

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4580176号
(P4580176)

(45) 発行日 平成22年11月10日(2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年9月3日 (2010. 9. 3)

(51) Int. Cl.

1

*AO 1 N 43/58 (2006.01)
AO 1 N 39/04 (2006.01)
AO 1 N 43/12 (2006.01)
AO 1 N 43/86 (2006.01)
AO 1 N 47/36 (2006.01)*

AO1N 43/58
AO1N 39/04
AO1N 43/12
AO1N 43/86
AO1N 47/36

請求項の数 18 (全 97 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-36026 (P2004-36026)
(22) 出願日	平成16年2月13日 (2004. 2. 13)
(65) 公開番号	特開2004-262940 (P2004-262940A)
(43) 公開日	平成16年9月24日 (2004. 9. 24)
審査請求日	平成19年2月13日 (2007. 2. 13)
(31) 優先権主張番号	特願2003-35018 (P2003-35018)
(32) 優先日	平成15年2月13日 (2003. 2. 13)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者 303020956
三井化学アグロ株式会社
東京都港区東新橋一丁目5番2号

(74) 代理人 100078662
弁理士 津国 肇

(74) 代理人 100075225
弁理士 篠田 文雄

(74) 代理人 100113653
弁理士 東田 幸四郎

(72) 発明者 門谷 淳二
滋賀県野洲郡野洲町野洲894 三共アグ
ロ株式会社内

(72) 発明者 小井 清
滋賀県野洲郡野洲町野洲894 三共アグ
ロ株式会社内

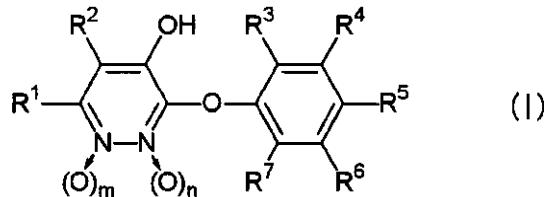
(54) 【発明の名称】 3-フェノキシ-4-ピリダジノール誘導体を含有する除草組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(Ⅰ)：

【化 1 】



10

[式中、R¹は、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₆ハロアルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基、C₂～C₆アルケニル基、シアノ基、C₂～C₇アルキルカルボニル基、ジ(C₁～C₆アルキル)カルバモイル基、置換されてよいフェニル基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)、5又は6員複素環基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。)、C₁～C₆アルコキシ基、置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)又は置換されてよい5又は6員複素環オキシ基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、置換されてよいベンゾイ

20

ル基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)及びC₁～C₆アルキル基からなる群から選ばれる置換基である。}であり、

R²は、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、(C₁～C₆アルコキシ)C₁～C₆アルキル基、置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)、置換されてよいフェニルチオ基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)又はトリ(C₁～C₆アルキル)ケイ素基であり、

R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換されてよいC₁～C₆アルキル基(当該置換基は、下記置換基群Bから選ばれる置換基である。)、置換されてよいC₂～C₆アルケニル基(当該置換基は、シアノ基又はニトロ基である。)、C₂～C₆アルキニル基、置換されてよいC₃～C₆シクロアルキル基(当該置換基は、下記置換基群Cから選ばれる置換基である。)、C₄～C₁₀ビシクロアルキル基、シアノ基、ホルミル基、C₂～C₇アルキルカルボニル基、置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)、カルボキシル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ジ(C₁～C₆アルキル)カルバモイル基、置換されてよいフェニル基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)、置換されてよい3～6員複素環基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよく、ベンゼン環と縮合してよい。当該置換基は、下記置換基群Eから選ばれる置換基である。)、置換されてよいアミノ基(当該置換基は、下記置換基群Dから選ばれる置換基である。)、ニトロ基、水酸基、C₁～C₆アルコキシ基、C₁～C₆ハロアルコキシ基、(C₁～C₆アルコキシ)C₁～C₆アルコキシ基、置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、1個の水酸基又は、ハロゲン原子及びC₁～C₆アルコキシ基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基により置換されたピリダジニルオキシ基である。)、置換されてよい5～6員複素環オキシ基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、下記置換基群Eから選ばれる置換基である。)、置換されてよいフェニルスルホニルオキシ基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)、C₁～C₆アルキルチオ基、C₁～C₆アルキルスルフィニル基、C₁～C₆アルキルスルホニル基又はトリ(C₁～C₆アルキル)ケイ素基であり、又は、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、隣合う2個が、それぞれが結合する炭素原子と一緒にになって、置換されてよい3～6員環状炭化水素基(当該環状炭化水素は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の複素原子により中断してよい。当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、ヒドロキシC₁～C₆アルキル基、C₁～C₆アルコキシ基、オキソ基、ヒドロキシイミノ基又はC₁～C₆アルコキシイミノ基であり、C₁～C₆アルキル基が置換した場合、他のC₁～C₆アルキル基又は環上の炭素原子と結合して新たな3員環を形成してよい。)を形成してよく、

m及びnは、互いに独立して、0又は1を表し、

置換基群Aは、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₆ハロアルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基、シアノ基及びトリ(C₁～C₆アルキル)ケイ素基からなる群であり、

置換基群Bは、ハロゲン原子、C₃～C₆シクロアルキル基、シアノ基、C₂～C₇アルキルカルボニル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、フェニル基、C₁～C₆アルコキシ基、C₁～C₆アルキルチオ基、C₁～C₆アルキルスルフィニル基、C₁～C₆アルキルスルホニル基、C₁～C₄アルキレンジオキシ基、ヒドロキシイミノ基及びC₁～C₆アルコキシイミノ基からなる群であり、

置換基群Cは、ハロゲン原子、置換されてよいC₁～C₆アルキル基(当該置換基は、上記置換基群Bから選ばれる置換基である。)、C₃～C₆シクロアルキル基、C₂～C₆アルケニル基、シアノ基、C₂～C₇アルキルカルボニル基、ベンゾイル基、カルボキシル基、

10

20

30

40

50

$C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ジ($C_1 \sim C_6$ アルキル)カルバモイル基、置換されてよいフェニル基(当該置換基は、上記置換基群Aから選ばれる置換基である。)、5又は6員複素環基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1~2個の窒素原子を含有してよい。)、置換されてよいアミノ基(当該置換基は、下記置換基群Dから選ばれる置換基である。)、ニトロ基、水酸基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基、フェニルチオ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル基及び $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル基からなる群であり、

置換基群Dは、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_7$ アルキルカルボニル基、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、ジ($C_1 \sim C_6$ アルキル)カルバモイル基及び $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル基からなる群であり、

置換基群Eは、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、水酸基、置換されてよいフェニルスルホニル基(当該置換基は、上記置換基群Aから選ばれる置換基である。)及びジ($C_1 \sim C_6$ アルキル)スルファモイル基からなる群である。]で表される化合物、その塩及びそのエステル誘導体

[ここで、エステル誘導体は、ピリダジン環の4位に結合する水酸基の酸素原子に、置換されてよい $C_2 \sim C_{15}$ アルキルカルボニル基[当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、置換されてよい $C_2 \sim C_6$ アルケニルオキシカルボニル基{当該置換基は、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基、シアノ基及び置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、ニトロ基及び $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1~3個の置換基である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1~3個の置換基である。}、置換されてよい $C_3 \sim C_6$ シクロアルケニルオキシカルボニル基{当該置換基は、オキソ基及び置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、ニトロ基及び $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1~3個の置換基である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1~2個の置換基である。}、置換されてよい5又は6員複素環オキシカルボニル基{当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1~2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基及び $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1~3個の置換基である。)、2,3-ジヒドロ-1H-インデニルオキシ基及び置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、ニトロ基及び $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1~3個の置換基である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1~3個の置換基である。}、置換されてよい1~3個の置換基である。}、

置換されてよいフェニル基(当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基及び $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1~3個の置換基である。)、フェノキシ基及び $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基からなる群から選ばれる同一又は異なった1~3個の置換基である。]、 $C_4 \sim C_7$ シクロアルキルカルボニル基、アダマンチルカルボニル基、置換されてよい $C_3 \sim C_7$ アルケニルカルボニル基(当該置換基は、ハロゲン原子及びフェニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1~2個の置換基である。)、 $C_3 \sim C_7$ アルキニルカルボニル基、置換されてよいベンゾイル基[当該置換基は、ハロゲン原子、置換されてよい $C_1 \sim C_6$ アルキル基(当該置換基は、ハロゲン原子及びフェニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1~3個の置換基である。)、シアノ基、 $C_2 \sim C_7$ アルキルカルボニル基、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、置換されてよい $C_3 \sim C_7$ アルケニルオキシカルボニル基{当該置換基は、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基、シアノ基及び置換されてよいベ

ンゾイル基 (当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。) からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}、置換されてよいC₄～C₇シクロアルケニルオキシカルボニル基 {当該置換基は、オキソ基及び置換されてよいベンゾイル基 (当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。) からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}、フェニル基、ニトロ基、置換されてよいC₁～C₆アルコキシ基 (当該置換基は、ハロゲン原子及びフェニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、フェノキシ基、置換されてよい5又は6員複素環オキシカルボニル基 {当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、置換されてよいフェノキシ基 (当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基及びC₂～C₇アルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。) 、2,3-ジヒドロ-1H-インデニルオキシ基及び置換されてよいベンゾイル基 (当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。) からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。} 及び置換されてよい5又は6員複素環オキシカルボニル基 {当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、置換されてよいフェノキシ基 (当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基及びC₂～C₇アルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。) 、2,3-ジヒドロ-1H-インデニルオキシ基及び置換されてよいベンゾイル基 (当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。) からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。} からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。]、ナフトイル基、置換されてよい3～8員複素環カルボニル基 [当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよく、複素環内の任意の炭素原子上で1～2個の酸素原子を含む5～6員スピロ環を形成してもよい。当該置換基は、ハロゲン原子、置換されてよいC₁～C₆アルキル基 (当該置換基は、ハロゲン原子及びフェニル基から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、シアノ基、C₂～C₇アルキルカルボニル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、置換されてよいフェニル基 (当該置換基は、同一又は異なった1～3個のハロゲン原子である。)、置換されてよい5又は6員複素環基 (当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子及びC₁～C₆アルキル基から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、ニトロ基、水酸基、C₁～C₆アルコキシ基、フェノキシ基、オキソ基、ヒドロキシイミノ基、C₁～C₆アルコキシイミノ基、C₁～C₆アルキルチオ基、C₂～C₆アルケニルチオ基、フェニルチオ基、置換されてよい5又は6員複素環カルボニル基 (当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子及びC₁～C₆アルキル基から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、及び置換されてよい5又は6員複素環オキシカルボニル基 {当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、置換されてよいフェノキシ基 (当該置換基は、ハロゲン

10

20

30

40

50

原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基及びC₂～C₇アルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、2,3-ジヒドロ-1H-インデニルオキシ基及び置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。]、

置換されてよい7～14員の縮合ニ又は三環式複素環カルボニル基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子又は酸素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子及びC₁～C₆アルキル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、5又は6員複素環カルボニルカルボニル基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。)、置換されてよいC₂～C₇アルコキシカルボニル基(当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルコキシ基及びフェニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、C₃～C₇アルケニルオキシカルボニル基、置換されてよいフェノキシカルボニル基(当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、シアノ基、C₂～C₇アルキルカルボニル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₆アルコキシ基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、縮合多環式炭化水素オキシカルボニル基、置換されてよい5又は6員複素環オキシカルボニル基{当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基及びC₂～C₇アルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、2,3-ジヒドロ-1H-インデニルオキシ基及び置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}、置換されてよいカルバモイル基{当該置換基は、置換されてよいC₁～C₆アルキル基(当該置換基は、ハロゲン原子、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、シアノ基、フェニル基及びC₁～C₆アルコキシ基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、C₃～C₆アルケニル基、フェニル基、置換されてよい5又は6員複素環基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子及びC₁～C₆アルキル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、C₂～C₇アルキルカルボニル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基及びC₁～C₆アルコキシ基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}、(C₁～C₆アルキルチオ)カルボニル基、(C₃～C₆シクロアルキルチオ)カルボニル基、(フェニルチオ)カルボニル基、置換されてよいC₁～C₈アルキルスルホニル基(当該置換基は、同一又は異なった1～3個のハロゲン原子である。)、置換されてよいフェニルスルホニル基[当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、シアノ基、C₂～C₇アルキルカルボニル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基、C₁～C₆アルコキシ基、置換されてよいC₂～C₆アルケニルオキシスルホニル基{当該置換基は、C₃～C₆シクロアルキル基、シアノ基及び置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}、置換されてよいC₃～C₆シクロアルケニルオキシスルホニル基{当該置換基は、オキソ基及び置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、ハロゲン

10

20

30

40

50

原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}及び置換されてよい5又は6員複素環オキシカルボニル基{当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基及びC₂～C₇アルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、2,3-ジヒドロ-1H-インデニルオキシ基及び置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。]、

置換されてよい5又は6員複素環スルホニル基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子及びC₁～C₆アルキル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、置換されてよい5又は6員複素環オキシカルボニル基{当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基及びC₂～C₇アルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、2,3-ジヒドロ-1H-インデニルオキシ基及び置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}、ジ(C₁～C₆アルキル)スルファモイル基、C₁～C₆アルコキシカルボニル基、ジ(C₁～C₆アルキル)ホスホリル基、トリ(C₁～C₆アルキル)ケイ素基又はトリフェニルケイ素基が結合した化合物であり得、好適には、C₂～C₁₀アルキルカルボニル基、置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃アルコキシ基又は4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチル-1H-ピラゾール-5-イルオキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。)、ピロリジニルカルボニル基、アゼチジニルカルボニル基、モルホリンカルボニル基、置換されてよいC₂～C₅アルコキシカルボニル基(当該置換基は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、ジ(C₁～C₃アルキル)カルバモイル基、(C₁～C₃アルキル)(C₁～C₃アルコキシ)カルバモイル基、置換されてよいC₁～C₃アルキルスルホニル基(当該置換基は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)又は置換されてよいフェニルスルホニル基(当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチル-1H-ピラゾール-5-イルオキシカルボニル基及びニトロ基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。)が結合した化合物であり、より好適には、C₂～C₄アルキルカルボニル基、置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、メチル基又は4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチル-1H-ピラゾール-5-イルオキシカルボニル基である。)、1-アゼチジニルカルボニル基、4-モルホリニルカルボニル基、置換されてよいC₂～C₃アルコキシカルボニル基(当該置換基は、1～3個の塩素原子である。)、ジメチルカルバモイル基、メトキシ(メチル)カルバモイル基、置換されてよいC₁～C₃アルキルスルホニル基(当該置換基は、1～3個のフッ素原子である。)又は置換されてよいフェニルスルホニル基(当該置換基は、塩素原子、メチル基、4-(2,4-ジクロロベンゾイル)

10

20

30

40

50

-1,3-ジメチル-1H-ピラゾール-5-イルオキシルホニル基又はニトロ基である。)が結合した化合物である]からなる群より選ばれる1種又は2種以上の3-フェノキシ-4-ピリダジノール誘導体と、第2除草活性化合物として、4-(2-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-N-エチル-4,5-ジヒドロ-5-オキソ-1H-テトラゾール-1-カルボキサミド、3-[1-(3,5-ジクロロフェニル)-1-メチルエチル]-2,3-ジヒドロ-6-メチル-5-フェニル-4H-1,3-オキサジン-4-オン、2,3-ジヒドロ-3,3-ジメチル-5-ベンゾフラニルエタンスルフォナート、(RS)-2-(2,4-ジクロロ-m-トリルオキシ)プロピオンアニリド及び3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-1-(2-エトキシフェノキシルホニル)尿素からなる群より選ばれる1種又は2種以上の化合物を有効成分として含有する除草性組成物。

【請求項2】

一般式(I)において、R¹が、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、1～3個のフッ素原子である。)、シクロプロピル基、C₂～C₃アルケニル基、シアノ基、C₂～C₄アルキルカルボニル基、ジ(C₁～C₃アルキル)カルバモイル基、置換されてよいフェニル基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個のハロゲン原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ(C₁～C₃アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}、フリル基、チエニル基、C₁～C₃アルコキシ基、置換されてよいフェノキシ基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、1～3個のフッ素原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ(C₁～C₃アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}又は置換されたピラゾリルオキシ基(当該置換基は、2個の塩素原子により置換された1個のベンゾイル基及び2個のC₁～C₃アルキル基である。)である、請求項1に記載の除草性組成物。

【請求項3】

一般式(I)において、R¹が、塩素原子、臭素原子、トリフルオロメチル基又はシアノ基である、請求項1に記載の除草性組成物。

【請求項4】

一般式(I)において、R¹が、塩素原子又は臭素原子である、請求項1に記載の除草性組成物。

【請求項5】

一般式(I)において、R¹が、塩素原子である、請求項1に記載の除草性組成物。

【請求項6】

一般式(I)において、R²が、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、C₁～C₃アルキル基、(C₁～C₃アルコキシ)C₁～C₃アルキル基、置換されてよいベンゾイル基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個のハロゲン原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ(C₁～C₃アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}、C₂～C₄アルコキカルボニル基、置換されてよいフェノキシ基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個のハロゲン原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ(C₁～C₃アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}、置換されてよいフェニルチオ基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個のハロゲン原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ(C₁～C₃アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}、

10

20

30

40

50

である。} 又はトリ (C₁ ~ C₃アルキル) ケイ素基である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の除草性組成物。

【請求項 7】

一般式 (I) において、R²が、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、エトキシカルボニル基又はトリメチルシリル基である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の除草性組成物。

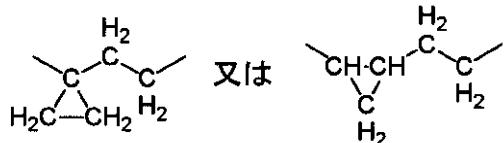
【請求項 8】

一般式 (I) において、R²が、水素原子である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の除草性組成物。

【請求項 9】

一般式 (I) において、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷が、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、置換されてよいC₁ ~ C₄アルキル基 (当該置換基は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 3 個の置換基、又は、C₃ ~ C₄シクロアルキル基、C₁ ~ C₃アルキルチオ基若しくはC₁ ~ C₃アルコキシイミノ基である。)、C₂ ~ C₃アルケニル基、C₂ ~ C₃アルキニル基、置換されてよいC₃ ~ C₅シクロアルキル基 (当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁ ~ C₃アルキル基、C₃ ~ C₄シクロアルキル基、シアノ基、C₁ ~ C₃アルコキシ基及びC₁ ~ C₃アルキルチオ基からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 3 個の置換基である。)、C₆ ~ C₇ビシクロアルキル基、シアノ基、C₂ ~ C₄アルキルカルボニル基、C₂ ~ C₄アルコキシカルボニル基、置換されてよいフェニル基 {当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁ ~ C₃アルキル基又はC₁ ~ C₃ハロアルキル基 (当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった 1 ~ 3 個のハロゲン原子である。) である。}、置換されてよい5 ~ 6員複素環基 {当該複素環は、環中に、1 個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に 1 ~ 2 個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁ ~ C₃アルキル基及びC₁ ~ C₃ハロアルキル基 (当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった 1 ~ 3 個のハロゲン原子である。) からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 2 個の置換基である。}、ニトロ基、C₁ ~ C₃アルコキシ基、C₁ ~ C₃ハロアルコキシ基 (当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった 1 ~ 3 個のハロゲン原子である。)、置換されてよいフェノキシ基 (当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びC₁ ~ C₃アルコキシ基からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 2 個の置換基により置換されたピリダジニルオキシ基である。) 又はC₁ ~ C₃アルキルチオ基であり、又は、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷のうち、隣合う 2 個が一緒になって、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH=CH-CH=CH-、-OCH₂CH₂-、-OCH=CH-、-OCH=C(CH₃)-、-SCH=CH-、-N=CH-CH=CH-、-OCH₂O-、-OCH₂CH₂O-、

【化 2】



で表される基を形成する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の除草性組成物。

【請求項 10】

一般式 (I) において、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷が、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、置換されてよいC₁ ~ C₄アルキル基 (当該置換基は、1 ~ 3 個のフッ素原子、又は、1 個のシクロプロピル基である。)、C₂ ~ C₃アルケニル基、置換されてよいC₃ ~ C₄シクロアルキル基 (当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁ ~ C₂アルキル基、シクロプロピル基及びC₁ ~ C₂アルコキ

10

20

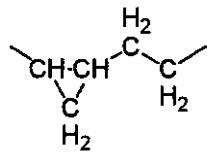
30

40

50

シ基からなる群から選ばれる同一の1～2個の置換基である。)、シアノ基、C₂～C₃アルコキシカルボニル基、ニトロ基、C₁～C₃アルコキシ基又はトリフルオロメトキシ基であり、又は、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷のうち、隣合う2個が一緒になって、-CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-OCH₂CH₂-、-OCH=CH-又は

【化3】



10

で表される基を形成し、但し、R³は水素原子ではない、請求項1～8のいずれか1つに記載の除草性組成物。

【請求項11】

一般式(I)において、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷が、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、C₁～C₃アルキル基、C₂～C₃アルケニル基、置換されてよいC₃～C₄シクロアルキル基(当該置換基は、塩素原子及びC₁～C₂アルキル基からなる群から選ばれる同一の1～2個の置換基である。)、シアノ基又はC₁～C₂アルコキシ基であり、又は、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷のうち、隣合う2個が一緒になって、-CH₂CH₂CH₂-又は-OCH=CH-で表される基を形成し、但し、R³は水素原子ではない、請求項1～8のいずれか1つに記載の除草性組成物。 20

【請求項12】

一般式(I)において、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷が、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、エチル基、アリル基、イソブロピル基、置換されてよいシクロプロピル基(当該置換基は、2個の塩素原子である。)又はメトキシ基であり、又は、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷のうち、隣合う2個が一緒になって、-CH₂CH₂CH₂-又は-OCH=CH-で表される基を形成し、但し、R³は水素原子ではない、請求項1～8のいずれか1つに記載の除草性組成物。

【請求項13】

一般式(I)において、m及びnが、共に0である、請求項1～12のいずれか1つに記載の除草性組成物。 30

【請求項14】

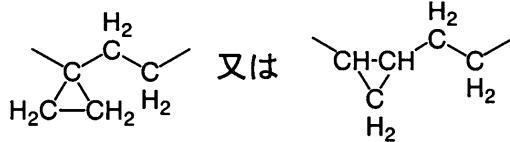
R¹が、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、1～3個のフッ素原子である。)、シクロプロピル基、C₂～C₃アルケニル基、シアノ基、C₂～C₄アルキルカルボニル基、ジ(C₁～C₃アルキル)カルバモイル基、置換されてよいフェニル基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個のハロゲン原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ(C₁～C₃アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}、フリル基、チエニル基、C₁～C₃アルコキシ基、置換されてよいフェノキシ基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、1～3個のフッ素原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ(C₁～C₃アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}又は置換されたピラゾリルオキシ基(当該置換基は、2個の塩素原子により置換された1個のベンゾイル基及び2個のC₁～C₃アルキル基である。)であり、 40

R²が、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、C₁～C₃アルキル基、(C₁～C₃アルコキシ)C₁～C₃アルキル基、置換されてよいベンゾイル基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同 50

一又は異なった 1 ~ 3 個のハロゲン原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ (C_1 ~ C_3 アルキル) ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 2 個の置換基である。 }、 C_2 ~ C_4 アルコキシカルボニル基、置換されてよいフェノキシ基 { 当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 C_1 ~ C_3 アルキル基、 C_1 ~ C_3 ハロアルキル基 (当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった 1 ~ 3 個のハロゲン原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ (C_1 ~ C_3 アルキル) ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 2 個の置換基である。 }、置換されてよいフェニルチオ基 { 当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 C_1 ~ C_3 アルキル基、 C_1 ~ C_3 ハロアルキル基 (当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった 1 ~ 3 個のハロゲン原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ (C_1 ~ C_3 アルキル) ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 2 個の置換基である。 } 又はトリ (C_1 ~ C_3 アルキル) ケイ素基であり、

