.95), & JP, 9-510471, A & EP, 750611, A1 & US, 5756524, A	1-28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"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	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"&" document member of the same patent family	
"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		
Date of the actual completion of the international search 24 January, 2000 (24.01.00)	Date of mailing of the international search report 22 February, 2000 (22.02.00)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06142

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>Largeron, M.; Lanfevin-Bermond, D.; Auzeil, N.; Ecers, B.; Le Potier, I.; Fleury, M. Relationshi Between Pyridine Nitrogen Basicity and Steric Crowding in an N-Substituted-3-methoxypicolinamide Series. J. Chem. Research (S), p.454-455(1996) See especially, Compounds 3, 7, 8</p>	1-12
X	<p>Margeron, M.; Vuilhorgne, M.; Le Potier, I.; Auzeil, N.; Bacque, E.; Paris, J. M.; Fleury, M.B. Electrochemical reduction of Pristin amycin IA and Related Streptogramins in Aqueous Acidic Medium. Tetrahedron, Vol.50, No.21, p.6307-6332 (1994), see especially, p.6323, Compounds 18, 19</p>	1-13
X	<p>French, F.A.; Blanz, E.J., Jr. α-(N)-Formylheteroaromatic Thiosemicarbazones. Inhibition of Tumor-Derived Ribonucleoside Diphosphate Reductase and Correlation with in Vivo Antitumor Activity. J. Med. Chem., Vol.17, No.2, p. 172-181 (1974) see especially, p. 179, Compound No.61a, Scheme IV; p. 180, No. 61a</p>	20-22
X	<p>Nedenskov, P.; Kaas, N.C.; Lei, J.; Heide, H.N.; Olsen, G.; Jansen, G. O-Alkylation of 3-pyridinols. Acta Chem. Scand., Vol. 23, p.1791-1796 (1969) See especially, p. 1792-1793, Compounds XX-XXII, XXXIII</p>	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06142

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

In claim 1, the alternatives of R_3 include groups defined merely as "a heterocyclic group", and the substituents which R_2 or R_3 can bear are not clearly defined. Seeing that claim 1 is thus expressed, claim 1 includes a far wider range of compounds than that of the compounds supported by the description, and the range of compounds of claim 1 cannot be grasped clearly.

In this international search report, therefore, literature searching of the prior art as to claim 1 has been made for the compounds wherein the substituent of R_2 is one as stated in claim 6 and R_3 is one as stated in claims 10 to 12. The same also applies to the other claims referring to claim 1.

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C07D213/81, 405/12, 413/12, 417/12, A01N43/40, 84, 24, 32, 60, 78, 80</p>		
<p>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 C07D213/00-81, 405/00-12, 413/00-12, 417/00-12, A01N43/00-84</p>		
<p>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</p>		
<p>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)</p>		
<p>C. 関連すると認められる文献</p>		
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	US, 4101507, A (FIRESTONE TIRE & RUBBER CO.) 13. 9月. 1978 (13. 09. 78) &JP, 53-146758, A &FR, 2384823, A	1-13
X	US, 5658933, A (HOECHST A. G.) 19. 8月. 1997 (19. 08. 97) &JP, 7-224039, A &EP, 650960, A1	20-23
X	US, 5641778, A (CIBA GEIGY A. G.) 24. 6月. 1997 (24. 06. 97) &JP, 8-231485, A &EP, 716077, A	20, 21, 23
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>		
<p>* 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</p>		
国際調査を完了した日 24. 01. 00	国際調査報告の発送日 22.02.00	
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) 齋藤 恵	4 P 9164 電話番号 03-3581-1101 内線 3490

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	EP, 566138, A1 (HODOGAYA CHEM CO. LTD.) 20. 10月. 1993 (20. 10. 93) &JP, 6-25199, A	1-28
A	WO, 95/25823, A1 (AGREVO UK LTD.) 28. 9月. 1995 (28. 09. 95) &JP, 9-510471, A &EP, 750611, A1 &US, 5756524, A	1-28
X	LARGERON, M. ; LANFEVIN-BERMOND, D. ; AUZEIL, N. ; ECERS, B. ; LE POTIER, I. ; FLEURY, M. Relationshi between Pyridine Nitrogen Basicity and Steric Crowding in an N-Substituted-3-methoxypicolinamide Series. J. Chem. Research (S), p. 454-455 (1996) (特に、化合物 3, 7, 8 を参照。)	1-12
X	MARGERON, M. ; VUILHORGNE, M. ; LE POTIER, I. ; AUZEIL, N. ; BACQUE, E. ; PARIS, J. M. ; FLEURY, M. B. Electrochemical Reduction of Pristin amycin IA and Related Streptogramins in Aqueous Acidic Medium. Tetrahedron, Vol. 50, No. 21, p. 6307-6332 (1994) (特に、p. 6323の化合物18、19を参照。)	1-13
X	FRENCH, F. A. ; BLANZ, E. J., Jr. α -(N)-Formylheteroaromatic Thiosemicarbazones. Inhibition of Tumor-Derived Ribonucleoside Diphosphate Reductase and Correlation with in Vivo Antitumor Activity. J. Med. Chem., Vol. 17, No. 2, p. 172-181 (1974) (特に、p. 179に記載の化合物No. 61 a, Scheme IV, p. 180に記載の61 aの項を参照。)	20-22
X	NEDENSKOV, P. ; KAAS, N. C. ; LEI, J. ; HEIDE, H. N. ; OLSEN, G. ; JANSEN, G. O-Alkylation of 3-pyridinols. Acta Chem. Scand., Vol. 23, p. 1791-1796 (1969) (特に、p. 1792-1793に記載の化合物XX~XXIII、XXXIII等を参 照。)	1-13

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 1-23 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
請求の範囲1には、基R3の選択肢の中に、単に「複素環式基」と定義されているものが含まれており、基R2、R3の基が有していてもよい置換基についても明確に定義していない。このような請求の範囲の記載では、明細書の記載により裏付けられた化合物に比して、非常に広範な化合物を包含することになるのに加え、(最終頁に続く)
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

(第1ページの続葉(1)の続き)

これに含まれるものの範囲を明確に把握することができない。

したがって、本国際調査報告においては、請求の範囲1については、基R2が有する置換基としては、請求の範囲6に記載されたような置換基を、また、基R3については、請求の範囲10-12に記載されたものであるような化合物について、先行技術文献調査を行った。

請求の範囲1を引用する他の全ての請求の範囲についても同様である。