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、置換されてよい C_1 ~ C_4 アルキル基 (当該置換基は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 3 個の置換基、又は、 C_3 ~ C_4 シクロアルキル基、 C_1 ~ C_3 アルキルチオ基若しくは C_1 ~ C_3 アルコキシミノ基である。)、 C_2 ~ C_3 アルケニル基、 C_2 ~ C_3 アルキニル基、置換されてよい C_3 ~ C_5 シクロアルキル基 (当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 C_1 ~ C_3 アルキル基、 C_3 ~ C_4 シクロアルキル基、シアノ基、 C_1 ~ C_3 アルコキシ基及び C_1 ~ C_3 アルキルチオ基からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 3 個の置換基である。)、 C_6 ~ C_7 ピシクロアルキル基、シアノ基、 C_2 ~ C_4 アルキルカルボニル基、 C_2 ~ C_4 アルコキシカルボニル基、置換されてよいフェニル基 { 当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 C_1 ~ C_3 アルキル基又は C_1 ~ C_3 ハロアルキル基 (当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった 1 ~ 3 個のハロゲン原子である。) である。 }、置換されてよい 5 ~ 6 員複素環基 { 当該複素環は、環中に、1 個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に 1 ~ 2 個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 C_1 ~ C_3 アルキル基及び C_1 ~ C_3 ハロアルキル基 (当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった 1 ~ 3 個のハロゲン原子である。) からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 2 個の置換基である。 }、ニトロ基、 C_1 ~ C_3 アルコキシ基、 C_1 ~ C_3 ハロアルコキシ基 (当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった 1 ~ 3 個のハロゲン原子である。)、置換されてよいフェノキシ基 (当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及び C_1 ~ C_3 アルコキシ基からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 2 個の置換基により置換されたピリダジニルオキシ基である。) 又は C_1 ~ C_3 アルキルチオ基であり、又は、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 のうち、隣合う 2 個が一緒になって、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-CH=CH-$ 、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-OCH=CH-$ 、 $-OCH=C(CH_3)-$ 、 $-SCH=CH-$ 、 $-N=CH-CH=CH-$ 、 $-OCH_2O-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、

【化 33】



で表される基を形成し、

m 及び n が、共に 0 である化合物である、請求項 1 に記載の除草性組成物。

【請求項 15】

10

20

30

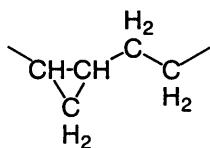
40

50

R¹が、塩素原子、臭素原子、トリフルオロメチル基又はシアノ基であり、R²が、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、エトキシカルボニル基又はトリメチルシリル基であり、

R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷が、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、置換されてよいC₁～C₄アルキル基（当該置換基は、1～3個のフッ素原子、又は、1個のシクロプロピル基である。）、C₂～C₃アルケニル基、置換されてよいC₃～C₄シクロアルキル基（当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₂アルキル基、シクロプロピル基及びC₁～C₂アルコキシ基からなる群から選ばれる同一の1～2個の置換基である。）、シアノ基、C₂～C₃アルコキシカルボニル基、二トロ基、C₁～C₃アルコキシ基又はトリフルオロメトキシ基であり、又は、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷のうち、隣合う2個が一緒になって、-CH₂CH₂CH₂-、-CH(C₁～C₃)CH₂CH₂-、-OCH₂CH₂-、-OCH=CH-又は

【化34】



10

で表される基を形成し、但し、R³は水素原子ではなく、

m及びnが、共に0である化合物である、請求項1に記載の除草性組成物。

【請求項16】

R¹が、塩素原子又は臭素原子であり、

R²が、水素原子であり、

R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷が、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、C₁～C₃アルキル基、C₂～C₃アルケニル基、置換されてよいC₃～C₄シクロアルキル基（当該置換基は、塩素原子及びC₁～C₂アルキル基からなる群から選ばれる同一の1～2個の置換基である。）、シアノ基又はC₁～C₂アルコキシ基であり、又は、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷のうち、隣合う2個が一緒になって、-CH₂CH₂-又は-OC₁～C₃CH₂-で表される基を形成し、但し、R³は水素原子ではなく、

m及びnが、共に0である化合物である、請求項1に記載の除草性組成物。

【請求項17】

R¹が、塩素原子であり、

R²が、水素原子であり、

R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷が、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、エチル基、アリル基、イソプロピル基、置換されてよいシクロプロピル基（当該置換基は、2個の塩素原子である。）又はメトキシ基であり、又は、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷のうち、隣合う2個が一緒になって、-CH₂CH₂CH₂-又は-OC₁～C₃CH=CH-で表される基を形成し、但し、R³は水素原子ではなく、

m及びnが、共に0である化合物である、請求項1に記載の除草性組成物。

【請求項18】

一般式(I)で表される化合物が、6-クロロ-3-(2-ヨードフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-イソプロピルフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2,3-ジヒドロ-1H-インデン-4-イルオキシ)-4-ピリダジノール、3-(1-ベンゾフラン-7-イルオキシ)-6-クロロ-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2,5-ジメチルフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-メトキシ-5-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-クロロ-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-クロロ-6-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジノール、3-(2-ブロモ-6-メチルフ

30

40

50

20

エノキシ)-6-クロロ-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-エチル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール、3-(2-アリル-6-メチルフェノキシ)-6-クロロ-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-3,5-ジメチルフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-[(5-メチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-4-イル)オキシ]-4-ピリダジノール又は6-クロロ-3-(2,3,5,6-テトラメチルフェノキシ)-4-ピリダジノールである、請求項1記載の除草性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、3-フェノキシ-4-ピリダジノール化合物、その塩、そのエステル誘導体と他の除草活性を有する特定の化合物を有効成分として含有する除草性組成物に関する。 10

【背景技術】

【0002】

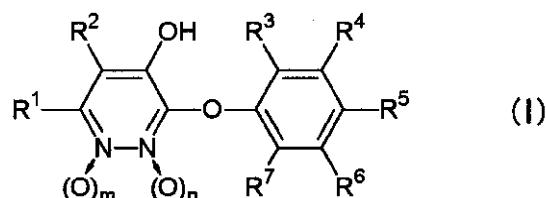
現在、水田除草剤として数多くの除草剤が実用化され、単剤及び混合剤として広く一般に使用されている。しかしながら、水田雑草は多種類に及び、また各雑草の発芽及び生育時期は一様ではなく、特に多年生雑草の発生は長期におよぶ。そのため一回の除草剤散布ですべての雑草を防除することは非常に困難である。したがって除草剤としては、一年生雑草及び多年生雑草を含めた多くの種類の雑草を枯殺できる、すなわち殺草スペクトルが広く、生育の進んだ雑草にも有効で、抑草効果が一定期間維持でき、かつ水稻に安全性の高い薬剤の出現が最も要望されている。 20

【0003】

本発明の一方の有効成分である一般式(I)：

【0004】

【化4】



【0005】

[式中、R¹は、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₆ハロアルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基、C₂～C₆アルケニル基、シアノ基、C₂～C₇アルキルカルボニル基、ジ(C₁～C₆アルキル)カルバモイル基、置換されてよいフェニル基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)、5又は6員複素環基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。)、C₁～C₆アルコキシ基、置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)又は置換されてよい5又は6員複素環オキシ基{当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)及びC₁～C₆アルキル基からなる群から選ばれる置換基である。}であり、 40

R²は、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、(C₁～C₆アルコキシ)C₁～C₆アルキル基、置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)、置換されてよいフェニルチオ基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)又はトリ(C₁～C₆アルキル)ケイ素基であり、

R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換されてよいC₁～C₆アルキル基(当該置換基は、下記置換基群Bから選ばれる置換基である。) 50

)、置換されてよい $C_2 \sim C_6$ アルケニル基(当該置換基は、シアノ基又はニトロ基である。)、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、置換されてよい $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基(当該置換基は、下記置換基群 C から選ばれる置換基である。)、 $C_4 \sim C_{10}$ ビシクロアルキル基、シアノ基、ホルミル基、 $C_2 \sim C_7$ アルキルカルボニル基、置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、下記置換基群 A から選ばれる置換基である。)、カルボキシル基、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ジ($C_1 \sim C_6$ アルキル)カルバモイル基、置換されてよいフェニル基(当該置換基は、下記置換基群 A から選ばれる置換基である。)、置換されてよい 3 ~ 6 員複素環基(当該複素環は、環中に、1 個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に 1 ~ 2 個の窒素原子を含有してよい、ベンゼン環と縮合してよい。当該置換基は、下記置換基群 E から選ばれる置換基である。)、置換されてよいアミノ基(当該置換基は、下記置換基群 D から選ばれる置換基である。)、ニトロ基、水酸基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基、($C_1 \sim C_6$ アルコキシ) $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、水酸基又は、ハロゲン原子及び $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基から選ばれる置換基により置換されたピリダジニルオキシ基である。)、置換されてよい 5 ~ 6 員複素環オキシ基(当該複素環は、環中に、1 個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に 1 ~ 2 個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、下記置換基群 E から選ばれる置換基である。)、置換されてよいフェニルスルホニルオキシ基(当該置換基は、下記置換基群 A から選ばれる置換基である。)、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル基又はトリ($C_1 \sim C_6$ アルキル)ケイ素基であり、又は、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、隣合う 2 個が、それぞれが結合する炭素原子と一緒にになって、置換されてよい 3 ~ 6 員環状炭化水素基(当該環状炭化水素は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 2 個の複素原子により中断してよい。当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、ヒドロキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、オキソ基、ヒドロキシイミノ基又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシイミノ基であり、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基が置換した場合、他の $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は環上の炭素原子と結合して新たな 3 員環を形成してよい。)を形成してよく、

m 及び n は、互いに独立して、0 又は 1 を表し、

置換基群 A は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基、シアノ基及びトリ($C_1 \sim C_6$ アルキル)ケイ素基からなる群であり、

置換基群 B は、ハロゲン原子、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基、シアノ基、 $C_2 \sim C_7$ アルキルカルボニル基、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、フェニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル基、 $C_1 \sim C_4$ アルキレンジオキシ基、ヒドロキシイミノ基及び $C_1 \sim C_6$ アルコキシイミノ基からなる群であり、

置換基群 C は、ハロゲン原子、置換されてよい $C_1 \sim C_6$ アルキル基(当該置換基は、上記置換基群 B から選ばれる置換基である。)、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、シアノ基、 $C_2 \sim C_7$ アルキルカルボニル基、ベンゾイル基、カルボキシル基、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ジ($C_1 \sim C_6$ アルキル)カルバモイル基、置換されてよいフェニル基(当該置換基は、上記置換基群 A から選ばれる置換基である。)、5 又は 6 員複素環基(当該複素環は、環中に、1 個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に 1 ~ 2 個の窒素原子を含有してよい。)、置換されてよいアミノ基(当該置換基は、下記置換基群 D から選ばれる置換基である。)、ニトロ基、水酸基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基、フェニルチオ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル基及び $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル基からなる群であり、

置換基群 D は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_7$ アルキルカルボニル基、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、ジ($C_1 \sim C_6$ アルキル)カルバモイル基及び $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル基からなる群であり、

置換基群 E は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₆ハロアルキル基、水酸基、置換されてよいフェニルスルホニル基（当該置換基は、上記置換基群 A から選ばれる置換基である。）及びジ（C₁～C₆アルキル）スルファモイル基からなる群である。] で表される化合物、その塩及びそのエステル誘導体である3-フェノキシ-4-ピリダジノール誘導体〔以下、化合物（I）と略す〕は新規化合物である。

【0006】

他の有効成分である4-（2-クロロフェニル）-N-シクロヘキシリ-N-エチル-4,5-ジヒドロ-5-オキソ-1H-テトラゾール-1-カルボキサミド〔以下化合物（F）と略す。一般名フェントラザミド〕、3-〔1-（3,5-ジクロロフェニル）-1-メチルエチル〕-2,3-ジヒドロ-6-メチル-5-フェニル-4H-1,3-オキサジン-4-オン〔以下化合物（O）と略す。一般名オキサジクロメホン〕、2,3-ジヒドロ-3,3-ジメチル-5-ベンゾフラニル エタンスルフォナート〔以下化合物（B）と略す。一般名ベンフレセート〕、（RS）-2-（2,4-ジクロロ-m-トリルオキシ）プロピオンアニリド〔以下化合物（C）と略す。一般名クロメプロップ〕及び3-（4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル）-1-（2-エトキシフェノキシスルホニル）尿素〔以下化合物（E）と略す。一般名エトキシスルフロン〕は公知の除草性化合物であり、それぞれThe Pesticide Manual 12th Edition 406-407、696、71-72、191-192、367-368頁に記載されている。

【0007】

化合物（F）及び化合物（O）は、一年生イネ科雑草、一年生広葉雑草に対して高い効果を有するが、一部の一年生広葉雑草、多年生雑草に対する除草効果は十分ではない。

【0008】

化合物（B）は、一年生イネ科雑草及び、ホタルイ、ミズガヤツリ、クログワイのような多年生カヤツリグサ科雑草に対して高い効果を有するが、一年生広葉雑草、一部の多年生雑草に対する除草効果は十分ではない。

【0009】

化合物（C）は、一年生広葉雑草に対して高い効果を有するが、多年生雑草に対する除草効果は十分ではない。

【0010】

化合物（E）は、一年生広葉雑草及び、多年生雑草に対して高い効果を有するが、一部の多年生雑草に対する除草効果は十分ではない。

【0011】

【非特許文献1】The Pesticide Manual 12th Edition 406-407、696、71-72、191-192、367-368頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明者らは、従来の除草剤の上記問題点を改良する目的で、一回の散布で各種雑草を完全に防除し、しかも水稻に対して高度の安全性を有し、人畜毒性の極めて低い安全な除草剤の探索を続けた結果、前記3-フェノキシ-4-ピリダジノール誘導体と前記他の除草活性化合物を有効成分として配合することによって、殺草スペクトルを拡大するとともに、相乗的作用により、より少量の有効成分で重要雑草を防除できることを見出し、本発明を完成した。

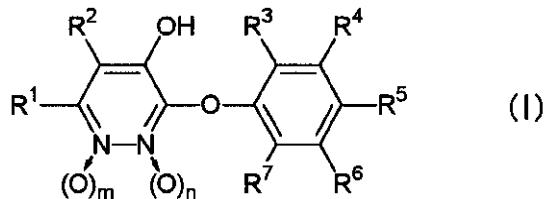
【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、一般式（I）：

【0014】

【化5】



【0015】

[式中、R¹は、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₆ハロアルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基、C₂～C₆アルケニル基、シアノ基、C₂～C₇アルキルカルボニル基、ジ(C₁～C₆アルキル)カルバモイル基、置換されてよいフェニル基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)、5又は6員複素環基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。)、C₁～C₆アルコキシ基、置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)又は置換されてよい5又は6員複素環オキシ基{当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)及びC₁～C₆アルキル基からなる群から選ばれる置換基である。}であり、

R²は、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、(C₁～C₆アルコキシ)C₁～C₆アルキル基、置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)、置換されてよいフェニルチオ基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)又はトリ(C₁～C₆アルキル)ケイ素基であり、

R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換されてよいC₁～C₆アルキル基(当該置換基は、下記置換基群Bから選ばれる置換基である。)、置換されてよいC₂～C₆アルケニル基(当該置換基は、シアノ基又はニトロ基である。)、C₂～C₆アルキニル基、置換されてよいC₃～C₆シクロアルキル基(当該置換基は、下記置換基群Cから選ばれる置換基である。)、C₄～C₁₀ビシクロアルキル基、シアノ基、ホルミル基、C₂～C₇アルキルカルボニル基、置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)、カルボキシル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ジ(C₁～C₆アルキル)カルバモイル基、置換されてよいフェニル基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)、置換されてよい3～6員複素環基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよく、ベンゼン環と縮合してよい。当該置換基は、下記置換基群Eから選ばれる置換基である。)、置換されてよいアミノ基(当該置換基は、下記置換基群Dから選ばれる置換基である。)、ニトロ基、水酸基、C₁～C₆アルコキシ基、C₁～C₆ハロアルコキシ基、(C₁～C₆アルコキシ)C₁～C₆アルコキシ基、置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、水酸基又は、ハロゲン原子及びC₁～C₆アルコキシ基から選ばれる置換基により置換されたピリダジニルオキシ基である。)、置換されてよい5～6員複素環オキシ基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、下記置換基群Eから選ばれる置換基である。)、置換されてよいフェニルスルホニルオキシ基(当該置換基は、下記置換基群Aから選ばれる置換基である。)、C₁～C₆アルキルチオ基、C₁～C₆アルキルスルフィニル基、C₁～C₆アルキルスルホニル基又はトリ(C₁～C₆アルキル)ケイ素基であり、又は、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、隣合う2個が、それぞれが結合する炭素原子と一緒にになって、置換されてよい3～6員環状炭化水素基(当該環状炭化水素は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の複素原子により中断してよい。当該置換基は、ハロ

10

20

30

40

50

ゲン原子、C₁～C₆アルキル基、ヒドロキシC₁～C₆アルキル基、C₁～C₆アルコキシ基、オキソ基、ヒドロキシイミノ基又はC₁～C₆アルコキシイミノ基であり、C₁～C₆アルキル基が置換した場合、他のC₁～C₆アルキル基又は環上の炭素原子と結合して新たな3員環を形成してよい。)を形成してよく、

m及びnは、互いに独立して、0又は1を表し、

置換基群Aは、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₆ハロアルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基、シアノ基及びトリ(C₁～C₆アルキル)ケイ素基からなる群であり、

置換基群Bは、ハロゲン原子、C₃～C₆シクロアルキル基、シアノ基、C₂～C₇アルキルカルボニル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、フェニル基、C₁～C₆アルコキシ基、C₁～C₆アルキルチオ基、C₁～C₆アルキルスルフィニル基、C₁～C₆アルキルスルホニル基、C₁～C₄アルキレンジオキシ基、ヒドロキシイミノ基及びC₁～C₆アルコキシイミノ基からなる群であり、

置換基群Cは、ハロゲン原子、置換されてよいC₁～C₆アルキル基(当該置換基は、上記置換基群Bから選ばれる置換基である。)、C₃～C₆シクロアルキル基、C₂～C₆アルケニル基、シアノ基、C₂～C₇アルキルカルボニル基、ベンゾイル基、カルボキシル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ジ(C₁～C₆アルキル)カルバモイル基、置換されてよいフェニル基(当該置換基は、上記置換基群Aから選ばれる置換基である。)、5又は6員複素環基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。)、置換されてよいアミノ基(当該置換基は、下記置換基群Dから選ばれる置換基である。)、ニトロ基、水酸基、C₁～C₆アルコキシ基、C₁～C₆ハロアルコキシ基、フェノキシ基、C₁～C₆アルキルチオ基、フェニルチオ基、C₁～C₆アルキルスルフィニル基及びC₁～C₆アルキルスルホニル基からなる群であり、

置換基群Dは、C₁～C₆アルキル基、C₂～C₇アルキルカルボニル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ジ(C₁～C₆アルキル)カルバモイル基及びC₁～C₆アルキルスルホニル基からなる群であり、

置換基群Eは、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₆ハロアルキル基、水酸基、置換されてよいフェニルスルホニル基(当該置換基は、上記置換基群Aから選ばれる置換基である。)及びジ(C₁～C₆アルキル)スルファモイル基からなる群である。]で表される化合物、その塩又はそのエステル誘導体からなる群から選ばれる1種又は2種以上の3-フェノキシ-4-ピリダジノール誘導体と、4-(2-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-N-エチル-4,5-ジヒドロ-5-オキソ-1H-テトラゾール-1-カルボキサミド、3-[1-(3,5-ジクロロフェニル)-1-メチルエチル]-2,3-ジヒドロ-6-メチル-5-フェニル-4H-1,3-オキサジン-4-オン、2,3-ジヒドロ-3,3-ジメチル-5-ベンゾフラニル エタンスルフォナート、(RS)-2-(2,4-ジクロロ-m-トリルオキシ)プロピオンアニリド及び3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-1-(2-エトキシフェノキシスルホニル)尿素から選ばれる1種又は2種以上の化合物とを有効成分として含有する除草性組成物である。

【0016】

本発明において、「ハロゲン原子」は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であり、好適には、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子であり、より好適には、塩素原子又は臭素原子であり、更により好適には、塩素原子である。

【0017】

本発明において、「C₁～C₆アルキル基」は、炭素数1～6個の直鎖又は分枝鎖アルキル基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、2-メチルブチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、ヘキシル、4-メチルペンチル、3-メチルペンチル、2-メチルペンチル、1-メチルペンチル、3,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル又は2-エチルブチル基であり得、好適には、炭素数1～4個の直鎖又は分枝鎖アルキル基(C₁～C₄アルキル基)であり

10

20

30

40

50

、より好適には、炭素数1～3個の直鎖又は分枝鎖アルキル基(C_1 ～ C_3 アルキル基)であり、更により好適には、炭素数1～2個のアルキル基(C_1 ～ C_2 アルキル基)であり、特に好適には、メチル基である。

【0018】

本発明において、「 C_1 ～ C_6 ハロアルキル基」は、同一又は異なった1～5個の前記「ハロゲン原子」が置換した前記「 C_1 ～ C_6 アルキル基」であり、例えば、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、1-クロロエチル、2-クロロエチル、2,2,2-トリクロロエチル、1-クロロプロピル、3-クロロプロピル、1-クロロブチル、4-クロロブチル、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、1-フルオロエチル、2-フルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、フルオロクロロメチル、ブロモメチル、1-ブロモエチル、2-ブロモエチル又はヨードメチル基であり得、好適には、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個の置換基が置換した C_1 ～ C_3 アルキル基であり、より好適には、同一の1～3個の、フッ素原子又は塩素原子が置換した C_1 ～ C_2 アルキル基であり、更により好適には、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル又は2,2,2-トリクロロエチル基であり、特に好適には、トリフルオロメチル基である。

【0019】

本発明において、「 C_3 ～ C_6 シクロアルキル基」は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル又はシクロヘキシル基であり、好適には、シクロプロピル又はシクロブチル基であり、より好適には、シクロプロピル基である。

【0020】

本発明において、「 C_2 ～ C_6 アルケニル基」は、炭素数2～6個の直鎖又は分枝鎖アルケニル基であり、例えば、ビニル、1-メチルビニル、アリル、1-プロペニル、1-メチル-1-プロペニル、2-プロペニル、1-メチル-2-プロペニル、2-メチル-2-プロペニル、2-エチル-2-プロペニル、2-ブテニル、1-メチル-2-ブテニル、2-メチル-2-ブテニル、1-エチル-2-ブテニル、3-ブテニル、1-メチル-3-ブテニル、2-メチル-3-ブテニル、1-エチル-3-ブテニル、2-ペンテニル、1-メチル-2-ペンテニル、2-メチル-2-ペンテニル、3-ペンテニル、1-メチル-3-ペンテニル、2-メチル-3-ペンテニル、4-ペンテニル、1-メチル-4-ペンテニル、2-メチル-4-ペンテニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、4-ヘキセニル又は5-ヘキセニル基であり得、好適には、炭素数2～4個の直鎖又は分枝鎖アルケニル基(C_2 ～ C_4 アルケニル基)であり、より好適には、ビニル、アリル、1-メチルビニル、2-プロペニル又は1-メチル-2-プロペニル基である。

【0021】

本発明において、「 C_2 ～ C_7 アルキルカルボニル基」は、前記「 C_1 ～ C_6 アルキル基」が結合したカルボニル基であり、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル、ヘキサノイル又はヘプタノイル基であり得、好適には、炭素数1～4個の直鎖又は分枝鎖アルキル基が結合したカルボニル基(C_2 ～ C_5 アルキルカルボニル基)であり、更により好適には、炭素数1～3個の直鎖又は分枝鎖アルキル基が結合したカルボニル基(C_2 ～ C_4 アルキルカルボニル基)であり、特に好適には、アセチル、プロピオニル、バレリル又はピバロイル基であり、最も好適には、アセチル基である。

【0022】

本発明において、「ジ(C_1 ～ C_6 アルキル)カルバモイル基」は、同一又は異なった2つの前記「 C_1 ～ C_6 アルキル基」が窒素原子に結合したカルバモイル基であり、例えば、ジメチルカルバモイル、メチルエチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、ジプロピルカルバモイル、ジブチルカルバモイル又はジヘキシルカルバモイル基であり得、好適には、同一の2つの炭素数1～3個の直鎖又は分枝鎖アルキル基が結合したカルバモイル基{ジ(C_1 ～ C_3 アルキル)カルバモイル基}であり、より好適には、ジメチルカルバモイル基又はジエチルカルバモイル基であり、更により好適には、ジメチルカルバモイル基である。

10

20

30

40

50

【0023】

本発明において、「トリ($C_1 \sim C_6$ アルキル)ケイ素基」は、同一又は異なった3つの前記「 $C_1 \sim C_6$ アルキル基」が結合したケイ素原子であり、例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリイソプロピルシリル、ジメチルイソプロピルシリル、t-ブチルジメチルシリル又はトリヘキシルシリル基であり得、好適には、同一又は異なった3つの炭素数1～3個の直鎖又は分枝鎖アルキル基が結合したケイ素原子{トリ($C_1 \sim C_3$ アルキル)ケイ素基}であり、より好適には、トリメチルシリル又はジメチルイソプロピルシリル基であり、更により好適には、トリメチルシリル基である。

【0024】

本発明において、「置換されてよいフェニル基(当該置換基は、置換基群Aから選ばれる置換基である。)」は、前記「ハロゲン原子」、前記「 $C_1 \sim C_6$ アルキル基」、前記「 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基」、前記「 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基」、シアノ基及び前記「トリ($C_1 \sim C_6$ アルキル)ケイ素基」からなる群から選ばれる同一又は異なった1～5個の置換基が置換してよいフェニル基であり、例えば、フェニル、フルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、トリクロロフェニル、フルオロクロロフェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、テトラメチルフェニル、ペンタメチルフェニル、エチルフェニル、フルオロ(メチル)フェニル、クロロ(メチル)フェニル、ブロモ(メチル)フェニル、シクロプロピルフェニル、シクロプロピル(フルオロ)フェニル、クロロ(シクロプロピル)フェニル、シクロプロピル(メチル)フェニル、(トリフルオロメチル)フェニル又はフルオロ(トリフルオロメチル)フェニル基であり得、好適には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、「フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個の置換基が置換した $C_1 \sim C_3$ アルキル基」、 $C_3 \sim C_4$ シクロアルキル基、シアノ基及びトリ($C_1 \sim C_3$ アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基が置換してよいフェニル基であり、より好適には、フェニル、クロロフェニル、メチルフェニル、トリフルオロフェニル又はシアノフェニル基である。

【0025】

本発明において、「5又は6員複素環基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。)」は、複素原子として、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい、5～6員複素環基であり、例えば、フリル、チエニル、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、イソチアゾリル、チアゾリル、トリアゾリル、ピラニル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル又はトリアジニル基であり得、好適には、5員複素環基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有する。)であり、より好適には、フリル又はチエニル基である。

【0026】

本発明において、「 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基」は、炭素数1～6個の直鎖又は分枝鎖アルコキシ基であり、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、ペントキシ、イソペントキシ、2-メチルブトキシ、ネオペントキシ、1-エチルプロポキシ、ヘキシルオキシ、4-メチルペントキシ、3-メチルペントキシ、2-メチルペントキシ、1-メチルペントキシ、3,3-ジメチルブトキシ、2,2-ジメチルブトキシ、1,1-ジメチルブトキシ、1,2-ジメチルブトキシ、1,3-ジメチルブトキシ、2,3-ジメチルブトキシ又は2-エチルブトキシ基であり得、好適には、炭素数1～3個の直鎖又は分枝鎖アルコキシ基($C_1 \sim C_3$ アルコキシ基)であり、より好適には、メトキシ又はエトキシ基であり、更により好適には、メトキシ基である。

【0027】

本発明において、「置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、置換基群Aから選ばれる置換基である。)」は、前記「ハロゲン原子」、前記「 $C_1 \sim C_6$ アルキル基」、前記「 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基」、前記「 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基」、シアノ基及び前記「

10

20

30

40

50

トリ(C_1 ~ C_6 アルキル)ケイ素基」からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 5 個の置換基が置換してよいフェノキシ基であり、例えば、フェノキシ、フルオロフェノキシ、ジフルオロフェノキシ、トリフルオロフェノキシ、クロロフェノキシ、ジクロロフェノキシ、トリクロロフェノキシ、フルオロクロロフェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、トリメチルフェノキシ、テトラメチルフェノキシ、ペンタメチルフェノキシ、エチルフェノキシ、フルオロ(メチル)フェノキシ、クロロ(メチル)フェノキシ、プロモ(メチル)フェノキシ、シクロプロピルフェノキシ、シクロプロピル(フルオロ)フェノキシ、クロロ(シクロプロピル)フェノキシ、シクロプロピル(メチル)フェノキシ、(トリフルオロメチル)フェノキシ又はフルオロ(トリフルオロメチル)フェノキシ基であり得、好適には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 C_1 ~ C_3 アルキル基、「フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった 1 ~ 3 個の置換基が置換した C_1 ~ C_3 アルキル基」、 C_3 ~ C_4 シクロアルキル基、シアノ基及びトリ(C_1 ~ C_3 アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 3 個の置換基が置換してよいフェノキシ基であり、より好適には、フェノキシ、クロロフェノキシ、メチルフェノキシ、トリフルオロフェノキシ又はシアノフェノキシ基である。

【0028】

本発明において、「置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、置換基群 A から選ばれる置換基である。)」は、前記「ハロゲン原子」、前記「 C_1 ~ C_6 アルキル基」、前記「 C_1 ~ C_6 ハロアルキル基」、前記「 C_3 ~ C_6 シクロアルキル基」、シアノ基及び前記「トリ(C_1 ~ C_6 アルキル)ケイ素基」からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 5 個の置換基が置換してよいベンゾイル基であり、例えば、ベンゾイル、フルオロベンゾイル、ジフルオロベンゾイル、トリフルオロベンゾイル、クロロベンゾイル、ジクロロベンゾイル、トリクロロベンゾイル、フルオロクロロベンゾイル、メチルベンゾイル、ジメチルベンゾイル、トリメチルベンゾイル、テトラメチルベンゾイル、ペンタメチルベンゾイル、エチルベンゾイル、フルオロ(メチル)ベンゾイル、クロロ(メチル)ベンゾイル、プロモ(メチル)ベンゾイル、シクロプロピルベンゾイル、シクロプロピル(フルオロ)ベンゾイル、クロロ(シクロプロピル)ベンゾイル、シクロプロピル(メチル)ベンゾイル、(トリフルオロメチル)ベンゾイル又はフルオロ(トリフルオロメチル)ベンゾイル基であり得、好適には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 C_1 ~ C_3 アルキル基、「フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった 1 ~ 3 個の置換基が置換した C_1 ~ C_3 アルキル基」、 C_3 ~ C_4 シクロアルキル基、シアノ基及びトリ(C_1 ~ C_3 アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 3 個の置換基が置換してよいベンゾイル基であり、より好適には、ベンゾイル、クロロベンゾイル、ジクロロベンゾイル、メチルベンゾイル、トリフルオロベンゾイル又はシアノベンゾイル基である。

【0029】

本発明において、「置換されてよい 5 又は 6 員複素環オキシ基(当該複素環は、環中に、1 個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に 1 ~ 2 個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、置換基群 A から選ばれる置換基である。)及び C_1 ~ C_6 アルキル基からなる群から選ばれる置換基である。)」は、前記「置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、置換基群 A から選ばれる置換基である。)」及び前記「 C_1 ~ C_6 アルキル基」からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 3 個の置換基により置換されてよい「複素原子として、1 個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に 1 ~ 2 個の窒素原子を含有してよい、5 ~ 6 員複素環オキシ基」であり、好適には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 C_1 ~ C_3 アルキル基、「フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった 1 ~ 3 個の置換基が置換した C_1 ~ C_3 アルキル基」、 C_3 ~ C_4 シクロアルキル基、シアノ基及びトリ(C_1 ~ C_3 アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 3 個の置換基が置換してよいベンゾイル基、並びに、同一の 2 個の C_1 ~ C_3 アルキル基により置換された、「複素原子として、1 個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に 1 個の窒素原子を含有してよい、5 員複素環オキシ基」であり、より好適には、2 個の塩素原

10

20

30

40

50

子により置換された 1 個のベンゾイル基及び 2 個の $C_1 \sim C_2$ アルキル基により置換されたピラゾリルオキシ基である。

【 0 0 3 0 】

本発明において、「($C_1 \sim C_6$ アルコキシ) $C_1 \sim C_6$ アルキル基」は、1 個の前記「 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基」が置換した前記「 $C_1 \sim C_6$ アルキル基」であり、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチル、*s*-ブトキシメチル、*t*-ブトキシメチル、ペンチルオキシメチル、ヘキシルオキシメチル、メトキシエチル、エトキシエチル、プロポキシエチル、ブトキシエチル、メトキシプロピル、メトキシブチル、メトキシペンチル又はメトキシヘキシル基であり得、好適には、1 個の $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基が置換した $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、より好適には、メトキシエチル、エトキシエチル又はエトキシメチル基である。

【 0 0 3 1 】

本発明において、「 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基」は、前記「 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基」が結合したカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、*s*-ブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、ペントキシカルボニル、イソペントキシカルボニル、2-メチルブトキシカルボニル、ネオペントキシカルボニル、1-エチルプロポキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル、4-メチルペントキシカルボニル、3-メチルペントキシカルボニル、2-メチルペントキシカルボニル、1-メチルペントキシカルボニル、3,3-ジメチルブトキシカルボニル、2,2-ジメチルブトキシカルボニル、1,1-ジメチルブトキシカルボニル、1,2-ジメチルブトキシカルボニル、1,3-ジメチルブトキシカルボニル、2,3-ジメチルブトキシカルボニル又は2-エチルブトキシカルボニル基であり得、好適には、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基が結合したカルボニル基 ($C_2 \sim C_4$ アルコキシカルボニル基) であり、より好適には、メトキシカルボニル又はエトキシカルボニル基であり、更により好適には、メトキシカルボニル基である。

【 0 0 3 2 】

本発明において、「置換されてよいフェニルチオ基（当該置換基は、置換基群 A から選ばれる置換基である。）」は、前記「ハロゲン原子」、前記「 $C_1 \sim C_6$ アルキル基」、前記「 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基」、前記「 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基」、シアノ基及び前記「トリ（ $C_1 \sim C_6$ アルキル）ケイ素基」からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 5 個の置換基が置換してよいフェニルチオ基であり、例えば、フェニルチオ、フルオロフェニルチオ、ジフルオロフェニルチオ、トリフルオロフェニルチオ、クロロフェニルチオ、ジクロロフェニルチオ、トリクロロフェニルチオ、フルオロクロロフェニルチオ、メチルフェニルチオ、ジメチルフェニルチオ、トリメチルフェニルチオ、テトラメチルフェニルチオ、ペンタメチルフェニルチオ、エチルフェニルチオ、フルオロ（メチル）フェニルチオ、クロロ（メチル）フェニルチオ、プロモ（メチル）フェニルチオ、シクロプロピルフェニルチオ、シクロプロピル（フルオロ）フェニルチオ、クロロ（シクロプロピル）フェニルチオ、シクロプロピル（メチル）フェニルチオ、（トリフルオロメチル）フェニルチオ又はフルオロ（トリフルオロメチル）フェニルチオ基であり得、好適には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、「フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった 1 ~ 3 個の置換基が置換した $C_1 \sim C_3$ アルキル基」、 $C_3 \sim C_4$ シクロアルキル基、シアノ基及びトリ（ $C_1 \sim C_3$ アルキル）ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった 1 ~ 3 個の置換基が置換してよいフェニルチオ基であり、より好適には、フェニルチオ、クロロフェニルチオ、メチルフェニルチオ、トリフルオロフェニルチオ又はシアノフェニルチオ基である。

【 0 0 3 3 】

本発明において、「 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基」は、炭素数 1 ~ 6 個の直鎖又は分枝鎖アルキルチオ基であり、例えば、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、イソブチルチオ、*s*-ブチルチオ、*t*-ブチルチオ、ペンチルチオ、イソペンチルチオ、2-メチルブチルチオ、ネオペンチルチオ、1-エチルプロピルチオ、ヘキシル

10

20

30

40

50

チオ、4-メチルペンチルチオ、3-メチルペンチルチオ、2-メチルペンチルチオ、1-メチルペンチルチオ、3,3-ジメチルブチルチオ、2,2-ジメチルブチルチオ、1,1-ジメチルブチルチオ、1,2-ジメチルブチルチオ、1,3-ジメチルブチルチオ、2,3-ジメチルブチルチオ又は2-エチルブチルチオ基であり得、好適には、炭素数1～3個の直鎖又は分枝鎖アルキルチオ基(C_1 ～ C_3 アルキルチオ基)であり、より好適には、メチルチオ又はエチルチオ基であり、更により好適には、メチルチオ基である。

【0034】

本発明において、「 C_1 ～ C_6 アルキルスルフィニル基」は、炭素数1～6個の直鎖又は分枝鎖アルキルスルフィニル基であり、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、プロピルスルフィニル、イソプロピルスルフィニル、ブチルスルフィニル、イソブチルスルフィニル、s-ブチルスルフィニル、t-ブチルスルフィニル、ペンチルスルフィニル、イソペンチルスルフィニル、2-メチルブチルスルフィニル、ネオペンチルスルフィニル、1-エチルプロピルスルフィニル、ヘキシルスルフィニル、4-メチルペンチルスルフィニル、3-メチルペンチルスルフィニル、2-メチルペンチルスルフィニル、1-メチルペンチルスルフィニル、3,3-ジメチルブチルスルフィニル、2,2-ジメチルブチルスルフィニル、1,1-ジメチルブチルスルフィニル、1,2-ジメチルブチルスルフィニル、1,3-ジメチルブチルスルフィニル、2,3-ジメチルブチルスルフィニル又は2-エチルブチルスルフィニル基であり得、好適には、炭素数1～3個の直鎖又は分枝鎖アルキルスルフィニル基(C_1 ～ C_3 アルキルスルフィニル基)であり、より好適には、メチルスルフィニル又はエチルスルフィニル基であり、更により好適には、メチルスルフィニル基である。

【0035】

本発明において、「 C_1 ～ C_6 アルキルスルホニル基」は、炭素数1～6個の直鎖又は分枝鎖アルキルスルホニル基であり、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、イソプロピルスルホニル、ブチルスルホニル、イソブチルスルホニル、s-ブチルスルホニル、t-ブチルスルホニル、ペンチルスルホニル、イソペンチルスルホニル、2-メチルブチルスルホニル、ネオペンチルスルホニル、1-エチルプロピルスルホニル、ヘキシルスルホニル、4-メチルペンチルスルホニル、3-メチルペンチルスルホニル、2-メチルペンチルスルホニル、1-メチルペンチルスルホニル、3,3-ジメチルブチルスルホニル、2,2-ジメチルブチルスルホニル、1,1-ジメチルブチルスルホニル、1,2-ジメチルブチルスルホニル、1,3-ジメチルブチルスルホニル、2,3-ジメチルブチルスルホニル又は2-エチルブチルスルホニル基であり得、好適には、炭素数1～3個の直鎖又は分枝鎖アルキルスルホニル基(C_1 ～ C_3 アルキルスルホニル基)であり、より好適には、メチルスルホニル又はエチルスルホニル基であり、更により好適には、メチルスルホニル基である。

【0036】

本発明において、「 C_1 ～ C_4 アルキレンジオキシ基」は、炭素数1～4個の直鎖又は分枝鎖アルキレンジオキシ基であり、例えば、メチレンジオキシ、エチレンジオキシ、プロピレンジオキシ、トリメチレンジオキシ又はテトラメチレンジオキシ基であり得、好適には、炭素数1～2個のアルキレンジオキシ基であり、より好適には、1,2-エチレンジオキシ基である。

【0037】

本発明において、「 C_1 ～ C_6 アルコキシイミノ基」は、炭素数1～6個の直鎖又は分枝鎖アルコキシイミノ基であり、例えば、メトキシイミノ、エトキシイミノ、プロポキシイミノ、イソプロポキシイミノ、ブトキシイミノ、イソブトキシイミノ、s-ブトキシイミノ、t-ブトキシイミノ、ペントキシイミノ、イソペントキシイミノ、2-メチルブトキシイミノ、ネオペントキシイミノ、1-エチルプロポキシイミノ、ヘキシルオキシイミノ、4-メチルペントキシイミノ、3-メチルペントキシイミノ、2-メチルペントキシイミノ、1-メチルペントキシイミノ、3,3-ジメチルブトキシイミノ、2,2-ジメチルブトキシイミノ、1,1-ジメチルブトキシイミノ、1,2-ジメチルブトキシイミノ、1,3-ジメチルブトキシイミノ、2,3-ジメチルブトキシイミノ又は2-エチルブトキシイミノ基であり得、好適には、炭素数1～3個の直鎖又は分枝鎖アルコキシイミノ基(C_1 ～ C_3 アルコキシイミノ基)であり、よ

10

20

30

40

50

り好適には、メトキシイミノ又はエトキシイミノ基であり、更により好適には、メトキシイミノ基である。

【0038】

本発明において、「置換されてよいC₁～C₆アルキル基（当該置換基は、置換基群Bから選ばれる置換基である。）」は、前記「ハロゲン原子」、又は、前記「C₃～C₆シクロアルキル基」、シアノ基、前記「C₂～C₇アルキルカルボニル基」、前記「C₂～C₇アルコキシカルボニル基」、フェニル基、前記「C₁～C₆アルコキシ基」、前記「C₁～C₆アルキルチオ基」、前記「C₁～C₆アルキルスルフィニル基」、前記「C₁～C₆アルキルスルホニル基」、前記「C₁～C₄アルキレンジオキシ基」、ヒドロキシイミノ基若しくは前記「C₁～C₆アルコキシイミノ基」により置換されてよい前記「C₁～C₆アルキル基」であり、例えは、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、2,2,2-トリクロロエチル、シクロプロピルメチル、シアノメチル、アセチルメチル、アセチルエチル、メトキシカルボニルメチル、メトキシカルボニルエチル、エトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルエチル、ベンジル、メトキシメチル、メトキシエチル、エトキシメチル、エトキシエチル、メチルチオメチル、メチルチオエチル、エチルチオメチル、エチルチオエチル、メチルスルフィニルメチル、メチルスルホニルメチル、2-(1,3-ジオキソラニル)、ヒドロキシイミノメチル又はメトキシイミノメチル基であり得、好適には、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個の置換基が置換したC₁～C₃アルキル基、又は、C₃～C₄シクロアルキル基、シアノ基、C₂～C₄アルキルカルボニル基、C₂～C₄アルコキシカルボニル基、C₁～C₃アルキルチオ基、C₁～C₃アルキルスルフィニル基、C₁～C₃アルキレンジオキシ基、ヒドロキシイミノ基若しくはC₁～C₃アルコキシイミノ基が置換してよいC₁～C₃アルキル基であり、より好適には、同一の1～3個の、フッ素原子又は塩素原子が置換したC₁～C₂アルキル基、又は、シクロプロピル基、シアノ基、C₂～C₃アルキルカルボニル基、C₂～C₃アルコキシカルボニル基、フェニル基、C₁～C₂アルコキシ基、C₁～C₂アルキルチオ基、C₁～C₂アルキルスルフィニル基、C₁～C₂アルキルスルホニル基、エチレンジオキシ基、ヒドロキシイミノ基若しくはC₁～C₂アルコキシイミノ基が置換してよいC₁～C₂アルキル基である。

【0039】

本発明において、「置換されたC₂～C₆アルケニル基（当該置換基は、シアノ基又はニトロ基である。）」は、シアノ基又はニトロ基が置換した前記「C₂～C₆アルケニル基」であり、好適には、シアノ基又はニトロ基が置換したC₂～C₃アルケニル基であり、より好適には、シアノビニル又はニトロビニル基である。

【0040】

本発明において、「C₂～C₆アルキニル基」は、炭素数2～6個の直鎖又は分枝鎖アルキニル基であり、例えは、エチニル、2-プロピニル、1-メチル-2-プロピニル、1-エチル-2-プロピニル、2-ブチニル、1-メチル-2-ブチニル、1-エチル-2-ブチニル、3-ブチニル、1-メチル-3-ブチニル、2-メチル-3-ブチニル、1-エチル-3-ブチニル、2-ペンチニル、1-メチル-2-ペンチニル、1-エチル-2-ペンチニル、3-ペンチニル、1-メチル-3-ペンチニル、2-メチル-3-ペンチニル、4-ペンチニル、1-メチル-4-ペンチニル、2-メチル-4-ペンチニル、2-ヘキシニル、3-ヘキシニル、4-ヘキシニル又は5-ヘキシニルであり得、好適には、炭素数3～4個の直鎖又は分枝鎖アルキニル基（C₃～C₄アルキニル基）であり、より好適には、エチニル、1-プロピニル又は2-プロピニル基である。

【0041】

本発明において、「置換されてよいアミノ基（当該置換基は、置換基群Dから選ばれる置換基である。）」は、前記「C₁～C₆アルキル基」、前記「C₂～C₇アルキルカルボニル基」、前記「C₂～C₇アルコキシカルボニル基」、前記「ジ（C₁～C₆アルキル）カルバモイル基」及び前記「C₁～C₆アルキルスルホニル基」からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基により置換されてよいアミノ基であり、例えは、アミノ、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、ブチルアミノ、イソ

10

20

30

40

50

ブチルアミノ、s-ブチルアミノ、t-ブチルアミノ、ペンチルアミノ、イソペンチルアミノ、(2-メチルブチル)アミノ、ネオペンチルアミノ、(1-エチルプロピル)アミノ、ヘキシリ
アミノ、(4-メチルペンチル)アミノ、(3-メチルペンチル)アミノ、(2-メチルペンチル)ア
ミノ、(1-メチルペンチル)アミノ、(3,3-ジメチルブチル)アミノ、(2,2-ジメチルブチル)
アミノ、(1,1-ジメチルブチル)アミノ、(1,2-ジメチルブチル)アミノ、(1,3-ジメチルブ
チル)アミノ、(2,3-ジメチルブチル)アミノ、(2-エチルブチル)アミノ、ジメチルアミノ
、(メチル)(エチル)アミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、(メチル)(イソプロピ
ル)アミノ、ジイソプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジイソブチルアミノ、ジs-ブチル
アミノ、ジt-ブチルアミノ、ジベンチルアミノ、ジイソペンチルアミノ、ジ(2-メチルブ
チル)アミノ、ジネオペンチルアミノ、ジ(1-エチルプロピル)アミノ、ジヘキシリルアミノ
、ジ(4-メチルペンチル)アミノ、ジ(3-メチルペンチル)アミノ、ジ(2-メチルペンチル)ア
ミノ、ジ(1-メチルペンチル)アミノ、ジ(3,3-ジメチルブチル)アミノ、ジ(2,2-ジメチル
ブチル)アミノ、ジ(1,1-ジメチルブチル)アミノ、ジ(1,2-ジメチルブチル)アミノ、ジ(1,
3-ジメチルブチル)アミノ、ジ(2,3-ジメチルブチル)アミノ、ジ(2-エチルブチル)アミノ
、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ブタノイルアミノ、(2-メチルプロパノイル)ア
ミノ、ペンタノイルアミノ、(2,2-ジメチルプロパノイル)アミノ、(2,2-ジメチルペナ
タノイル)アミノ、(2-メチルブタノイル)アミノ、(3-メチルブタノイル)アミノ、ヘキサノ
イルアミノ、ヘプタノイルアミノ、(3,3-ジメチルブタノイル)アミノ、メトキシカルボニ
ルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、プロポキシカルボニルアミノ、イソプロポキシカ
ルボニルアミノ、ブトキシカルボニルアミノ、イソブトキシカルボニルアミノ、s-ブトキ
シカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ、ペントキシカルボニルアミノ、イソ
ペントキシカルボニルアミノ、(2-メチルブトキシカルボニル)アミノ、ネオペントキシカ
ルボニルアミノ、(1-エチルプロポキシカルボニル)アミノ、ヘキシリオキシカルボニルア
ミノ、(4-メチルペントキシカルボニル)アミノ、(3-メチルペントキシカルボニル)アミノ
、(2-メチルペントキシカルボニル)アミノ、(1-メチルペントキシカルボニル)アミノ、(3
,3-ジメチルブトキシカルボニル)アミノ、(2,2-ジメチルブトキシカルボニル)アミノ、(1
,1-ジメチルブトキシカルボニル)アミノ、(1,2-ジメチルブトキシカルボニル)アミノ、(1
,3-ジメチルブトキシカルボニル)アミノ、(2,3-ジメチルブトキシカルボニル)アミノ、(2
-エチルブトキシカルボニル)アミノ、ジメチルカルバモイルアミノ、(メチルエチルカル
バモイル)アミノ、ジエチルカルバモイルアミノ、ジプロピルカルバモイルアミノ、ジブ
チルカルバモイルアミノ、ジヘキシリカルバモイルアミノ、メチルスルホニルアミノ、エ
チルスルホニルアミノ、プロピルスルホニルアミノ、イソプロピルスルホニルアミノ、ブ
チルスルホニルアミノ、t-ブチルスルホニルアミノ又はヘキシリスルホニルアミノであり
得、好適には、同一又は異なった1～2個のC₁～C₃アルキル基、又は、C₂～C₄アルキ
ルカルボニル基、C₂～C₄アルコキシカルボニル基、ジ(C₁～C₃アルキル)カルバモイル
基若しくはC₁～C₃アルキルスルホニル基により置換されてよいアミノ基であり、より
好適には、メチルアミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、アセチルア
ミノ、プロピオニルアミノ、(2-メチルプロパノイル)アミノ、(2,2-ジメチルプロパノイ
ル)アミノ、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、ジメチルカルバモ
イルアミノ、ジエチルカルバモイルアミノ、メチルスルホニルアミノ又はエチルスルホニ
ルアミノ基である。

【0042】

本発明において、「C₁～C₆ハロアルコキシ基」は、同一又は異なった1～5個の前記
「ハロゲン原子」が置換した前記「C₁～C₆アルコキシ基」であり、例えば、クロロメト
キシ、ジクロロメトキシ、トリクロロメトキシ、1-クロロエトキシ、2-クロロエトキシ、
2,2,2-トリクロロエトキシ、1-クロロプロポキシ、3-クロロプロポキシ、1-クロロブトキ
シ、4-クロロブトキシ、フルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ
、1-フルオロエトキシ、2-フルオロエトキシ、2,2,2-トリフルオロエトキシ、ペンタフル
オロエトキシ、フルオロクロロメトキシ、プロモメトキシ、1-プロモエトキシ、2-プロモ
エトキシ又はヨードメトキシ基であり得、好適には、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子
50

からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個の置換基が置換したC₁～C₃アルコキシ基であり、より好適には、同一の1～3個の、フッ素原子又は塩素原子が置換したC₁～C₂アルコキシ基であり、更により好適には、フルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ又は2,2,2-トリクロロエトキシ基であり、特に好適には、トリフルオロメトキシ基である。

【0043】

本発明において、「置換されたC₃～C₆シクロアルキル基（当該置換基は、置換基群Cから選ばれる置換基である。）」は、前記「ハロゲン原子」、前記「置換されてよいC₁～C₆アルキル基（当該置換基は、置換基群Bから選ばれる置換基である。）」、前記「C₃～C₆シクロアルキル基」、前記「C₂～C₆アルケニル基」、シアノ基、前記「C₂～C₇アルキルカルボニル基」、ベンゾイル基、カルボキシル基、前記「C₂～C₇アルコキシカルボニル基」、カルバモイル基、前記「ジ(C₁～C₆アルキル)カルバモイル基」、前記「置換されてよいフェニル基（当該置換基は、置換基群Aから選ばれる置換基である。）」、前記「5又は6員複素環基（当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。）」、前記「置換されてよいアミノ基（当該置換基は、置換基群Dから選ばれる置換基である。）」、ニトロ基、水酸基、前記「C₁～C₆アルコキシ基」、前記「C₁～C₆ハロアルコキシ基」、フェノキシ基、前記「C₁～C₆アルキルチオ基」、フェニルチオ基、前記「C₁～C₆アルキルスルフィニル基」及び前記「C₁～C₆アルキルスルホニル基」からなる群から選ばれる同一又は異なった1～5個の置換基により置換された前記「C₃～C₆シクロアルキル基」であり、例えば、フルオロシクロプロピル、ジフルオロシクロプロピル、クロロシクロプロピル、ジクロロシクロプロピル、プロモシクロプロピル、ジプロモシクロプロピル、ヨードシクロプロピル、メチルシクロプロピル、エチルシクロプロピル、プロピルシクロプロピル、イソプロピルシクロプロピル、ブチルシクロプロピル、t-ブチルシクロプロピル、ヘキシルシクロプロピル、シクロプロピルシクロプロピル、シクロブチルシクロプロピル、シクロペンチルシクロプロピル、(フルオロメチル)シクロプロピル、(クロロメチル)シクロプロピル、(ブロモメチル)シクロプロピル、(ジフルオロメチル)シクロプロピル、(トリフルオロメチル)シクロプロピル、(トリクロロメチル)シクロプロピル、(2,2,2-トリフルオロエチル)シクロプロピル、(2,2,2-トリクロロエチル)シクロプロピル、ビニルシクロプロピル、(メトキシメチル)シクロプロピル、(エトキシメチル)シクロプロピル、(イソプロポキシメチル)シクロプロピル、(メチルチオメチル)シクロプロピル、(エチルチオメチル)シクロプロピル、(イソプロピルチオメチル)シクロプロピル、(メチルスルフィニルメチル)シクロプロピル、(エチルスルフィニルメチル)シクロプロピル、(メチルスルホニルメチル)シクロプロピル、(エチルスルホニルメチル)シクロプロピル、シアノシクロプロピル、(1-メトキシイミノエチル)シクロプロピル、アセチルシクロプロピル、プロピオニルシクロプロピル、ベンゾイルシクロプロピル、カルボキシルシクロプロピル、メトキシカルボニルシクロプロピル、エトキシカルボニルシクロプロピル、カルバモイルシクロプロピル、(ジメチルカルバモイル)シクロプロピル、(ジエチルカルバモイル)シクロプロピル、フェニルシクロプロピル、(フルオロフェニル)シクロプロピル、(クロロフェニル)シクロプロピル、トリルシクロプロピル、フリルシクロプロピル、チエニルシクロプロピル、ピリジルシクロプロピル、アミノシクロプロピル、(メチルアミノ)シクロプロピル、(ジメチルアミノ)シクロプロピル、(アセチルアミノ)シクロプロピル、(メトキシカルボニルアミノ)シクロプロピル、(3,3-ジメチルウレイド)シクロプロピル、(メチルスルホニルアミノ)シクロプロピル、ニトロシクロプロピル、ヒドロキシシクロプロピル、メトキシシクロプロピル、エトキシシクロプロピル、(トリフルオロメトキシ)シクロプロピル、フェノキシシクロプロピル、メチルチオシクロプロピル、エチルチオシクロプロピル、フェニルチオシクロプロピル、メチルスルフィニルシクロプロピル、エチルスルフィニルシクロプロピル、メチルスルホニルシクロプロピル、エチルスルホニルシクロプロピル、ジメチルシクロプロピル、メチル(エチル)シクロプロピル、ジエチルシクロプロピル、ビスシアノシクロプロピル、トリメチルシクロプロピル、テトラメチルシクロプロピル

10

20

30

40

50

、ペンタメチルシクロプロピル、メチルシクロプロチル、ビニルシクロプロチル、シアノシクロプロチル、カルボキシルシクロプロチル、アセチルシクロプロチル、メトキシカルボニルシクロプロチル又はアミノシクロプロチル基であり得、好適には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、 $C_3 \sim C_4$ シクロアルキル基及びシアノ基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～5個の置換基、又は、「フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個の置換基が置換した $C_1 \sim C_3$ アルキル基、又は、 $C_3 \sim C_4$ シクロアルキル基、シアノ基、 $C_2 \sim C_4$ アルキルカルボニル基、 $C_2 \sim C_4$ アルコキシカルボニル基、フェニル基、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_3$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_3$ アルキルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル基、 $C_1 \sim C_2$ アルキレンジオキシ基、イミノ基若しくは $C_1 \sim C_3$ アルコキシイミノ基が置換した $C_1 \sim C_3$ アルキル基」、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_4$ アルキルカルボニル基、ベンゾイル基、カルボキシル基、 $C_2 \sim C_4$ アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ジ($C_1 \sim C_3$ アルキル)カルバモイル基、「フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、「フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個の置換基が置換した $C_1 \sim C_3$ アルキル基」、 $C_3 \sim C_4$ シクロアルキル基、シアノ基及びトリ($C_1 \sim C_3$ アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基が置換してよいフェニル基」、5員複素環基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有する。)、「同一又は異なった1～2個の $C_1 \sim C_3$ アルキル基、又は、 $C_2 \sim C_4$ アルキルカルボニル基、 $C_2 \sim C_4$ アルコキシカルボニル基、ジ($C_1 \sim C_3$ アルキル)カルバモイル基若しくは $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル基により置換されてよいアミノ基」、ニトロ基、水酸基、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルコキシ基、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_3$ アルキルチオ基、フェニルチオ基、 $C_1 \sim C_3$ アルキルスルフィニル基若しくは $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル基により置換された $C_3 \sim C_4$ シクロアルキル基であり、より好適には、塩素原子、臭素原子、 $C_1 \sim C_2$ アルキル基、シクロプロピル基及びシアノ基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基、又は、「塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一の1～3個の置換基が置換した $C_1 \sim C_2$ アルキル基、又は、シクロプロピル基、シアノ基、 $C_2 \sim C_3$ アルキルカルボニル基、 $C_2 \sim C_3$ アルコキシカルボニル基、フェニル基、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_2$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_2$ アルキルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_2$ アルキルスルホニル基、1,2-エチレンジオキシ基、イミノ基若しくは $C_1 \sim C_2$ アルコキシイミノ基が置換した $C_1 \sim C_2$ アルキル基」、 $C_2 \sim C_3$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_3$ アルキルカルボニル基、ベンゾイル基、カルボキシル基、 $C_2 \sim C_3$ アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ジ($C_1 \sim C_2$ アルキル)カルバモイル基、「塩素原子、臭素原子、 $C_1 \sim C_2$ アルキル基、「同一の1～3個の、フッ素原子又は塩素原子が置換した $C_1 \sim C_2$ アルキル基」、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ($C_1 \sim C_2$ アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基が置換してよいフェニル基」、フリル基、チエニル基、「同一の1～2個の $C_1 \sim C_2$ アルキル基、又は、 $C_2 \sim C_3$ アルキルカルボニル基、 $C_2 \sim C_3$ アルコキシカルボニル基、ジ($C_1 \sim C_2$ アルキル)カルバモイル基若しくは $C_1 \sim C_2$ アルキルスルホニル基により置換されてよいアミノ基」、ニトロ基、水酸基、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_2$ ハロアルコキシ基、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_2$ アルキルチオ基、フェニルチオ基、 $C_1 \sim C_2$ アルキルスルフィニル基若しくは $C_1 \sim C_2$ アルキルスルホニル基により置換されたシクロプロピル基である。

【0044】

本発明において、「 $C_4 \sim C_{10}$ ビシクロアルキル基」は、炭素数4～10個の2環式炭化水素であり、例えば、ビシクロプロチル、ビシクロペンチル、ビシクロヘキシル、ビシクロヘプチル、ビシクロオクチル、ビシクロノニル又はビシクロデシル基であり得、好適には、ビシクロヘキシル又はビシクロヘプチル基であり、より好適には、ビシクロ[3.1.0]ヘキシル又はビシクロ[4.1.0]ヘプチル基であり、更により好適には、ビシクロ[3.1.0]ヘキサン-6-イル基である。

【0045】

10

20

30

40

50

本発明において、「置換されてよいフェニルスルホニル基（当該置換基は、置換基群Aから選ばれる置換基である。）」は、前記「ハロゲン原子」、前記「C₁～C₆アルキル基」、前記「C₁～C₆ハロアルキル基」、前記「C₃～C₆シクロアルキル基」、シアノ基及び前記「トリ（C₁～C₆アルキル）ケイ素基」からなる群から選ばれる同一又は異なった1～5個の置換基が置換してよいフェニルスルホニル基であり、例えば、フェニルスルホニル、フルオロフェニルスルホニル、ジフルオロフェニルスルホニル、トリフルオロフェニルスルホニル、クロロフェニルスルホニル、ジクロロフェニルスルホニル、トリクロロフェニルスルホニル、フルオロクロロフェニルスルホニル、メチルフェニルスルホニル、ジメチルフェニルスルホニル、トリメチルフェニルスルホニル、テトラメチルフェニルスルホニル、ペンタメチルフェニルスルホニル、エチルフェニルスルホニル、フルオロ（メチル）フェニルスルホニル、クロロ（メチル）フェニルスルホニル、ブロモ（メチル）フェニルスルホニル、シクロプロピルフェニルスルホニル、シクロプロピル（フルオロ）フェニルスルホニル、クロロ（シクロプロピル）フェニルスルホニル、シクロプロピル（メチル）フェニルスルホニル、（トリフルオロメチル）フェニルスルホニル又はフルオロ（トリフルオロメチル）フェニルスルホニル基であり得、好適には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、「フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個の置換基が置換したC₁～C₃アルキル基」、C₃～C₄シクロアルキル基、シアノ基及びトリ（C₁～C₃アルキル）ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基が置換してよいフェニルスルホニル基であり、より好適には、フェニルスルホニル、クロロフェニルスルホニル、メチルフェニルスルホニル、トリフルオロフェニルスルホニル又はシアノフェニルスルホニル基である。
10
20

【0046】

本発明において、「ジ（C₁～C₆アルキル）スルファモイル基」は、同一又は異なった2個の前記「C₁～C₆アルキル基」が窒素原子に結合したスルファモイル基であり、例えば、ジメチルスルファモイル、メチルエチルスルファモイル、ジエチルスルファモイル、ジプロピルスルファモイル、ジブチルスルファモイル又はジヘキシルスルファモイルであり得、好適には、同一又は異なった2個の

C₁～C₃アルキル基が結合したスルファモイル基であり、より好適には、ジメチルスルファモイル又はジエチルスルファモイル基であり、更により好適には、ジメチルスルファモイル基である。
30

【0047】

本発明において、「置換されてよい3～6員複素環基（当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよく、ベンゼン環と縮合してよい。当該置換基は、置換基群Eから選ばれる置換基である。）」は、前記「ハロゲン原子」、前記「C₁～C₆アルキル基」及び前記「C₁～C₆ハロアルキル基」からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基、又は、水酸基、前記「置換されてよいフェニルスルホニル基（当該置換基は、置換基群Aから選ばれる置換基である。）」若しくは前記「ジ（C₁～C₆アルキル）スルファモイル基」により置換されてよく、ベンゼン環と縮合してもよい「複素原子として、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい、3～6員複素環基」であり、好適には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基及び「フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個の置換基が置換したC₁～C₃アルキル基」からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基、又は、水酸基、「フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、「フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個の置換基が置換したC₁～C₃アルキル基」、C₃～C₄シクロアルキル基、シアノ基及びトリ（C₁～C₃アルキル）ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基が置換してよいフェニルスルホニル基」若しくは「同一又は異なった2個のC₁～C₃アルキル基が結合したスルファモイル基」が置換してよく、ベンゼン環と縮合してよい、「複素原子として、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1個の窒素原子を含
40
50

有してよい、3～6員複素環基」であり、より好適には、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基及びトリフルオロメチル基からなる群から選ばれる同一の1～2個の置換基、又は、水酸基、フェニルスルホニル基、トリルスルホニル基又はジメチルスルファモイル基が置換してよい、アジリジン、オキシラニル、オキセタニル、ピロリル、フリル、チエニル、ピラゾリル、チアゾリル、ピリジル、ベンズイミダゾリル又はベンゾチアゾリルであり、更により好適には、塩素原子、メチル基及びトリフルオロメチル基からなる同一又は異なった1～2個の置換基が置換してよい、チエニル、ピラゾリル、チアゾリル基である。

【0048】

本発明において、「(C₁～C₆アルコキシ)C₁～C₆アルコキシ基」は、炭素数1～6個のアルコキシ基が結合した炭素数1～6個のアルコキシ基であり、例えば、メトキシメトキシ、エトキシメトキシ、プロポキシメトキシ、ブトキシメトキシ、s-ブトキシメトキシ、t-ブトキシメトキシ、ペンチルオキシメトキシ、ヘキシルオキシメトキシ、メトキシエトキシ、エトキシエトキシ、プロポキシエトキシ、ブトキシエトキシ、メトキシプロポキシ、メトキシブトキシ、メトキシペンチルオキシ又はメトキシヘキシルオキシ基であり得、好適には、炭素数1～3個のアルコキシ基が置換した炭素数1～3個のアルコキシ基であり、より好適には、メトキシエトキシ、エトキシエトキシ又はエトキシメトキシ基である。

【0049】

本発明において、「置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、水酸基又は、ハロゲン原子及びC₁～C₆アルコキシ基から選ばれる置換基により置換されたピリダジニルオキシ基である。)」は、1個の水酸基が置換してよいフェノキシ基、又は、前記「ハロゲン原子」及び前記「C₁～C₆アルコキシ基」からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基が置換したピリダジニルオキシ基が置換したフェノキシ基であり、好適には、ヒドロキシフェノキシ基、又は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びC₁～C₃アルコキシ基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基が置換したピリダジニルオキシ基が置換したフェノキシ基であり、より好適には、塩素原子、及び、メトキシ若しくはエトキシ基が1個ずつ置換したピリダジニルオキシ基が置換したフェノキシ基である。

【0050】

本発明において、「置換されてよい5～6員複素環オキシ基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、置換基群Eから選ばれる置換基である。)」は、前記「ハロゲン原子」、前記「C₁～C₆アルキル基」、前記「C₁～C₆ハロアルキル基」、水酸基、前記「置換されてよいフェニルスルホニル基(当該置換基は、置換基群Aから選ばれる置換基である。)」及び前記「ジ(C₁～C₆アルキル)スルファモイル基」からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基により置換されてよい「複素原子として、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい、5～6員複素環オキシ基」であり、好適には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、「フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個の置換基が置換したC₁～C₃アルキル基」、水酸基、「フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、「フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個の置換基が置換したC₁～C₃アルキル基」、C₃～C₄シクロアルキル基、シアノ基及びトリ(C₁～C₃アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基が置換してよいフェニルスルホニル基」及び「同一又は異なった2個のC₁～C₃アルキル基が結合したスルファモイル基」からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基が置換してよい、「複素原子として、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1個の窒素原子を含有してよい、5～6員複素環オキシ基」であり、より好適には、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、水酸基、フェニルスルホニル基、トリルスルホニル基及びジメ

10

20

30

40

50

チルスルファモイル基からなる群から選ばれる異なった1～2個の置換基が置換してよい、ピリジルオキシ、ピロリルオキシ、フリルオキシ、チエニルオキシ、ピラゾリルオキシ、チアゾリルオキシ、ピリミジルオキシ、ピラジニルオキシ又はピリダジニルオキシ基であり、更により好適には、塩素原子及び水酸基が置換してよいピリダジニルオキシ基である。

【0051】

本発明において、「置換されてよいフェニルスルホニルオキシ基(当該置換基は、置換基群Aから選ばれる置換基である。)」は、前記「ハロゲン原子」、前記「C₁～C₆アルキル基」、前記「C₁～C₆ハロアルキル基」、前記「C₃～C₆シクロアルキル基」、シアノ基及び前記「トリ(C₁～C₆アルキル)ケイ素基」からなる群から選ばれる同一又は異なった1～5個の置換基が置換してよいフェニルスルホニルオキシ基であり、例えば、フェニルスルホニルオキシ、フルオロフェニルスルホニルオキシ、ジフルオロフェニルスルホニルオキシ、トリフルオロフェニルスルホニルオキシ、クロロフェニルスルホニルオキシ、ジクロロフェニルスルホニルオキシ、トリクロロフェニルスルホニルオキシ、フルオロクロロフェニルスルホニルオキシ、メチルフェニルスルホニルオキシ、ジメチルフェニルスルホニルオキシ、トリメチルフェニルスルホニルオキシ、テトラメチルフェニルスルホニルオキシ、ペンタメチルフェニルスルホニルオキシ、エチルフェニルスルホニルオキシ、フルオロ(メチル)フェニルスルホニルオキシ、クロロ(メチル)フェニルスルホニルオキシ、プロモ(メチル)フェニルスルホニルオキシ、シクロプロピルフェニルスルホニルオキシ、シクロプロピル(フルオロ)フェニルスルホニルオキシ、クロロ(シクロプロピル)フェニルスルホニルオキシ、シクロプロピル(メチル)フェニルスルホニルオキシ、(トリフルオロメチル)フェニルスルホニルオキシ又はフルオロ(トリフルオロメチル)フェニルスルホニルオキシ基であり得、好適には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、「フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個の置換基が置換したC₁～C₃アルキル基」、C₃～C₄シクロアルキル基、シアノ基及びトリ(C₁～C₃アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基が置換してよいフェニルスルホニルオキシ基であり、より好適には、フェニルスルホニルオキシ、クロロフェニルスルホニルオキシ、メチルフェニルスルホニルオキシ、トリフルオロフェニルスルホニルオキシ又はシアノフェニルスルホニルオキシ基である。

【0052】

本発明のR³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷において、「隣合う2個が、それぞれが結合する炭素原子と一緒にになって形成してよい、置換されてよい3～6員環状炭化水素基(当該環状炭化水素は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の複素原子により中断してよい。当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、ヒドロキシC₁～C₆アルキル基、C₁～C₆アルコキシ基、オキソ基、ヒドロキシイミノ基又はC₁～C₆アルコキシイミノ基であり、C₁～C₆アルキル基が置換した場合、他のC₁～C₆アルキル基又は環上の炭素原子と結合して新たな3員環を形成してよい。)」は、前記「ハロゲン原子」、前記「C₁～C₆アルキル基」、1～2個の水酸基により置換された前記「C₁～C₆アルキル基」、前記「C₁～C₆アルコキシ基」、オキソ基、ヒドロキシイミノ基及び前記「C₁～C₆アルコキシイミノ基」からなる群から選ばれる同一又は異なった1～4個の置換基が置換してよく、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の複素原子により中断してよい、飽和若しくは不飽和3～6員環状炭化水素基であり、更に環上でシクロプロパン環を形成してよく、好適には、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-、-C(CH₃)₂CH₂-、-CH₂C(CH₃)₂CH₂-、-CH(OCH₃)CH₂CH₂-、-C(OCH₃)₂CH₂CH₂-、-CH₂C(OCH₃)₂CH₂-、-C(=O)CH₂CH₂-、-CH₂C(=O)CH₂-、-C(=NOCH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂CH₂C₂H₂-、-C(CH₃)₂CH₂CH₂CH₂-、-CH(OCH₃)CH₂CH₂CH₂-、-CH=CH-CH=CH-、-OCH₂CH₂-、-OCH(CH₃)CH₂-、-OC(CH₃)₂CH₂-、-OCH=CH-、-OC(CH₃)=CH-、-OCH=C(CH₃)-、-SCH=CH-、-N=CH-CH=CH-、-OCH₂O-、-OCH(CH₃)O-、-OC(CH₃)₂O-、-OCF₂O-、-OCH₂CH₂O-、-OCH=

10

20

30

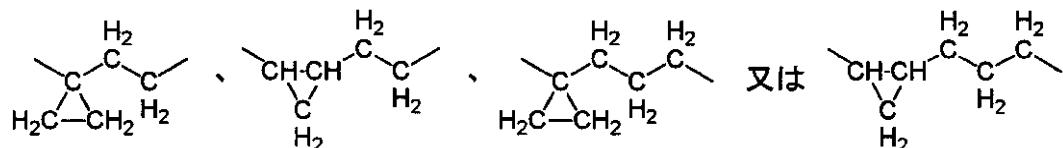
40

50

N-、-OC(CH₃)=N-、

【0053】

【化6】



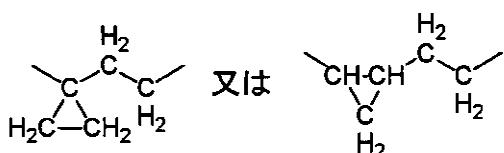
【0054】

で表される基であり、より好適には、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH=CH-CH=CH-、-OCH₂CH₂-、-OCH=CH-、-OCH=C(CH₃)-、-SCH=CH-、-N=CH-CH=C-、-OCH₂O-、-OCH₂CH₂O-、

10

【0055】

【化7】



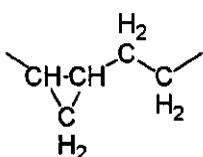
【0056】

20

で表される基であり、更により好適には、-CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-OCH₂CH₂-、-OCH=CH- 又は

【0057】

【化8】



【0058】

30

で表される基である。

【0059】

本発明の化合物(I)は、通常の農薬に用いられる塩にすることができ、例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩にすることができ、又、分子中に塩基性部分がある場合には、例えば、硫酸塩、塩酸塩、硝酸塩、リン酸塩のような塩にすることができる。それらの塩は、農園芸用の除草剤として使用できるかぎり、本発明に包含される。

【0060】

本発明において、「アルカリ金属塩」は、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩又はリチウム塩であり得、好適には、ナトリウム塩又はカリウム塩である。

40

【0061】

本発明において、「アルカリ土類金属塩」は、例えば、カルシウム塩又はマグネシウム塩であり得、好適には、カルシウム塩である。

【0062】

本発明化合物の溶媒和物も、本発明に包含されるものである。

【0063】

本発明化合物中には不斉炭素を有する化合物もあり、その場合には、本願発明は、一種の光学活性体及び数種の光学活性体の任意の割合の混合物をも包含する。

【0064】

本発明において、「エステル誘導体」は、ピリダジン環の4位に結合する水酸基の酸素

50

原子にアシリル基などが結合した化合物であり、例えば、置換されてよいC₂～C₁₅アルキルカルボニル基 [当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルコキシ基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、置換されてよいC₂～C₆アルケニルオキシカルボニル基 {当該置換基は、C₃～C₆シクロアルキル基、シアノ基及び置換されてよいベンゾイル基 (当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。) からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}、置換されてよいC₃～C₆シクロアルケニルオキシカルボニル基 {当該置換基は、オキソ基及び置換されてよいベンゾイル基 (当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。) からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}、置換されてよい5又は6員複素環オキシカルボニル基 {当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、置換されてよいフェノキシ基 (当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基及びC₂～C₇アルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、2,3-ジヒドロ-1H-インデニルオキシ基及び置換されてよいベンゾイル基 (当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。) からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}、置換されてよいフェニル基 (当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₁～C₆アルコキシ基及びC₂～C₇アルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、フェノキシ基及びC₁～C₆アルキルチオ基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。]、C₄～C₇シクロアルキルカルボニル基、アダマンチルカルボニル基、置換されてよいC₃～C₇アルケニルカルボニル基 (当該置換基は、ハロゲン原子及びフェニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。)、C₃～C₇アルキニルカルボニル基、置換されてよいベンゾイル基 [当該置換基は、ハロゲン原子、置換されてよいC₁～C₆アルキル基 (当該置換基は、ハロゲン原子及びフェニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、シアノ基、C₂～C₇アルキルカルボニル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、置換されてよいC₃～C₇アルケニルオキシカルボニル基 {当該置換基は、C₃～C₆シクロアルキル基、シアノ基及び置換されてよいベンゾイル基 (当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。) からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}、置換されてよいC₄～C₇シクロアルケニルオキシカルボニル基 {当該置換基は、オキソ基及び置換されてよいベンゾイル基 (当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。) からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}、フェノキシ基、置換されてよい5又は6員複素環オキシカルボニル基 {当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、置換されてよいフェノキシ基 (当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基及びC₂～C₇アルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、2,3-ジヒドロ-1H-イン

10

20

30

40

50

デニルオキシ基及び置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}及び置換されてよい5又は6員複素環オキシカルボニル基{当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基及びC₂～C₇アルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、2,3-ジヒドロ-1H-インデニルオキシ基及び置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。]、ナフトイル基、置換されてよい3～8員複素環カルボニル基[当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよく、複素環内の任意の炭素原子上で1～2個の酸素原子を含む5～6員スピロ環を形成してもよい。当該置換基は、ハロゲン原子、置換されてよいC₁～C₆アルキル基(当該置換基は、ハロゲン原子及びフェニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、シアノ基、C₂～C₇アルキルカルボニル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、置換されてよいフェニル基(当該置換基は、同一又は異なった1～3個のハロゲン原子である。)、置換されてよい5又は6員複素環基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子及びC₁～C₆アルキル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、ニトロ基、水酸基、C₁～C₆アルコキシ基、フェノキシ基、オキソ基、ヒドロキシイミノ基、C₁～C₆アルコキシイミノ基、C₁～C₆アルキルチオ基、C₂～C₆アルケニルチオ基、フェニルチオ基、置換されてよい5又は6員複素環カルボニル基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子及びC₁～C₆アルキル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、及び置換されてよい5又は6員複素環オキシカルボニル基{当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基及びC₂～C₇アルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、2,3-ジヒドロ-1H-インデニルオキシ基及び置換されてよいベンゾイル基(当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。]、置換されてよい7～14員の縮合二又は三環式複素環カルボニル基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子又は酸素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子及びC₁～C₆アルキル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、5又は6員複素環カルボニルカルボニル基(当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。)、置換されてよいC₂～C₇アルコキシカルボニル基(当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルコキシ基及びフェニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、C₃～C₇アルケニルオキシカルボニル基、置換されてよいフェノキシカルボニル基(当該置換基は、ハロゲン原子 10 20 30 40 50

、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、シアノ基、 $C_2 \sim C_7$ アルキルカルボニル基、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、ニトロ基及び $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。

)、縮合多環式炭化水素オキシカルボニル基、置換されてよい5又は6員複素環オキシカルボニル基 {当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換されてよいフェノキシ基 (当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基及び $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、2,3-ジヒドロ-1H-インデニルオキシ基及び置換されてよいベンゾイル基 (当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、ニトロ基及び $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}、置換されてよいカルバモイル基 {当該置換基は、置換されてよい $C_1 \sim C_6$ アルキル基 (当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、シアノ基、フェニル基及び $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、 $C_3 \sim C_6$ アルケニル基、フェニル基、置換されてよい5又は6員複素環基 (当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子及び $C_1 \sim C_6$ アルキル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、 $C_2 \sim C_7$ アルキルカルボニル基、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基及び $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}、($C_1 \sim C_6$ アルキルチオ)カルボニル基、($C_3 \sim C_6$ シクロアルキルチオ)カルボニル基、(フェニルチオ)カルボニル基、置換されてよい $C_1 \sim C_8$ アルキルスルホニル基 (当該置換基は、同一又は異なった1～3個のハロゲン原子である。)、置換されてよいフェニルスルホニル基 [当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、シアノ基、 $C_2 \sim C_7$ アルキルカルボニル基、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、ニトロ基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換されてよい $C_2 \sim C_6$ アルケニルオキシスルホニル基 {当該置換基は、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基、シアノ基及び置換されてよいベンゾイル基 (当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、ニトロ基及び $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}、置換されてよい $C_3 \sim C_6$ シクロアルケニルオキシスルホニル基 {当該置換基は、オキソ基及び置換されてよいベンゾイル基 (当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、ニトロ基及び $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}及び置換されてよい5又は6員複素環オキシスルホニル基 {当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換されてよいフェノキシ基 (当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基及び $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、2,3-ジヒドロ-1H-インデニルオキシ基及び置換されてよいベンゾイル基 (当該置換基は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基、 $C_2 \sim C_7$ アルコキシカルボニル基、ニトロ基及び $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。]、置換されてよい5又は6員複素環スルホニル基 (当該複素環は、

10

20

30

40

50

環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子及びC₁～C₆アルキル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、置換されてよい5又は6員複素環オキシカルボニル基 {当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、置換されてよいフェノキシ基 (当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基及びC₂～C₇アルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、2,3-ジヒドロ-1H-インデニルオキシ基及び置換されてよいベンゾイル基 (当該置換基は、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基、C₂～C₇アルコキシカルボニル基、ニトロ基及びC₁～C₃アルキルスルホニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。}、ジ(C₁～C₆アルキル)スルファモイル基、C₁～C₆アルコキシカルボニル基、ジ(C₁～C₆アルキル)ホスホリル基、トリ(C₁～C₆アルキル)ケイ素基又はトリフェニルケイ素基が結合した化合物であり得、好適には、C₂～C₁₀アルキルカルボニル基、置換されてよいベンゾイル基 (当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃アルコキシ基又は4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチル-1H-ピラゾール-5-イルオキシカルボニル基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。)、ピロリジニルカルボニル基、アゼチジニルカルボニル基、モルホリンカルボニル基、置換されてよいC₂～C₅アルコキシカルボニル基 (当該置換基は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、ジ(C₁～C₃アルキル)カルバモイル基、(C₁～C₃アルキル)(C₁～C₃アルコキシ)カルバモイル基、置換されてよいC₁～C₃アルキルスルホニル基 (当該置換基は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)又は置換されてよいフェニルスルホニル基 (当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチル-1H-ピラゾール-5-イルオキシカルボニル基である。)、1-アゼチジニルカルボニル基、4-モルホリニルカルボニル基、置換されてよいC₂～C₃アルコキシカルボニル基 (当該置換基は、1～3個の塩素原子である。)、ジメチルカルバモイル基、メトキシ(メチル)カルバモイル基、置換されてよいC₁～C₃アルキルスルホニル基 (当該置換基は、1～3個のフッ素原子である。)又は置換されてよいフェニルスルホニル基 (当該置換基は、塩素原子、メチル基、4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチル-1H-ピラゾール-5-イルオキシカルボニル基又はニトロ基である。)が結合した化合物である。

【0065】

(a) 本発明において、R¹は、好適には、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基 (当該ハロゲン原子は、1～3個のフッ素原子である。)、シクロプロピル基、C₂～C₃アルケニル基、シアノ基、C₂～C₄アルキルカルボニル基、ジ(C₁～C₃アルキル)カルバモイル基、置換されてよいフェニル基 {当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基 (当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個のハロゲン原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ(C₁～C₃アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}、フリル基、チエニル基、C₁～C₃アルコキシ基、置換されてよいフェノキシ基 {当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基 (当該ハロゲン原子は、1～3個のフッ素原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ(C₁～C₃アルキル)ケイ素基からなる群から選

10

20

30

40

50

ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}又は置換されたピラゾリルオキシ基(当該置換基は、2個の塩素原子により置換された1個のベンゾイル基及び2個のC₁～C₃アルキル基である。)であり、

より好適には、塩素原子、臭素原子、トリフルオロメチル基又はシアノ基であり、

更により好適には、塩素原子又は臭素原子であり、

特に好適には、塩素原子である。

【0066】

(b) 本発明において、R²は、好適には、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、C₁～C₃アルキル基、(C₁～C₃アルコキシ)C₁～C₃アルキル基、置換されてよいベンゾイル基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個のハロゲン原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ(C₁～C₃アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}、C₂～C₄アルコキシカルボニル基、置換されてよいフェノキシ基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個のハロゲン原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ(C₁～C₃アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}、置換されてよいフェニルチオ基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₃ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個のハロゲン原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ(C₁～C₃アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}又はトリ(C₁～C₃アルキル)ケイ素基であり、

より好適には、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、エトキシカルボニル基又はトリメチルシリル基であり、

更により好適には、水素原子である。

【0067】

(c) 本発明において、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、好適には、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、置換されてよいC₁～C₄アルキル基(当該置換基は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基、又は、C₃～C₄シクロアルキル基、C₁～C₃アルキルチオ基若しくはC₁～C₃アルコキシイミノ基である。)、C₂～C₃アルケニル基、C₂～C₃アルキニル基、置換されてよいC₃～C₅シクロアルキル基(当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基、C₃～C₄シクロアルキル基、シアノ基、C₁～C₃アルコキシ基及びC₁～C₃アルキルチオ基からなる群から選ばれる同一又は異なった1～3個の置換基である。)、C₆～C₇ビシクロアルキル基、シアノ基、C₂～C₄アルキルカルボニル基、C₂～C₄アルコキシカルボニル基、置換されてよいフェニル基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基又はC₁～C₃ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個のハロゲン原子である。)である。}、置換されてよい5～6員複素環基{当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1～2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₃アルキル基及びC₁～C₃ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個のハロゲン原子である。)からなる群から選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}、ニトロ基、C₁～C₃アルコキシ基、C₁～C₃ハロアルコキシ基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個のハロゲン原子である。)、置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びC₁～C₃アルコキシ基から選ばれる置換基により置換されたピリ

10

20

30

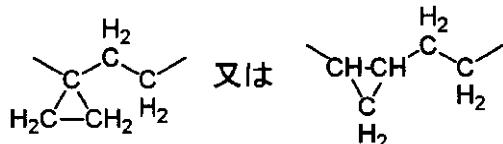
40

50

ダジニルオキシ基である。) 又は $C_1 \sim C_3$ アルキルチオ基であり、又は、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、隣合う 2 個が、それぞれが結合する炭素原子と一緒にになって、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-CH=CH-$ 、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-OCH=C$ $H-$ 、 $-OCH=C(CH_3)-$ 、 $-SCH=CH-$ 、 $-N=CH-CH=CH-$ 、 $-OCH_2O-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、

【0068】

【化9】



10

【0069】

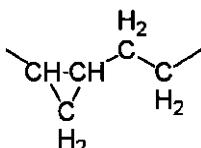
で表される基であり、

より好適には、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、置換されてよい $C_1 \sim C_4$ アルキル基(当該置換基は、1 ~ 3 個のフッ素原子、又は、1 個のシクロプロピル基である。)、 $C_2 \sim C_3$ アルケニル基、置換されてよい $C_3 \sim C_4$ シクロアルキル基(当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 $C_1 \sim C_2$ アルキル基、シクロプロピル基及び $C_1 \sim C_2$ アルコキシ基からなる群から選ばれる同一の 1 ~ 2 個の置換基である。)、シアノ基、 $C_2 \sim C_3$ アルコキカルボニル基、ニトロ基、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基又はトリフルオロメトキシ基であり、又は、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、隣合う 2 個が、それぞれが結合する炭素原子と一緒にになって、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-OCH=CH-$ 又は

20

【0070】

【化10】



【0071】

30

で表される基であり、但し、 R^3 は水素原子ではなく、

更により好適には、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、 $C_2 \sim C_3$ アルケニル基、置換されてよい $C_3 \sim C_4$ シクロアルキル基(当該置換基は、塩素原子及び $C_1 \sim C_2$ アルキル基からなる群から選ばれる同一の 1 ~ 2 個の置換基である。)、シアノ基又は $C_1 \sim C_2$ アルコキシ基であり、又は、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、隣合う 2 個が、それぞれが結合する炭素原子と一緒にになって、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 又は $-OCH=CH-$ で表される基であり、但し、 R^3 は水素原子ではなく、

特に好適には、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、エチル基、アリル基、イソプロピル基、置換されてよいシクロプロピル基(当該置換基は、2 個の塩素原子である。)又はメトキシ基であり、又は、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、隣合う 2 個が、それぞれが結合する炭素原子と一緒にになって、 $-CH_2C(H_2)CH_2-$ 又は $-OCH=CH-$ で表される基であり、但し、 R^3 は水素原子ではなく、

40

最も好適には、 R^3 が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロプロピル基又はメトキシ基であり、かつ、 R^7 が、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロプロピル基又はメトキシ基であり、かつ、 R^4 、 R^5 及び R^6 が、互いに独立して、水素原子又はメチル基である。

【0072】

(d) 本発明において、 m 及び n は、好適には、共に 0 である。

【0073】

50

本発明の化合物(Ⅰ)は、好適には、

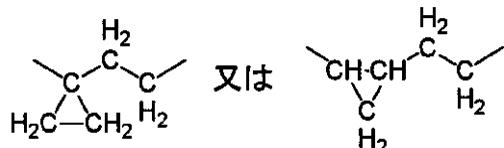
- (1a) R^1 が、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、1~3個のフッ素原子である。)、シクロプロピル基、 $C_2 \sim C_3$ アルケニル基、シアノ基、 $C_2 \sim C_4$ アルキルカルボニル基、ジ($C_1 \sim C_3$ アルキル)カルバモイル基、置換されてよいフェニル基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1~3個のハロゲン原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ($C_1 \sim C_3$ アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1~2個の置換基である。}、フリル基、チエニル基、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基、置換されてよいフェノキシ基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、1~3個のフッ素原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ($C_1 \sim C_3$ アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1~2個の置換基である。}又は置換されたピラゾリルオキシ基(当該置換基は、2個の塩素原子により置換された1個のベンゾイル基及び2個の $C_1 \sim C_3$ アルキル基である。)であり、
10
- (1b) R^2 が、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、($C_1 \sim C_3$ アルコキシ) $C_1 \sim C_3$ アルキル基、置換されてよいベンゾイル基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1~3個のハロゲン原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ($C_1 \sim C_3$ アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1~2個の置換基である。}、 $C_2 \sim C_4$ アルコキシカルボニル基、置換されてよいフェノキシ基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1~3個のハロゲン原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ($C_1 \sim C_3$ アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1~2個の置換基である。}、置換されてよいフェニルチオ基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1~3個のハロゲン原子である。)、シクロプロピル基、シアノ基及びトリ($C_1 \sim C_3$ アルキル)ケイ素基からなる群から選ばれる同一又は異なった1~2個の置換基である。}又はトリ($C_1 \sim C_3$ アルキル)ケイ素基であり、
20
- (1c) R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、置換されてよい $C_1 \sim C_4$ アルキル基(当該置換基は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれる同一又は異なった1~3個の置換基、又は、 $C_3 \sim C_4$ シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_3$ アルキルチオ基若しくは $C_1 \sim C_3$ アルコキシイミノ基である。)、 $C_2 \sim C_3$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_3$ アルキニル基、置換されてよい $C_3 \sim C_5$ シクロアルキル基(当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、 $C_3 \sim C_4$ シクロアルキル基、シアノ基、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基及び $C_1 \sim C_3$ アルキルチオ基からなる群から選ばれる同一又は異なった1~3個の置換基である。)、 $C_6 \sim C_7$ ビシクロアルキル基、シアノ基、 $C_2 \sim C_4$ アルキルカルボニル基、 $C_2 \sim C_4$ アルコキシカルボニル基、置換されてよいフェニル基{当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基又は $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1~3個のハロゲン原子である。)である。}、置換されてよい5~6員複素環基{当該複素環は、環中に、1個の、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有し、更に1~2個の窒素原子を含有してよい。当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基及び $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1~3個のハロゲン原子である。)からなる群から
30
- 40
- 50

選ばれる同一又は異なった1～2個の置換基である。}、ニトロ基、C₁～C₃アルコキシ基、C₁～C₃ハロアルコキシ基(当該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子からなる群から選ばれた同一又は異なった1～3個のハロゲン原子である。)、置換されてよいフェノキシ基(当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びC₁～C₃アルコキシ基により置換されたピリダジニルオキシ基である。)又はC₁～C₃アルキルチオ基であり、又は、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷が、隣合う2個が、それぞれが結合する炭素原子と一緒にになって、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-C(H=CH-CH=CH-、-OCH₂CH₂-、-OCH=CH-、-OCH=C(CH₃)-、-SCH=CH-、-N=CH-CH=CH-、-OCH₂O-、-OCH₂CH₂O-、

【0074】

10

【化11】



【0075】

で表される基であり、

(1d) m及びnが、共に0である化合物であり、

より好適には、

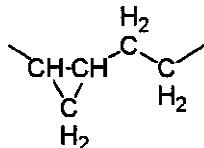
20

(2a) R¹が、塩素原子、臭素原子、トリフルオロメチル基又はシアノ基であり、(2b) R²が、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、エトキシカルボニル基又はトリメチルシリル基であり、(2c) R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷が、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、置換されてよいC₁～C₄アルキル基(当該置換基は、1～3個のフッ素原子、又は、1個のシクロプロピル基である。)、C₂～C₃アルケニル基、置換されてよいC₃～C₄シクロアルキル基(当該置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、C₁～C₂アルキル基、シクロプロピル基及びC₁～C₂アルコキシ基からなる群から選ばれる同一の1～2個の置換基である。)、シアノ基、C₂～C₃アルコキシカルボニル基、ニトロ基、C₁～C₃アルコキシ基又はトリフルオロメトキシ基であり、又は、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷が、隣合う2個が、それぞれが結合する炭素原子と一緒にになって、-CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-OCH₂CH₂-、-OCH=CH-又は

30

【0076】

【化12】



【0077】

40

で表される基であり、但し、R³は水素原子ではなく、

(2d) m及びnが、共に0である化合物であり、

更により好適には、

(3a) R¹が、塩素原子又は臭素原子であり、(3b) R²が、水素原子であり、(3c) R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷が、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、C₁～C₃アルキル基、C₂～C₃アルケニル基、置換されてよいC₃～C₄シクロアルキル基(当該置換基は、塩素原子及びC₁～C₂アルキル基からなる群から選ばれる同一の1～2個の置換基である。)、シアノ基又はC₁～C₂アルコキシ基であり、又は、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷が、隣合う2個が、それぞれが結合する炭素

50

原子と一緒にになって、-CH₂CH₂CH₂-又は-OCH=CH-で表される基であり、但し、R³は水素原子ではなく、

(3d) m及びnが、共に0である化合物であり、

特に好適には、

(4a) R¹が、塩素原子であり、

(4b) R²が、水素原子であり、

(4c) R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷が、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、エチル基、アリル基、イソプロピル基、置換されてよいシクロプロピル基（当該置換基は、2個の塩素原子である。）又はメトキシ基であり、又は、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷が、隣合う2個が、それぞれが結合する炭素原子と一緒にになって、-CH₂CH₂CH₂-又は-OCH=CH-で表される基であり、但し、R³は水素原子ではなく、

(4d) m及びnが、共に0である化合物であり、

最も好適には、6-クロロ-3-(2-ヨードフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-イソプロピルフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2,3-ジヒドロ-1H-インデン-4-イルオキシ)-4-ピリダジノール、3-(1-ベンゾフラン-7-イルオキシ)-6-クロロ-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2,5-ジメチルフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-メトキシ-5-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-クロロ-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-クロロ-6-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジノール、3-(2-ブロモ-6-メチルフェノキシ)-6-クロロ-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-エチル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール、3-(2-アリル-6-メチルフェノキシ)-6-クロロ-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-3,5-ジメチルフェノキシ)-4-ピリダジノール、6-クロロ-3-[(5-メチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-4-イル)オキシ]-4-ピリダジノール又は6-クロロ-3-(2,3,5,6-テトラメチルフェノキシ)-4-ピリダジノールである。

【0078】

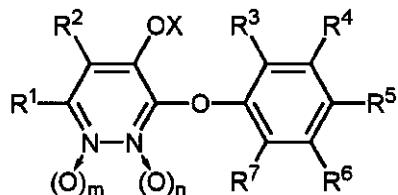
本発明の代表的化合物を下記表1に例示するが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0079】

以下、R³～R⁷において「2-Cl」はR³が塩素原子であることを、「Me」はメチル基を、「Et」はエチル基を、「iPr」はイソプロピル基を、「cPr」はシクロプロピル基を、「cPr-2,2-Cl₂」は、2,2-ジクロロシクロプロピル基を、「iBu」はイソブチル基を、「tBu」はtert-ブチル基を、R³～R⁷において「2-CH₂CH₂CH₂-3」はR³及びR⁴がトリメチレン基でありそれらの結合する炭素原子と一緒にになって5員環を形成していることを、「Morp」はモルホリニル基を、「Azet」は、アゼチジニル基を、「Q¹」は1,3-オキサゾリジン-3-イル基を、それぞれ示す。

【0080】

【化13】



【0081】

10

20

30

40

【表1】

化合物番号	R ¹	R ²	X	R ³ ~R ⁷	m n
1	Cl	H	H	2-I	0 0
2	Cl	H	H	2-Me	0 0
3	Cl	H	H	2-iPr	0 0
4	Cl	H	H	2-cPr	0 0
5	Cl	H	H	2-(cPr-2,2-Cl ₂)	0 0
6	Cl	H	H	2-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -3	0 0
7	Cl	H	H	2-OCH=CH-3	0 0
8	Cl	H	H	2,5-Me ₂	0 0
9	Cl	H	H	2-OMe,5-Me	0 0
10	Cl	H	H	2-F,6-iPr	0 0
11	Cl	H	H	2-Cl,6-Me	0 0
12	Cl	H	H	2-Cl,6-cPr	0 0
13	Cl	H	H	2-Br,6-Me	0 0
14	Cl	H	H	2,6-Me ₂	0 0
15	Cl	H	H	2-Me,6-Et	0 0
16	Cl	H	H	2-Me,6-cPr	0 0
17	Cl	H	H	2-Me,6-(cPr-2,2-Cl ₂)	0 0
18	Cl	H	H	2-Me,6-CH ₂ CH=CH ₂	0 0
19	Cl	H	H	2-cPr,3,5-Me ₂	0 0
20	Cl	H	H	6-Me,2-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -3	0 0
21	Cl	H	H	2,3,5,6-Me ₄	0 0
22	Cl	H	COMe	2-Me,6-cPr	0 0
23	Cl	H	COtBu	2-Me,6-cPr	0 0
24	Cl	H	COCH ₂ CH ₂ CO ₂ Et	2-Me,6-cPr	0 0
25	Cl	H	COPh	2-Me	0 0
26	Cl	H	COPh	2-cPr	0 0
27	Cl	H	COPh	2-Me,6-cPr	0 0
28	Cl	H	CO(Ph-2-Br)	2-Me,6-cPr	0 0
29	Cl	H	CO(Ph-2-Me)	2-Me	0 0
30	Cl	H	CO(Ph-2-Me)	2-Me,6-cPr	0 0
31	Cl	H	CO(Ph-2-OMe)	2-Me,6-cPr	0 0
32	Cl	H	CO(Ph-3-Me)	2-Me,6-cPr	0 0
33	Cl	H	CO(Ph-4-Br)	2-Me,6-cPr	0 0
34	Cl	H	CO(Ph-4-Me)	2-Me	0 0
35	Cl	H	CO(Ph-4-Me)	2-Me,6-cPr	0 0
36	Cl	H	CO(Ph-2,5-Me ₂)	2-Me,6-cPr	0 0
37	Cl	H	CO(Ph-3,5-Me ₂)	2-Me,6-cPr	0 0
38	Cl	H	CO ₂ iBu	2-Me,6-cPr	0 0
39	Cl	H	CONMe ₂	2-Me	0 0
40	Cl	H	CONMe ₂	2-cPr	0 0
41	Cl	H	CONMe ₂	2,6-Me ₂	0 0
42	Cl	H	CONMe ₂	2-Me,6-cPr	0 0
43	Cl	H	CONMe ₂	2,3,5,6-Me ₄	0 0
44	Cl	H	SO ₂ Pr	2-Me	0 0
45	Cl	H	SO ₂ Pr	2-cPr	0 0
46	Cl	H	SO ₂ Pr	2-Me,6-cPr	0 0
47	Cl	H	SO ₂ Ph	2-Me	0 0
48	Cl	H	SO ₂ Ph	2-cPr	0 0
49	Cl	H	SO ₂ Ph	2-Me,6-cPr	0 0
50	Cl	H	SO ₂ (Ph-4-Cl)	2-Me,6-cPr	0 0
51	Cl	H	SO ₂ (Ph-4-Me)	2-Me	0 0
52	Cl	H	SO ₂ (Ph-4-Me)	2-cPr	0 0
53	Cl	H	SO ₂ (Ph-4-Me)	2-Me,6-cPr	0 0
54	Cl	H	SO ₂ (Ph-4-OMe)	2-Me,6-cPr	0 0
55	Cl	H	CONMe(OEt)	2-Me,6-cPr	0 0
56	Cl	H	CO-4-Morp	2-cPr	0 0
57	Cl	H	CO-4-Morp	2-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -3	0 0
58	Cl	H	CO-4-Morp	2-Cl,6-Me	0 0
59	Cl	H	CO-4-Morp	2-Br,6-Me	0 0
60	Cl	H	CO-4-Morp	2,6-Me ₂	0 0
61	Cl	H	CO-4-Morp	2-Me,6-Et	0 0
62	Cl	H	CO-4-Morp	2-Me,6-cPr	0 0
63	Cl	H	CO-4-Morp	2-Me,5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -6	0 0
64	Cl	H	COQ ¹	2-Me,6-cPr	0 0
65	Cl	H	CO(1-Azet)	2-Me,6-cPr	0 0

【発明の効果】

【0082】

本発明の除草性組成物は、その有効成分である、3-フェノキシ-4-ピリダジノール誘導体及び第二除草活性化合物を混合施用することにより、各単剤で得られていた適用範囲を越えて殺草幅が拡大される。本発明組成物の殺草幅は、イネ科、一年生広葉雑草及びオモ

10

20

30

40

50

ダカ科、カヤツリグサ科等の多年生雑草全般にまでおよぶ。更に、本発明組成物は、水稻に対する安全性が高く、散布適期幅が広い。また、本発明組成物は、その除草効果において相乗作用を示し、各有効成分を単剤で使用するときの薬量よりはるかに低薬量同志の混合で充分その効果を発揮する。その結果、本発明組成物は、一回処理剤として充分な程に殺草効力が増大し、その効力は長期間持続する。また、本発明組成物は、水稻に対して薬害がなく、移植前及び移植直後の処理も可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0083】

本発明の3-フェノキシ-4-ピリダジノール化合物及びそのエステル誘導体は、以下に記載する工程A～Qの方法によって製造することができる。

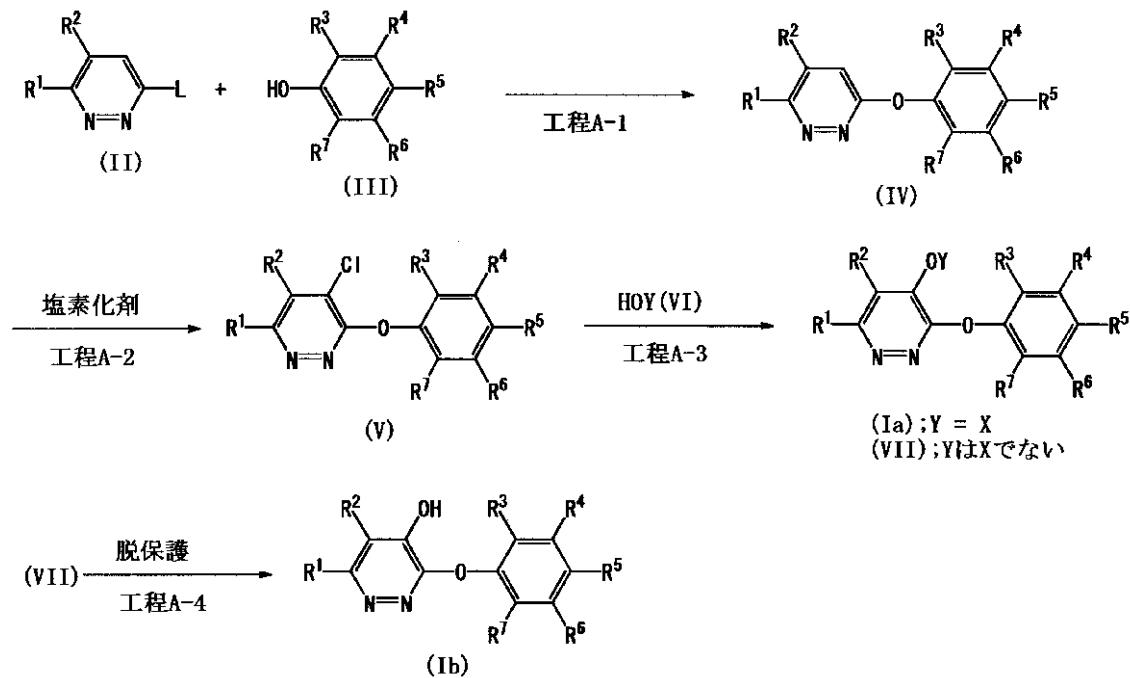
10

【0084】

(工程A)

【0085】

【化14】



20

30

【0086】

上記式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、前記と同意義を示し、Lは、脱離基を示し、例えば、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキルスルホニルオキシ基又はフェニルスルホニルオキシ基（当該フェニルスルホニルオキシ基は、同一又は異なった1～5個のハロゲン原子又はC₁～C₆アルキル基により置換されていてよい。）であり得、Xは、水素原子又はアシル基を示し、

Yは、Xの他、水酸基のその他の保護基であり、例えば、メチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基又はベンジル基であり得る。

40

【0087】

工程Aは、一般式(I)で表されるピリダジン化合物に、一般式(II)で表されるフェノール化合物を反応させ、次いで塩素化し、更に酸素求核剤を反応させることにより、本発明化合物(Ia)又は一般式(VII)で示される水酸基が保護された化合物を製造する工程であり、更にまた化合物(VII)の保護基を除去して本発明化合物(Ib)を製造する工程である。

【0088】

(工程A-1)

工程A-1は、化合物(I)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、必要により塩基の存在下で、化合物(II)と反応させ、一般式(IV)で表されるフェノキシピリダジ

50

ン化合物を製造する工程である。

【0089】

使用される塩基は、通常pH 8以上を示す塩基であれば特に制限はなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムのようなアルカリ金属炭酸塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシドのような金属アルコキシド；水素化ナトリウム、水素化カリウムのようなアルカリ金属水素化物；ナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属；トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンのような脂肪族三級アミン類；1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン(DBU)のような脂肪族環状三級アミン類；ピリジン、コリジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンのようなピリジン類；n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムビス(トリメチルシリル)アミドのような有機金属塩基類であり得、好適には、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、金属アルコキシド、アルカリ金属水素化物又はアルカリ金属であり、より好適には、炭酸カリウム、カリウムt-ブトキシド、水素化ナトリウム又はナトリウムである。

【0090】

使用される塩基の量は、化合物(I I)1molに対し、通常、0.5~5molであり、好適には、1~3molである。

【0091】

使用される溶媒としては、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、水；メタノール、エタノール、t-ブタノールのようなアルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；アセトニトリルのようなニトリル類；酢酸エチルのようなエステル類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類等；又は、これらの混合溶剤をであり得、好適には、ニトリル類、ハロゲン化炭化水素類、エーテル類、芳香族炭化水素類、アミド類又はスルホキシド類であり、より好適には、ジオキサン、トルエン、ジメチルホルムアミド又はジメチルスルホキシドである。

【0092】

反応温度は、原料化合物、反応試薬及び溶媒等により異なるが、通常、-90~200であり、好適には、0~100である。

【0093】

反応時間は、主に反応温度、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常、5分間~48時間であり、好適には、15分間~12時間である。

【0094】

(工程A-2)

工程A-2は化合物(IV)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、塩素化剤により塩素化し、一般式(V)で表されるピリダジン環の4位に塩素原子を導入した化合物を製造する工程である。

【0095】

使用される塩素化剤としては芳香環を塩素化するものであれば特に限定はなく、例えば、塩素、塩素-塩化鉄、スルフリルクロライド、塩化銅、N-クロロスクシミド又は五塩化リンであり得、好適には、塩素である。

【0096】

使用される塩素化剤の量は化合物(IV)1molに対し、通常、0.5~10molであり、好適には1~2molである。

【0097】

使用される溶媒としては、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば

10

20

30

40

50

特に限定はなく、例えば、オキシ塩化リン；水；メタノール、エタノール、*t*-ブタノールのようなアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタンのような脂肪族炭化水素類；又は、これらの混合溶剤であり得、好適には、オキシ塩化リン、水、ハロゲン化炭化水素類又はエーテル類であり、より好適には、オキシ塩化リンである。

【0098】

反応温度は、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常 10
、-90 ~ 200 であり、好適には、0 ~ 50 である。

【0099】

反応時間は、主に反応温度、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常、5分間~24時間であり、好適には、15分間~6時間である。

【0100】

(工程A-3)

工程A-3は化合物(V)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、必要により塩基の存在下に、一般式(VI)で示される酸素求核剤と反応させ、本発明化合物(Ia)又は一般式(VII)で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程である。

【0101】

使用される塩基は、通常、pH8以上を示す塩基であれば特に限定はなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムのようなアルカリ金属炭酸塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム*t*-ブトキシドのような金属アルコキシド；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウムのような有機酸のアルカリ金属塩；水素化ナトリウム、水素化カリウムのようなアルカリ金属水素化物；ナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属；トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンのような脂肪族三級アミン類；1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABC0)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン(DBU)のような脂肪族環状三級アミン類；ピリジン、コリジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンのようなピリジン類；ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムビス(トリメチルシリル)アミドのような有機金属塩基類であり得、好適には、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、金属アルコキシド、有機酸のアルカリ金属塩、アルカリ金属水素化物又はアルカリ金属であり、より好適には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、カリウム*t*-ブトキシド、酢酸ナトリウム、蟻酸ナトリウム、水素化ナトリウム又はナトリウムである。

【0102】

使用される溶媒としては、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、水；メタノール、エタノール、*t*-ブタノールのようなアルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；アセトニトリルのようなニトリル類；酢酸エチルのようなエステル類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類；又は、これらの混合溶剤であり得、好適には、水、アルコール類、ニトリル類、エーテル類、アミド類又はスルホキシド類であり、より好適には、水、メタノール、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド又はジメチルスルホキシドである。

【0103】

10

20

30

40

50

反応温度は、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常、-90 ~ 200 であり、好適には、0 ~ 100 である。

【0104】

反応時間は、主に反応温度、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常、5分間~24時間であり、好適には、15分間~6時間である。

【0105】

なお、本工程において化合物(VI)は予め塩基と反応させて塩にした後に、本工程に用いることもできる。

【0106】

(工程A-4)

10

工程A-4は化合物(VII)の水酸基の保護基を除去して本発明化合物(Ib)を製造する工程である。

【0107】

本工程において使用される保護基は、化合物(VII)から選択的に除去でき化合物(Ib)を与えるものであれば特に限定はなく、例えば、メチル基、メトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル基、メチルチオメチル基、フェニルチオメチル基、2,2-ジクロロ-1,1-ジフルオロエチル基、テトラヒドロピラニル基、フェナシル基、p-ブロモフェナシル基、シクロプロピルメチル基、アリル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、t-ブチル基、ベンジル基、2,6-ジメチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、2-ニトロベンジル基、2,6-ジクロロベンジル基、4-(ジメチルアミノカルボニル)ベンジル基、9-アントリルメチル基、4-ピコリル基、ヘプタフルオロ-4-トリル基又はテトラフルオロ-4-ピリジル基であり得、好適には、メチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、メチルチオメチル基、テトラヒドロピラニル基、フェナシル基、アリル基又はベンジル基であり、より好適には、メチル基である。

20

【0108】

本工程において使用される保護基の除去方法は、水酸基の保護基を選択的に除去できる方法であれば特に限定はなく、それぞれの保護基に関して公知の方法(例えば、プロテクティヴ・グループス・イン・オーガニック・シンセシス(Protective Groups in Organic Synthesis)、13版、Theodora W. Greene及びPeter G. M. Wuts著、JOHN WILEY & SONS, INCに記載の方法)により又はこれらの方法に準じて行うことができる。例えば、保護基がメチル基の場合、メチル基の除去は、例えば、ジメチルスルホキシド中で2-ヒドロキシピリジンのカリウム塩若しくはナトリウム塩、ジメチルホルムアミド中でエタンチオールのナトリウム塩、又は、塩化メチレン中で三臭化ホウ素を作用させて行うことができる。例えば、保護基がメトキシメチル基の場合は、メトキシメチル基の除去は、例えば、トリフルオロ酢酸を作用させて行うことができる。例えば、保護基がメトキシエトキシメチル基である場合、メトキシエトキシメチル基の除去は、例えば、トリフルオロ酢酸を作用させて行うことができる。また、例えば、保護基がベンジル基である場合、ベンジル基の除去は接触水素添加により行うことができる。

30

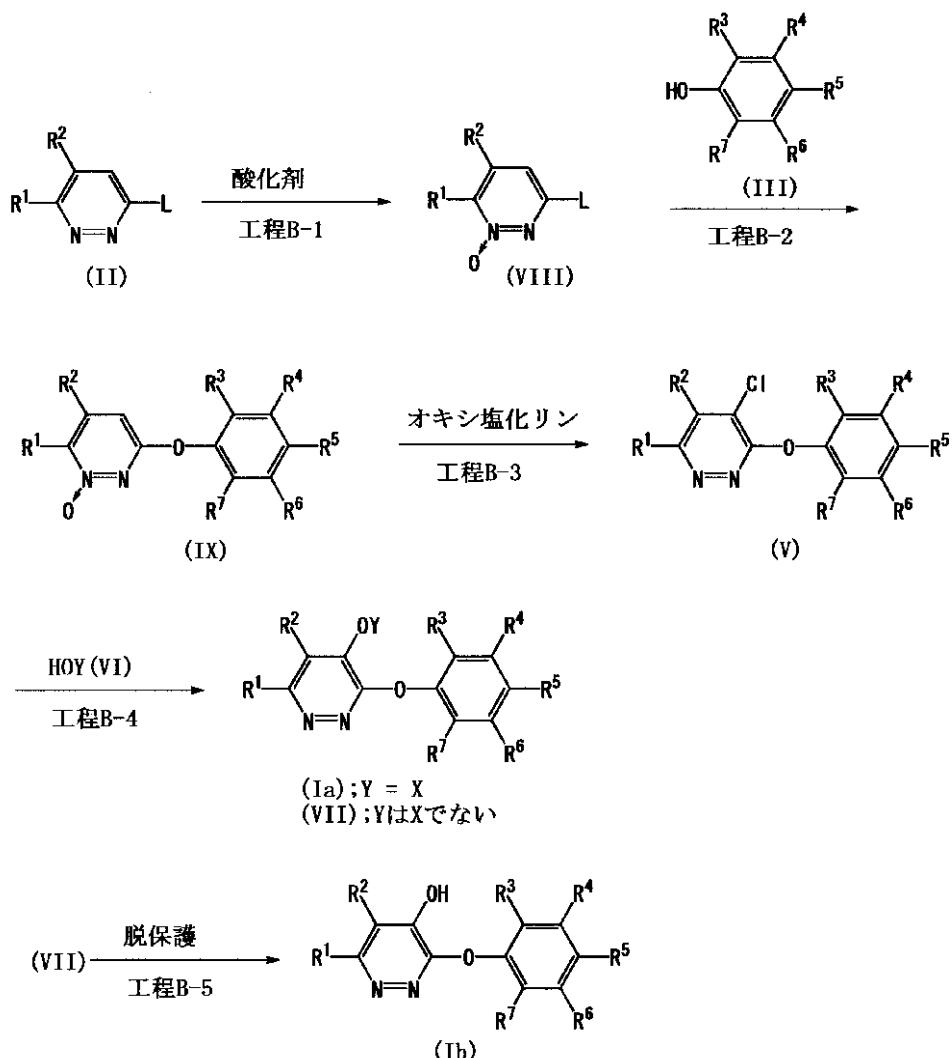
【0109】

(工程B)

40

【0110】

【化15】



【0111】

上記式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、L、X及びYは、前記と同意義を示す。

【0112】

工程Bは一般式(I)で表されるピリダジン化合物を酸化後、一般式(III)で表されるフェノール化合物を反応させ、次いで塩素化し、更に酸素求核剤を反応させることにより、本発明化合物(Ia)又は一般式(VII)で示される水酸基が保護された化合物を製造する工程であり、更にまた、化合物(VII)の保護基を除去して本発明化合物(Ib)を製造する工程である。

【0113】

(工程B-1)

工程B-1は、化合物(I)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、酸化剤により酸化し、一般式(VII)で表されるピリダジン-N-オキシドを製造する工程である。

【0114】

使用される酸化剤は、アミン類をN-オキシドに変換するものであれば特に限定はなく、例えば、m-クロロ過安息香酸(mcpba)、過酢酸、過トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸-過酸化水素、パー-オキシジクロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸-過酸化水素、パー-オキシマレイン酸、マレイン酸-過酸化水素、t-ブチルハイドロパー-オキシド、t-ブチルハイドロパー-オキシド-バナジウムオキシアセチルアセトネート、t-ブチルハイドロパー-オキシド-塩化モリブデン、過酸化水素などの過酸化物；オゾン；又は、酸素であり得、好適には、m-クロロ過安息香酸(mcpba)、無水トリフルオロ酢酸-過酸化

10

20

30

40

50

水素又はジクロロマレイン酸 - 過酸化水素である。

【0115】

反応に使用する酸化剤の量は、化合物(II)1molに対して、通常0.5~100molであり、好適には1~2molである。

【0116】

使用される溶媒は、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、水；メタノール、エタノール、*t*-ブタノールのようなアルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；アセトニトリルのようなニトリル類；酢酸エチルのようなエステル類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類；又は、これらの混合溶剤であり得、好適には、ハロゲン化炭化水素類であり、より好適には、塩化メチレンである。

【0117】

反応温度は、原料化合物、反応試薬及び溶媒等により異なるが、通常-90~200であり、好適には、0~100である。

【0118】

反応時間は、主に反応温度、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常5分間~24時間であり、好適には、15分間~6時間である。

【0119】

本工程により、他の窒素原子が酸化された異性体が副生する場合があるが、本工程終了後精製するか、混ざったまま後続の工程を行い、その工程の終了後に精製することにより、目的のピリダジン-N-オキシドを得ることができる。

【0120】

(工程B-2)

工程B-2は化合物(VIII)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、必要により塩基の存在下で、化合物(II)と反応させ、一般式(IX)で表されるフェノキシピリダジン化合物を製造する工程である。

【0121】

本工程は、工程A-1に準じて行うことができる。

【0122】

(工程B-3)

工程B-3は、化合物(IX)を、溶媒の存在下若しくは非存在下に、オキシ塩化リンと反応させ、化合物(V)を製造する工程である。

【0123】

本工程に使用するオキシ塩化リンの量は、化合物(IX)1molに対し、通常0.5~100molであり、好適には1~5molである。

【0124】

使用される溶媒は、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、アセトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；アセトニトリルのようなニトリル類；酢酸エチルのようなエステル類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類；ヘキサン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類；又は、これらの混合溶剤であり得、好適には、ハロゲン化炭化水素類であり、より好適には、塩化メチレン又はクロロホルムである。

【0125】

反応温度は、原料化合物、反応試薬及び溶媒等により異なるが、通常-90~200

10

20

30

40

50

であり、好適には、0 ~ 100 である。

【 0 1 2 6 】

反応時間は、主に反応温度、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常5分間～72時間であり、好適には、30分間～24時間である。

〔 0 1 2 7 〕

(工程 B - 4)

工程 B - 4 は化合物 (V) を、溶媒の存在下若しくは非存在下、必要により塩基の存在下に、一般式 (VI) で表される酸素求核剤と反応させ、本発明化合物 (Ia) 又は一般式 (VII) で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程である。

[0 1 2 8]

本工程は、工程 A - 3 と同様である。

【 0 1 2 9 】

(工程 B - 5)

工程 B - 5 は化合物 (VII) の水酸基の保護基を除去して、本発明化合物 (Ib) を製造する工程である。

[0 1 3 0]

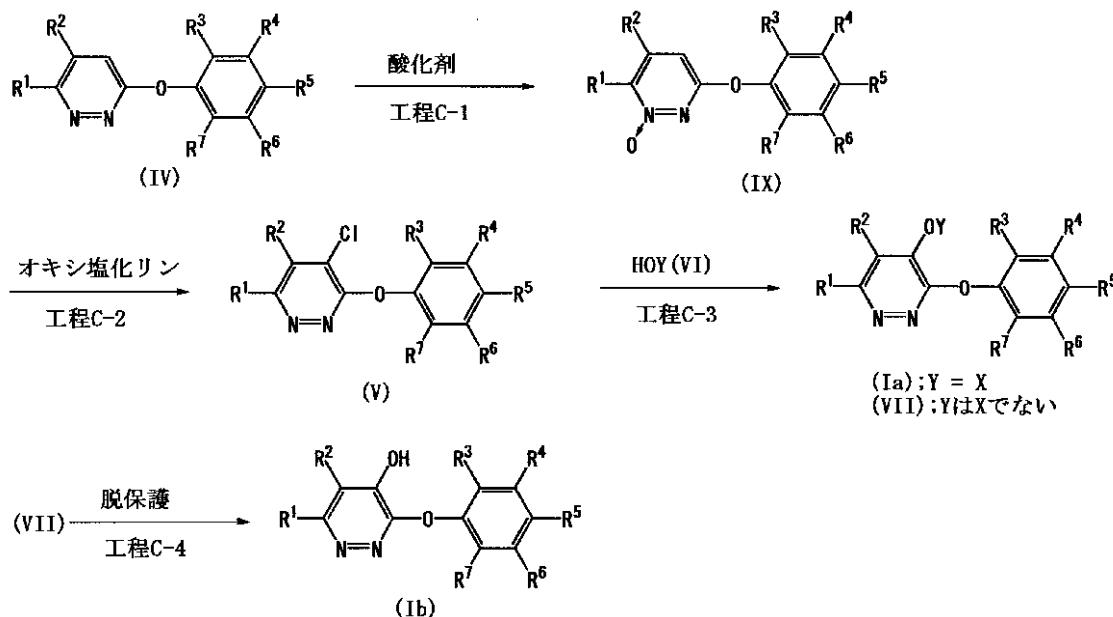
本工程は、工程 A - 4 と同様である。

[0 1 3 1]

(工程C)

[0 1 3 2]

【化 1 6 】



【 0 1 3 3 】

上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 X 及び Y は、前記と同意義を示す。

〔 0 1 3 4 〕

工程Cは、化合物(IV)を酸化後、塩素化し、次いで酸素求核剤を反応させることにより本発明化合物(Ia)又は一般式(VII)で示される水酸基が保護された化合物を製造する工程であり、更にまた、化合物(VII)の保護基を除去して本発明化合物(Ib)を製造する工程である。

【 0 1 3 5 】

(工 程 C - 1)

工程 C - 1 は化合物 (IV) を、溶媒の存在下若しくは非存在下、酸化剤により酸化し、一般式 (IX) で表されるピリダジン-N-オキシドを製造する工程である。

[0 1 3 6]

本工程は、工程 B - 1 に準じて行うことができる。

10

20

30

10

50

【0137】

(工程C-2)

工程C-2は、化合物(X)を、溶媒の存在下若しくは非存在下に、オキシ塩化リンと反応させ、化合物(V)を製造する工程である。

【0138】

本工程は、工程B-3と同様である。

【0139】

(工程C-3)

工程C-3は、化合物(V)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、必要により塩基の存在下に、一般式(VI)で表される酸素求核剤と反応させ、本発明化合物(Ia)又は一般式(VII)で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程である。

10

【0140】

本工程は、工程A-3又はB-4と同様である。

【0141】

(工程C-4)

工程C-4は、化合物(VII)の水酸基の保護基を除去して、本発明化合物(Ib)を製造する工程である。

20

【0142】

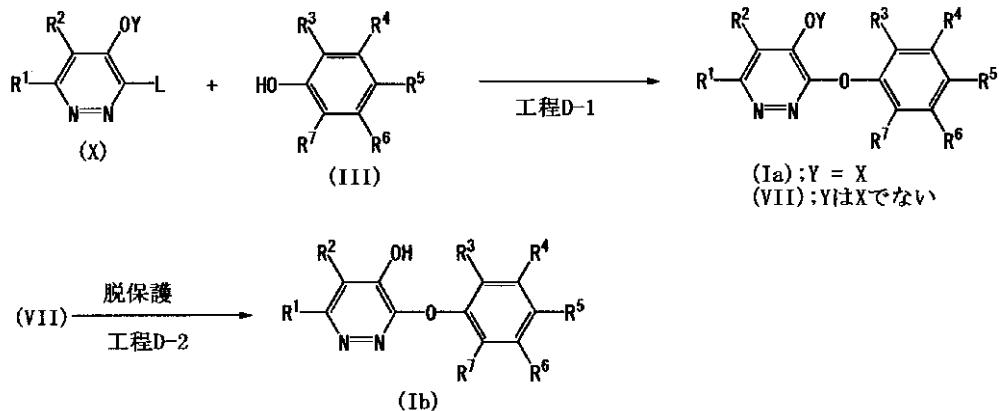
本工程は、工程A-4又はB-5と同様である。

【0143】

(工程D)

【0144】

【化17】



30

【0145】

上記式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、L、X及びYは、前記と同意義を示す。

【0146】

工程Dは、一般式(X)で表される予め酸素官能基が置換したピリダジン化合物に、一般式(VII)で表されるフェノールを反応させることにより、本発明化合物(Ia)又は一般式(VII)で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程であり、更にまた、化合物(VII)の保護基を除去して本発明化合物(Ib)を製造する工程である。

40

【0147】

(工程D-1)

工程D-1は、化合物(X)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、必要により塩基の存在下で、化合物(VII)と反応させ、本発明化合物(Ia)又は一般式(VII)で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程である。

【0148】

本工程は、工程A-1又はB-2に準じて行うことができる。

50

【0149】

(工程D-2)

工程D-2は、化合物(VII)の水酸基の保護基を除去して、本発明化合物(Ib)を製造する工程である。

【0150】

本工程は、工程A-4、B-5又はC-4と同様である。

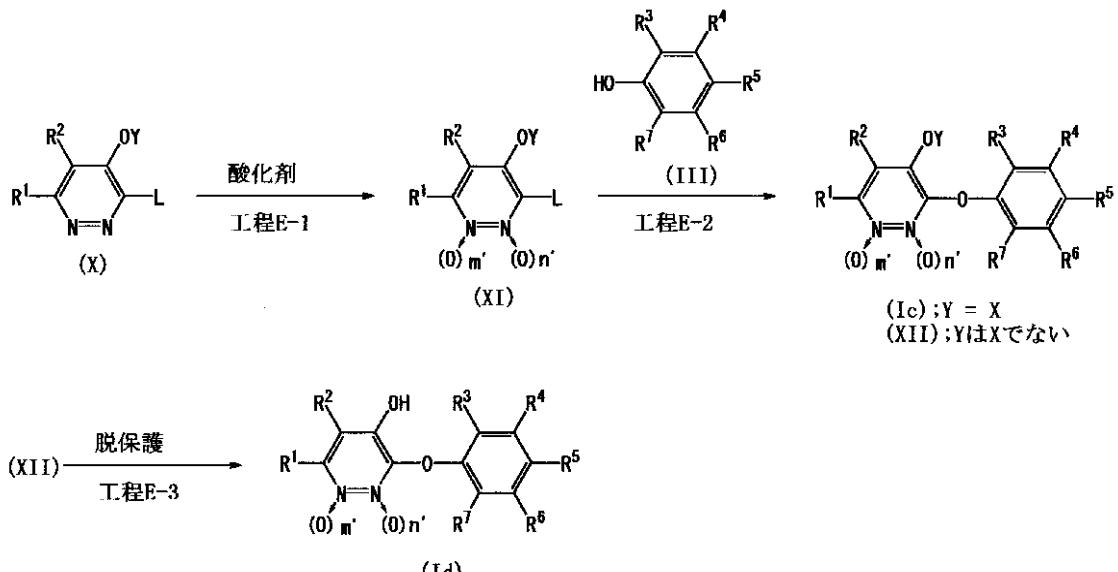
【0151】

(工程E)

【0152】

【化18】

10



20

【0153】

上記式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、L、X及びYは、前記と同意義を示し、

m'及びn'は、0又は1を示し、但し、m'과 n'は同時に0ではない。

30

【0154】

工程Eは、一般式(X)で表される予め酸素官能基が置換したピリダジン化合物を、酸化後、一般式(III)で表されるフェノールを反応させることにより、本発明化合物(Ic)又は一般式(XII)で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程であり、更にまた、化合物(XII)の保護基を除去して本発明化合物(Id)を製造する工程である。

【0155】

(工程E-1)

工程E-1は、化合物(X)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、酸化剤により酸化し、一般式(XI)で表されるピリダジン-N-オキシドを製造する工程である。

40

【0156】

本工程は、m'=0又はn'=0の場合は、工程B-1又はC-1に準じて行うことができ、m'=n'=1の場合は、酸化剤の量を過剰にする、より反応性の高い酸化剤を用いて酸化する等のより厳しい条件を用いることにより行うことができる。

【0157】

(工程E-2)

工程E-2は、化合物(XI)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、必要により塩基の存在下で、化合物(III)と反応させ、本発明化合物(Ic)又は一般式(XII)で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程である。

【0158】

50

本工程は、工程 A - 1、B - 2 又は D - 1 に準じて行うことができる。

【0159】

(工程 E - 3)

工程 E - 3 は、化合物 (XII) の水酸基の保護基を除去して、本発明化合物 (Id) を製造する工程である。

【0160】

本工程は、工程 A - 4、B - 5、C - 4 又は D - 2 と同様である。

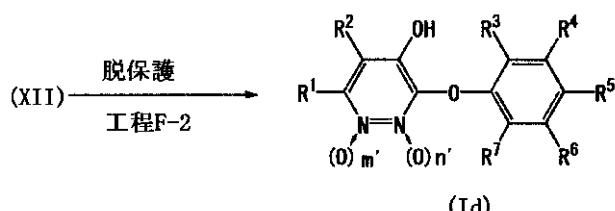
【0161】

(工程 F)

【0162】

10

【化19】



【0163】

上記式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、X、Y、m' 及び n' は、前記と同意義を示す。

【0164】

工程 F は、本発明化合物 (Ia) 又は一般式 (VII) で示される水酸基が保護された化合物を酸化して、本発明化合物 (Ic) 又は一般式 (XII) で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程であり、更にまた、化合物 (XII) の保護基を除去して本発明化合物 (Id) を製造する工程である。

30

【0165】

(工程 F - 1)

工程 F - 1 は、本発明化合物 (Ia) 又は化合物 (VII) を、溶媒の存在下若しくは非存在下、酸化剤により酸化し、本発明化合物 (Ic) 又は一般式 (XII) で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程である。

【0166】

本工程は、工程 E - 1 に準じて行うことができる。

【0167】

40

(工程 F - 2)

工程 F - 2 は、化合物 (XII) の水酸基の保護基を除去して、本発明化合物 (Id) を製造する工程である。

【0168】

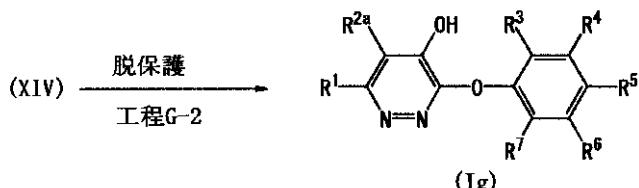
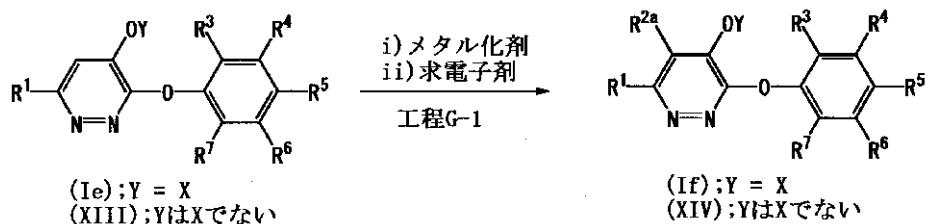
本工程は、工程 A - 4、B - 5、C - 4、D - 2 又は E - 3 と同様である。

【0169】

(工程 G)

【0170】

【化20】



【0171】

上記式中、R¹、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、X及びYは、前記と同意義を示し、R^{2a}は、水素原子を除く他、R²と同意義を示す。

【0172】

工程Gは、本発明化合物(Ie)又は一般式(XIII)で表される水酸基が保護された化合物のピリダジン環の5位をメタル化し、次いで求電子剤を反応させることにより、本発明化合物(If)又は一般式(XIV)で示される水酸基が保護された化合物を製造する工程であり、更にまた、化合物(XIV)の保護基を除去して本発明化合物(Ig)を製造する工程である。

【0173】

(工程G-1)

工程G-1は本発明化合物(Ie)又は一般式(XIII)で示される水酸基が保護された化合物を、溶媒の存在下若しくは非存在下、メタル化剤と反応させ、次いで、求電子剤と反応させることにより、本発明化合物(If)又は一般式(XIV)で示される水酸基が保護された化合物を製造する工程である。

【0174】

使用するメタル化剤は、芳香環をメタル化できるものであれば特に限定はなく、例えば、メチルリチウム、ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、フェニルリチウムのような有機リチウム化合物；メチルマグネシウムクロライド、メチルマグネシウムプロマイド、エチルマグネシウムプロマイド、フェニルマグネシウムプロマイドのような有機マグネシウム化合物；リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムビス(トリメチルシリル)アミドのような有機金属アミド；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシドのような金属アルコキシド；水素化ナトリウム、水素化カリウムのようなアルカリ金属水素化物；リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属；マグネシウムなどのアルカリ土類金属であり得、好適には、有機リチウム化合物であり、より好適には、ブチルリチウムである。

【0175】

反応に使用するメタル化剤の量は、化合物(Ie)又は化合物(XIII)1molに対し、通常、0.5~10molであり、好適には、1~2molである。

【0176】

反応に使用する求電子剤は、有機金属化合物と反応するものであれば特に限定はなく、例えば、トリメチルシリルクロライド、トリエチルシリルクロライド、t-ブチルジメチルシリルクロライド、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートのようなシリル化剤；アセチルクロライド、ベンゾイルクロライド、クロロ炭酸エチル、クロロ炭酸メチル、N,N-ジメチルホルムアミド、蟻酸メチルのようなアシル化剤；アセトアルデヒド

10

20

30

40

50

、ベンズアルデヒド、アセトン、シクロヘキサノンのようなカルボニル化合物；沃化メチル、臭化メチル、臭化ベンジルなどのアルキル化剤；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、N-フルオロベンゼンスルホンアミド、1-フルオロ-2,6-ジクロロピリジニウムトリフレート、N-クロロスクシイミド(NCS)、N-ブロモスクシイミド(NBS)のようなハロゲン化剤；又は、二酸化炭素であり得、好適にはシリル化剤、アシリル化剤、アルキル化剤又はハロゲン化剤であり、より好適には、トリメチルシリルクロライド、ベンゾイルクロライド、クロロ炭酸エチル又は沃化メチルである。

【0177】

反応に使用する求電子剤の量は、化合物(Ie)又は化合物(XIII)1molに対し、通常、0.5~10molであり、好適には、1~3molである。

10

【0178】

使用される溶媒は、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；ヘキサン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類；又は、これらの混合溶剤であり得、好適には、エーテル類であり、より好適には、テトラヒドロフランである。

【0179】

反応温度は、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常-90~100であり、好適には、-70~30である。

20

【0180】

反応時間は、主に反応温度、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常5分間~24時間であり、好適には、30分間~12時間である。

【0181】

(工程G-2)

工程G-2は、化合物(XIV)の水酸基の保護基を除去して、本発明化合物(Ig)を製造する工程である。

【0182】

本工程は、工程A-4、B-5、C-4、D-2、E-3又はF-2と同様である。

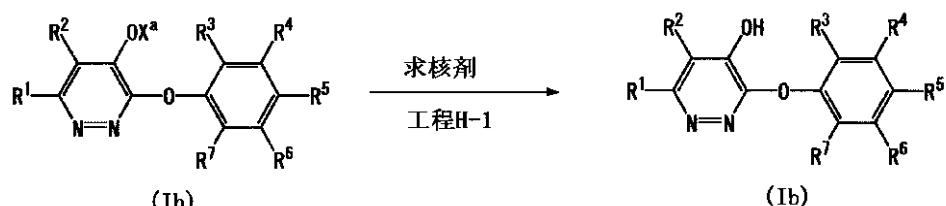
30

【0183】

(工程H)

【0184】

【化21】



【0185】

40

上記式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、前記と同意義を示し、X^aは、水素原子を除く他、Xと同意義を示す。

【0186】

工程Hは、一般式(Ih)で表される本発明のエステル誘導体を、一般式(Ib)で表される本発明のヒドロキシ体に変換する工程である。

【0187】

(工程H-1)

工程H-1は、本発明化合物(Ih)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、求核剤と反応させ、本発明化合物(Ib)を製造する工程である。

【0188】

50

使用される求核剤としては、エステル誘導体を求核攻撃し、そのエステル結合を酸部分とアルコール部分に開裂し得るものであれば特に限定はなく、例えば、水；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属の水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムのようなアルカリ土類金属の水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、2-ヒドロキシピリジンカリウム塩、2-ヒドロキシピリジンナトリウム塩のような金属アルコキシド；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウムのような有機酸のアルカリ金属塩；テトラブチルアンモニウムフルオライド、弗化カリウムのような弗化物；塩化リチウム、塩化ナトリウムのような塩化物；臭化リチウム、臭化ナトリウムのような臭化物；沃化ナトリウム、沃化カリウムのような沃化物；又はメタンチオールナトリウム塩、エタンチオールナトリウム塩のような硫黄化合物の金属塩であり得、好適には、水、アルカリ金属の水酸化物、金属アルコキシド又は有機酸のアルカリ金属塩であり、より好適には、水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又は酢酸ナトリウムである。

【0189】

使用する求核剤の量は、化合物(Ih)1molに対し、通常、1~10molであり、好適には、1~5molである。

【0190】

使用される溶媒は、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、水；メタノール、エタノール、t-ブタノールのようなアルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；アセトニトリルのようなニトリル類；酢酸エチルのようなエステル類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類；又は、これらの混合溶剤であり得、好適には、水、アルコール類、ニトリル類、エーテル類、アミド類又はスルホキシド類であり、より好適には、水、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド又はジメチルスルホキシドである。

【0191】

反応温度は、原料化合物、反応試薬及び溶媒等により異なるが、通常-90~200であり、好適には、0~100である。

【0192】

反応時間は、主に反応温度、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常5分間~48時間であり、好適には、15分間~12時間である。

【0193】

なお、本工程は、通常の水酸基の脱保護として公知の方法を用いることもできる。

【0194】

(工程I)

【0195】

【化22】



【0196】

上記式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びX^aは、前記と同意義を示す。

【0197】

工程Iは、一般式(Ib)で表される本発明のヒドロキシ体を、一般式(Ih)で表される本発明のエステル誘導体に変換する工程である。

10

20

30

40

50

【0198】

(工程I-1)

工程I-1は、本発明化合物(Ib)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、エステル化剤と反応させることにより、本発明化合物(Ih)を製造する工程である。

【0199】

使用されるエステル化剤は、水酸基をエステル化するものであれば特に限定はなく、例えば、塩化アセチル、臭化アセチル、無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸、塩化ベンゾイル、トルオイルクロライド、クロロ炭酸メチル、クロロ炭酸エチル、N,N-ジメチルカルバモイルクロライド、4-モルホリンカルボニルクロライド、メチルクロロチオフォーメートのようなアシル化剤；又は、メタンスルホニルクロライド、プロパンスルホニルクロライド、p-トルエンスルホニルクロライド、無水トリフルオロメタンスルホン酸、N,N-ジメチルスルファモイルクロライドのようなスルホニル化剤であり得、好適には、塩化アセチル、無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸、塩化ベンゾイル、トルオイルクロライド、クロロ炭酸メチル、クロロ炭酸エチル、N,N-ジメチルカルバモイルクロライド、4-モルホリンカルボニルクロライド、メタンスルホニルクロライド、プロパンスルホニルクロライド、p-トルエンスルホニルクロライド又は無水トリフルオロメタンスルホン酸であり、より好適には、塩化ベンゾイル、トルオイルクロライド、N,N-ジメチルカルバモイルクロライド、4-モルホリンカルボニルクロライド、p-トルエンスルホニルクロライド又は無水トリフルオロメタンスルホン酸である。

【0200】

反応に使用するエステル化剤の量は、化合物(Ib)1molに対し、通常、0.5~10molであり、好適には、1~3molである。

【0201】

反応は、好適には塩基の存在下で行われる。

【0202】

使用される塩基は、通常pH8以上を示す塩基であれば特に限定はなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムのようなアルカリ金属炭酸塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシドのような金属アルコキシド；水素化ナトリウム、水素化カリウムのようなアルカリ金属水素化物；トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンのような脂肪族三級アミン類；1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン(DBU)のような脂肪族環状三級アミン類；ピリジン、コリジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンのようなピリジン類；又は、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムビス(トリメチルシリル)アミドのような有機金属塩基類であり得、好適には、脂肪族三級アミン類、脂肪族環状三級アミン類又はピリジン類であり、より好適には、トリエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、ピリジン又は4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンである。

【0203】

反応に使用する塩基の量は、化合物(Ib)1molに対し、通常、0.5~20molであり、好適には、1~5molである。

【0204】

使用される溶媒は、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、アセトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；アセトニトリルのようなニトリル類；酢酸エチルのようなエステル類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；ヘキサン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類；又は、これらの混合溶剤

10

20

30

40

50

であり得、好適には、ニトリル類、ハロゲン化炭化水素類又はエーテル類であり、より好適には、アセトニトリル又は塩化メチレンである。

【0205】

反応温度は、主に原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常 -90 ~ 200 であり、好適には、0 ~ 100 である。

【0206】

反応時間は、主に反応温度、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常 5 分間 ~ 48 時間であり、好適には、15 分間 ~ 12 時間である。

【0207】

なお、本工程は、通常の水酸基の保護として公知の方法を用いることもできる。

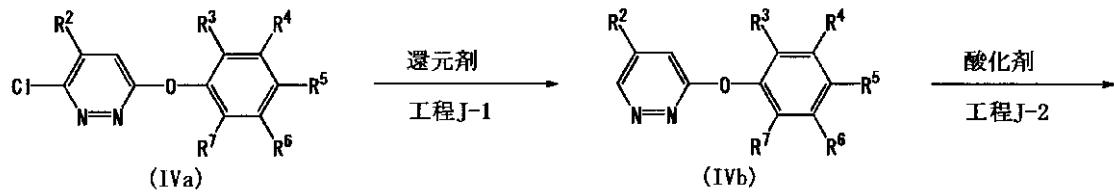
10

【0208】

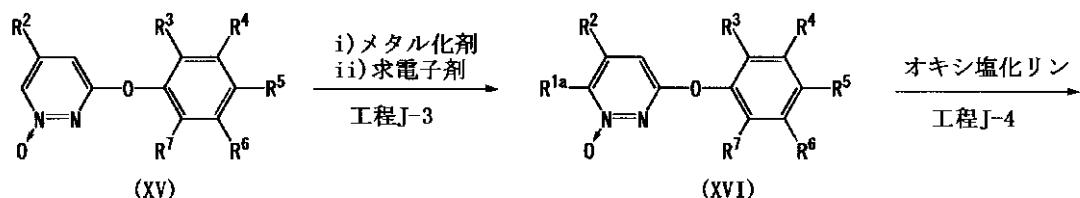
(工程 J)

【0209】

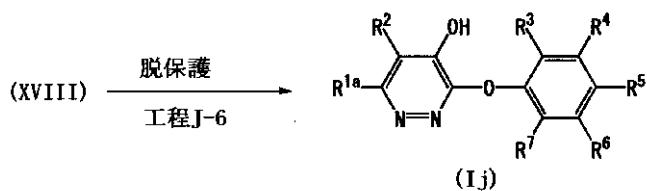
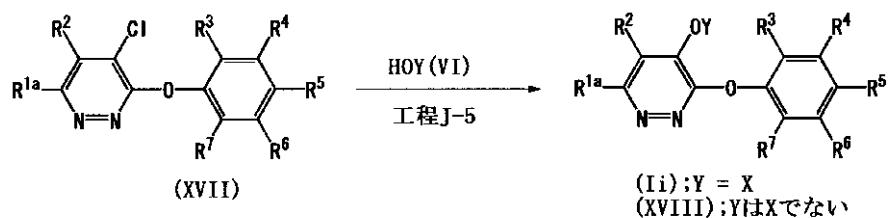
【化23】



20



30



40

【0210】

上記式中、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、X 及び Y は、前記と同意義を示し、R^{1a}は、水素原子を除く他、R¹と同意義を示す。

【0211】

工程 J は、一般式 (IVa) で表される 6 - クロロピリダジン誘導体を、還元し、酸化し、メタル化後、求電子剤と反応させることにより、ピリダジン環 6 位に置換基を導入し、更に、塩素化及び酸素求核剤による置換反応により、本発明化合物 (Ii) 又は一般式 (XVIII) で示される水酸基が保護された化合物を製造する工程であり、さらにまた、化合物 (XVIII) の保護基を除去して本発明化合物 (Ij) を製造する工程である。

50

【0212】

(工程J-1)

工程J-1は、化合物(IV)においてR¹が塩素原子である化合物(IVa)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、還元剤と反応させることにより、化合物(IV)においてR¹が水素原子である化合物(IVb)を製造する工程である。

【0213】

反応に使用される還元剤は、芳香環上の塩素原子を還元できるものであれば特に限定はなく、例えば、通常の水素添加反応で用いる還元剤であり得、好適には、水素-パラジウム触媒である。

【0214】

本工程において水素添加反応する場合、その水素圧は、通常、1気圧～100気圧であり、好適には、1～3気圧である。

10

【0215】

水素添加反応に使用されるパラジウムの量は、化合物(IVa)1molに対し、通常、0.001～10molであり、好適には、0.01～1molである。

【0216】

水素添加反応は、好適には塩基の存在下行われる。

【0217】

使用される塩基は、通常pH8以上を示す塩基であれば特に限定はなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムのようなアルカリ金属炭酸塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシドのような金属アルコキシド；水素化ナトリウム、水素化カリウムのようなアルカリ金属水素化物；アンモニア水；トリエチルアミン、トリn-ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンのような脂肪族三級アミン類；1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン(DBU)のような脂肪族環状三級アミン類；ピリジン、コリジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンのようなピリジン類；又は、ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムビス(トリメチルシリル)アミドのような有機金属塩基類等であり得、好適には、アンモニア水又は脂肪族三級アミン類であり、より好適には、アンモニア水又はトリエチルアミンである。

20

【0218】

反応に使用される塩基の量は、化合物(IVa)1molに対し、通常、0.1～100molであり、好適には、1～3molである。

【0219】

使用される溶媒は、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、水；メタノール、エタノール、t-ブタノールのようなアルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；アセトニトリルのようなニトリル類；酢酸エチルのようなエステル類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類；ヘキサン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類；又は、これらの混合溶剤であり得、好適には、アルコール類であり、より好適には、メタノール又はエタノールである。

40

【0220】

反応温度は、主に原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常-90～200であり、好適には、0～100である。

【0221】

反応時間は、主に反応温度、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常5分間～48時間であり、好適には、15分間～12時間である。

50

【0222】

(工程J-2)

工程J-2は化合物(XVb)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、酸化剤により酸化し、一般式(XV)で表されるピリダジンN-オキシドを製造する工程である。

【0223】

本工程は、工程B-1又はC-1に準じて行うことができる。

【0224】

(工程J-3)

工程J-3は、化合物(XV)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、メタル化剤と反応させ、次いで、求電子剤と反応させることにより、本発明化合物(XVI)を製造する工程である。

10

【0225】

本工程は、工程G-1に準じて行うことができる。

【0226】

(工程J-4)

工程J-4は、化合物(XVI)を、溶媒の存在下若しくは非存在下に、オキシ塩化リンと反応させ、化合物(XVII)を製造する工程である。

【0227】

本工程は工程B-3又はC-2と同様である。

【0228】

20

(工程J-5)

工程J-5は、化合物(XVII)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、必要により塩基の存在下に、一般式(VI)で表される酸素求核剤と反応させ、本発明化合物(Ii)又は一般式(XVIII)で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程である。

【0229】

本工程は、工程A-3、B-4又はC-3と同様である。

【0230】

(工程J-6)

工程J-6は、化合物(XVIII)の水酸基の保護基を、除去して本発明化合物(Ij)を製造する工程である。

30

【0231】

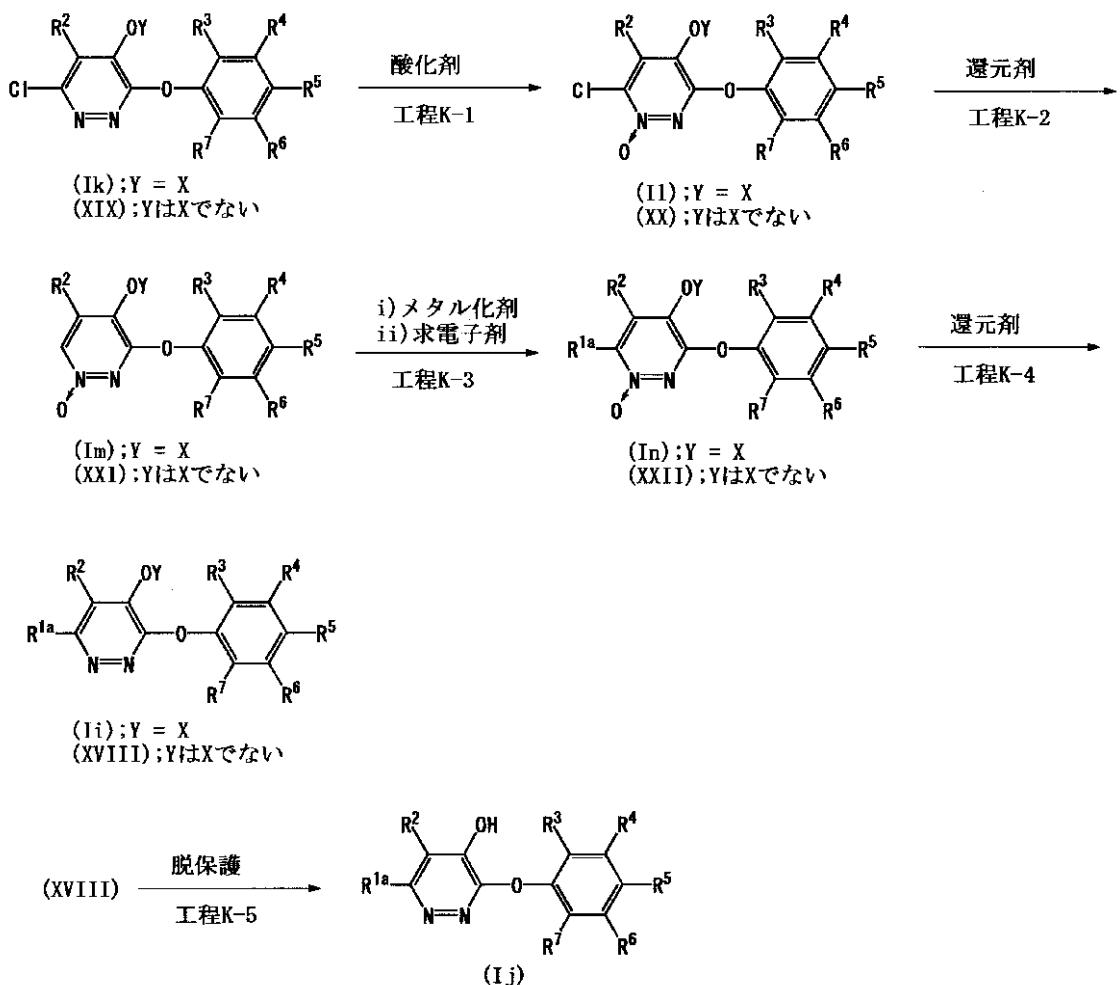
本工程は、工程A-4、B-5、C-4、D-2、E-3、F-2又はG-2と同様である。

【0232】

(工程K)

【0233】

【化24】



【0234】

上記式中、R^{1a}、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、X及びYは、前記と同意義を示す。

【0235】

工程Kは、一般式(Ik)で表される本発明の6-クロロピリダジン誘導体又は一般式(XIX)で示される水酸基が保護された6-クロロピリダジン誘導体を、酸化後、脱クロロ化し、次いでメタル化後求電子剤を導入し、最後に還元することにより本発明化合物(Ii)又は一般式(XVII)で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程であり、更にまた、化合物(XVII)の保護基を除去して本発明化合物(Ij)を製造する工程である。

【0236】

(工程K-1)

工程K-1は、化合物(Ik)又は化合物(XIX)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、酸化剤により酸化し、一般式(I1)又は(XX)で表されるN-オキシピリダジン化合物を製造する工程である。

【0237】

本工程は、工程B-1、C-1又はJ-2に準じて行うことができる。

【0238】

(工程K-2)

工程K-2は、ピリダジン環6位が塩素原子であるN-オキシド化合物(I1)又は(XX)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、還元剤と反応させることにより、ピリダジン環6位が水素原子であるN-オキシド化合物(Im)又は(XXI)を製造する工程である。

【0239】

10

20

30

40

50

本工程は、工程 J - 1 に準じて行うことができる。

【0240】

(工程 K - 3)

工程 K - 3 は、化合物 (I m) 又は (X X I) を、溶媒の存在下若しくは非存在下、メタル化剤と反応させ、次いで、求電子剤と反応させることにより、本発明化合物 (I n) 又は一般式 (X X I I) で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程である。

【0241】

本工程は、工程 G - 1 又は J - 3 に準じて行うことができる。

【0242】

(工程 K - 4)

10

工程 K - 4 は、一般式 (I n) 又は (X X I I) で表される N - オキシド誘導体を、溶媒の存在下若しくは非存在下、三塩化リン又は三臭化リンと反応させることにより、本発明化合物 (I i) 又は一般式 (X V I I I) で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程である。

【0243】

使用される三塩化リン又は三臭化リンの量は、化合物 (I n) 又は (X X I I) 1 mol に対し、通常、0.5 ~ 100 mol であり、好適には、1 ~ 20 mol である。

【0244】

使用される溶媒は、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタンのような脂肪族炭化水素類；又は、これらの混合溶剤であり得、好適には、ハロゲン化炭化水素類であり、より好適には、クロロホルムである。

20

【0245】

反応温度は、主に原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常 -90 ~ 200 であり、好適には、0 ~ 100 である。

【0246】

反応時間は、主に反応温度、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常 5 分間 ~ 24 時間であり、好適には、15 分間 ~ 6 時間である。

30

【0247】

(工程 K - 5)

工程 K - 5 は、化合物 (X V I I I) の水酸基の保護基を、除去して本発明化合物 (I j) を製造する工程である。

【0248】

本工程は、工程 A - 4、B - 5、C - 4、D - 2、E - 3、F - 2、G - 2 又は J - 6 と同様である。

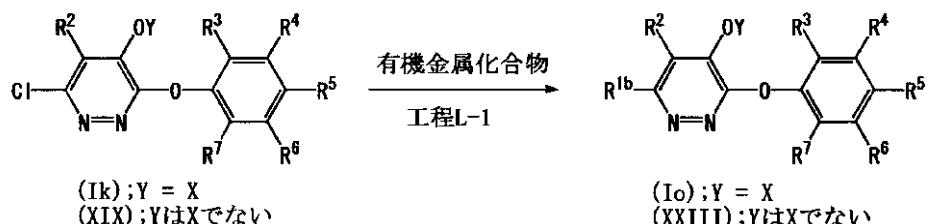
【0249】

(工程 L)

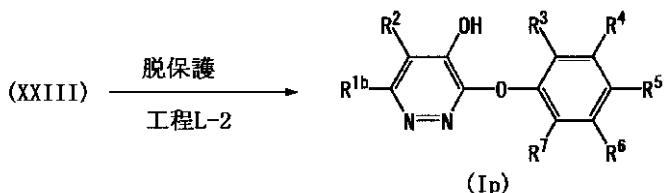
40

【0250】

【化25】



10



【0251】

上記式中、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、X 及び Y は、前記と同意義を示し、R^{1b}は、水素原子及びハロゲン原子を除く他、R¹と同意義を示す。

【0252】

20

工程 L は、一般式 (Ik) 又は (XIX) で表される 6 - クロロピリダジン誘導体を、有機金属化合物と反応させることにより、本発明化合物 (Io) 又は一般式 (XXIII) で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程であり、更にまた、化合物 (XXIII) の保護基を除去して本発明化合物 (Ip) を製造する工程である。

【0253】

(工程 L - 1)

工程 L - 1 は、化合物 (Ik) 又は (XIX) を、溶媒の存在下若しくは非存在下、金属触媒存在下に、有機金属化合物と反応させることにより、本発明化合物 (Io) 又は一般式 (XXIII) で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程である。

【0254】

30

使用される有機金属化合物は、R^{1b}基が塩素原子と置換するクロスカップリング反応に用いられるものであれば特に制限はなく、例えば、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、フェニルマグネシウムクロライドのような有機マグネシウム化合物；フェニル亜鉛クロライドのような有機亜鉛化合物；(ジイソブチル)(1-ヘキセニル)アルミニウムのような有機アルミ化合物；(ビニル)トリメチルスズ、(1-エトキシビニル)トリブチルスズ、(2-フリル)トリブチルスズ、(2-チエニル)トリブチルスズのような有機スズ化合物；フェニルボロン酸のような有機ホウ素化合物；トリメチルビニル珪素 - トリス(ジメチルアミノ)スルホニウムジフルオロトリメチルシリカートのような有機シリカート化合物；シアノ化カリウムであり得、また、トリメチルシリルアセチレン、フェニルアセチレンのようなアセチレン化合物もトリエチルアミンなどのアミン存在下、上記有機金属化合物と同様に反応に使用でき、好適には、有機スズ化合物又は有機ホウ素化合物である。

40

【0255】

反応に使用される有機金属化合物の量は、化合物 (Ik) 又は (XIX) 1 mol に対し、通常 0.5 ~ 1.0 mol であり、好適には 1 ~ 2 mol である。

【0256】

本工程に使用される金属触媒は、クロスカップリング反応に用いられるものであれば特に制限はなく、例えば、ニッケル触媒、パラジウム触媒である。

【0257】

反応に使用される金属触媒の量は、化合物 (Ik) 又は (XIX) 1 mol に対し、通

50

常、0.0001~1.0 mol であり、好適には、0.01~0.5 mol である。

【0258】

使用される溶媒は、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限
定はなく、例えば、水；メタノール、エタノール、*t*-ブタノールのようなアルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；アセトニトリルのようなニトリル類；酢酸エチルのようなエステル類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類；ヘキサン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類；トリエチルアミン、ピリジンなどの有機アミン類；又は、これらの混合溶剤であり得、好適にはエーテル類、芳香族炭化水素類又はアミド類であり、より好適には、エーテル、テトラヒドロフラン、トルエン又はジメチルホルムアミドである。

【0259】

反応温度は、主に原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常-90~200 であり、好適には、0~130 である。

【0260】

反応時間は、主に反応温度、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常5分間~48時間であり、好適には、15分間~24時間である。

【0261】

(工程L-2)

工程L-2は、化合物(XXII)の水酸基の保護基を、除去して本発明化合物(Ip)を製造する工程である。

【0262】

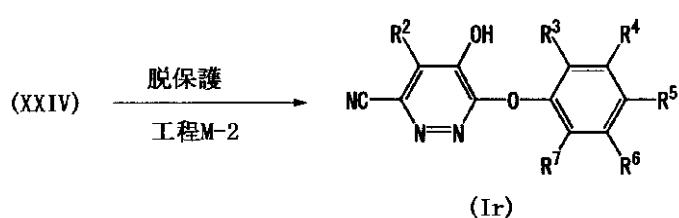
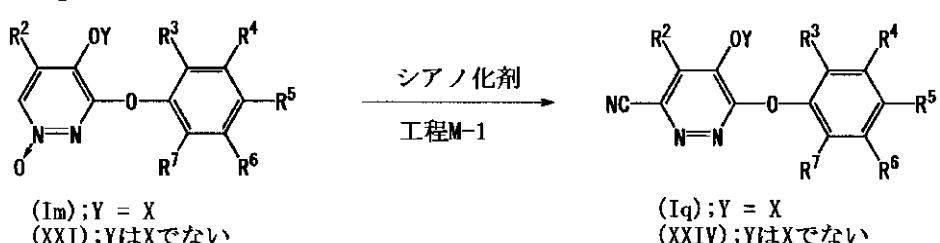
本工程は、工程A-4、B-5、C-4、D-2、E-3、F-2、G-2、J-6又はK-5と同様である。

【0263】

(工程M)

【0264】

【化26】



【0265】

上記式中、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、X及びYは、前記と同意義を示す。

【0266】

工程Mは、一般式(Im)又は(XXI)で表される6位無置換ピリダジンN-オキシド誘導体を、シアノ化することにより、本発明化合物(Iq)又は一般式(XXIV)

10

20

30

40

50

で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程であり、さらにまた、化合物(XXIV)の保護基を除去して本発明化合物(Ir)を製造する工程である。

【0267】

(工程M-1)

工程M-1は、化合物(Im)又は(XXI)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、シアノ化剤と反応させることにより、本発明化合物(Iq)又は一般式(XXIV)で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程である。

【0268】

本工程は、公知のReissert-Henze反応(JOC, 48, 1983, 1375~1377; Heterocycles, 15, 1981, 981~984; Synthesis, 1983, 316~319など)に準じて行うことができる。

10

【0269】

(工程M-2)

工程M-2は、化合物(XXIV)の水酸基の保護基を、除去して本発明化合物(Ir)を製造する工程である。

【0270】

本工程は、工程A-4、B-5、C-4、D-2、E-3、F-2、G-2、J-6、K-5又はL-2と同様である。

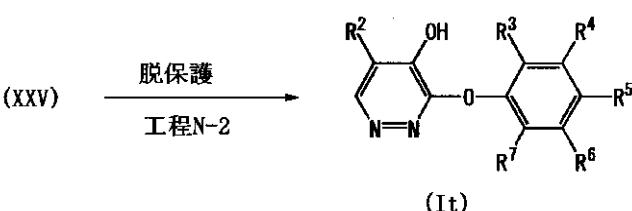
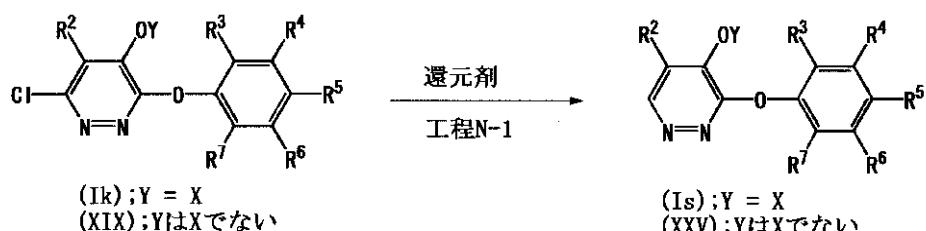
【0271】

(工程N)

20

【0272】

【化27】



30

【0273】

上記式中、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、X及びYは、前記と同意義を示す。

【0274】

工程Nは一般式(Ik)又は(XIX)で表される6-クロロピリダジン誘導体を、脱塩素化することにより、本発明化合物(Is)又は一般式(XXV)で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程であり、更にまた、化合物(XXV)の保護基を除去して本発明化合物(It)を製造する工程である。

40

【0275】

(工程N-1)

工程N-1は、化合物(Ik)又は(XIX)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、還元剤と反応させることにより、本発明化合物(Is)又は一般式(XXV)で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程である。

【0276】

本工程は、工程J-1又はK-2に準じて行うことができる。

50

【0277】

(工程N-2)

工程N-2は、化合物(XXV)の水酸基の保護基を、除去して本発明化合物(Iu)を製造する工程である。

【0278】

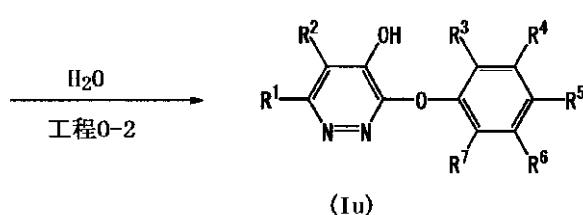
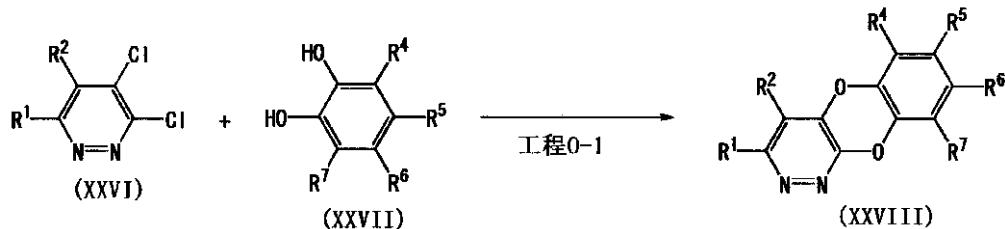
本工程は、工程A-4、B-5、C-4、D-2、E-3、F-2、G-2、J-6、K-5、L-2又はM-2と同様である。

【0279】

(工程O)

【0280】

【化28】



【0281】

上記式中、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、前記と同意義を示す。

【0282】

工程Oは一般式(XXVII)で表される3,4-ジクロロピリダジン誘導体を、一般式(XXVII)で表されるカテコール誘導体と反応させ、次いで加水分解することにより、本発明化合物(Iu)を製造する工程である。

【0283】

(工程O-1)

工程O-1は化合物(XXVII)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、必要により塩基の存在下に、化合物(XXVII)と反応させ、一般式(XXVII)で表される縮合化合物を製造する工程である。

【0284】

本工程は、工程A-1、B-2、D-1又はE-2に準じて行うことができ、使用される塩基の量は、化合物(XXVII)1molに対し、通常、1~10molであり、好適には、2~6molである。

【0285】

(工程O-2)

工程O-2は、化合物(XXVII)を、加水分解して本発明化合物(Iu)を製造する工程である。

【0286】

本工程は、工程A-3、B-4又はC-3において、Yが水素原子である場合に準じて行うことができ、反応温度は、好適には、80~100である。

【0287】

(工程P)

10

20

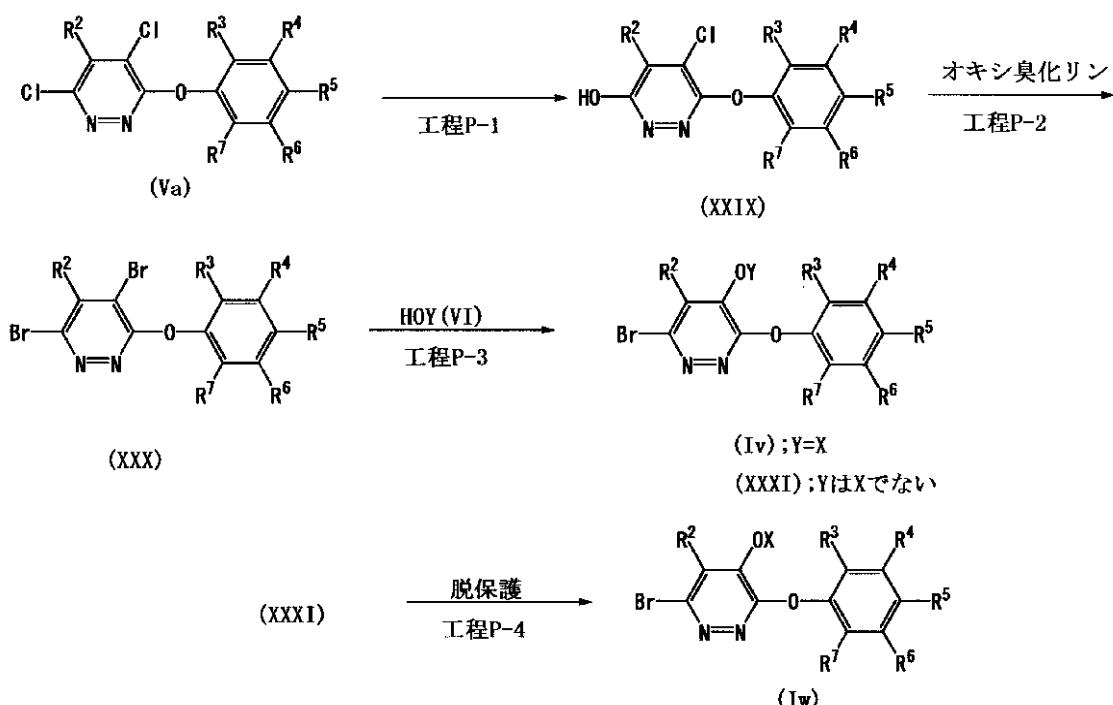
30

40

50

【0288】

【化29】



【0289】

上記式中、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、X及びYは、前記と同意義を示す。

【0290】

工程Pは一般式(Va)で表される4,6-ジクロロピリダジン誘導体の6位を選択的に加水分解し、化合物(XXIX)とした後、オキシ臭化リンで4,6位を臭素化し、次いで4位に選択的に酸素求核剤を反応させることにより、本発明化合物(Iv)又は一般式(XXXI)で示される水酸基が保護された化合物を製造する工程であり、また、化合物(XXXI)の保護基を除去して本発明化合物(Iw)を製造する工程である。

【0291】

(工程P-1)

工程P-1は、化合物(Va)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、酸の存在下に加水分解し、6位塩素原子を選択的に水酸基に変換し、一般式(XXIX)で表される化合物を製造する工程である。

【0292】

使用される酸は、pH 6以下を示す酸であれば特に制限はなく、例えば、蟻酸、酢酸、亜硝酸、プロピオン酸、こはく酸、マレイン酸、フマル酸、安息香酸のような有機酸類；弗化水素酸、塩酸、臭化水素酸、沃化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸などの鉱酸類；又は、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化チタン、三弗化ホウ素のようなルイス酸などあり得、好適には、有機酸類であり、より好適には、蟻酸又は酢酸である。

【0293】

本工程は、好適には、酸の金属塩存在下に行われる。

【0294】

使用される酸の金属塩は、例えば、蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、安息香酸ナトリウムなどの有機酸のアルカリ金属塩；蟻酸マグネシウム、蟻酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、安息香酸マグネシウムなどの有機酸のアルカリ土類金属塩；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩；又は、弗化ナトリウム、弗化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化ナトリウム、沃化カリウム、硫酸ナトリウム

10

20

30

40

50

ム、硫酸水素ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸水素カリウム、硫酸マグネシウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム等の鉱酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩であり得、好適には、有機酸のアルカリ金属塩であり、より好適には、蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウム、酢酸ナトリウム又は酢酸カリウムである。

【0295】

使用される溶媒は、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、水；メタノール、エタノール、t-ブタノールのようなアルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；アセトニトリルのようなニトリル類；酢酸エチルのようなエステル類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類；蟻酸、酢酸、プロピオン酸などの有機酸類；又は、これらの混合溶剤であり得、好適には、水、ニトリル類、エーテル類、アミド類、スルホキシド類又は有機酸であり、より好適には、水、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、蟻酸又は酢酸である。

【0296】

反応温度は、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常、-90 ~ 200 であり、好適には、0 ~ 150 である。

【0297】

反応時間は、主に反応温度、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常、5分間～24時間であり、好適には、15分間～12時間である。

【0298】

(工程P-2)

工程P-2は化合物(XIX)を、溶媒の存在下若しくは非存在下に、オキシ臭化リンと反応させ、化合物(XXX)を製造する工程である。

【0299】

本工程に使用するオキシ臭化リンの量は、化合物(XIX)1molに対し、通常0.5~100molであり、好適には1~10molである。

【0300】

使用される溶媒は、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、アセトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；アセトニトリルのようなニトリル類；酢酸エチルのようなエステル類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類；ヘキサン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類；又は、これらの混合溶剤であり得、好適には、ハロゲン化炭化水素類であり、より好適には、塩化メチレン、クロロホルムである。

【0301】

反応温度は、原料化合物、反応試薬及び溶媒等により異なるが、通常-90 ~ 200 であり、好適には、0 ~ 100 である。

【0302】

反応時間は、主に反応温度、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常5分間～72時間であり、好適には、30分間～24時間である。

【0303】

(工程P-3)

工程P-3は、化合物(XXX)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、必要により塩基の存在下に、一般式(VI)で表される酸素求核剤と反応させ、本発明化合物(Iv)又

10

20

30

40

50

は一般式 (XXXI) で表される水酸基が保護された化合物を製造する工程である。

【0304】

本工程は、工程 A - 3、B - 4、C - 3 又は J - 5 と同様である。

【0305】

(工程 P - 4)

工程 P - 4 は、化合物 (XXXI) の水酸基の保護基を、除去して本発明化合物 (Iw) を製造する工程である。

【0306】

本工程は、工程 A - 4、B - 5、C - 4、D - 2、E - 3、F - 2、G - 2、J - 6、K - 5、L - 2、M - 2 又は N - 2 と同様である。

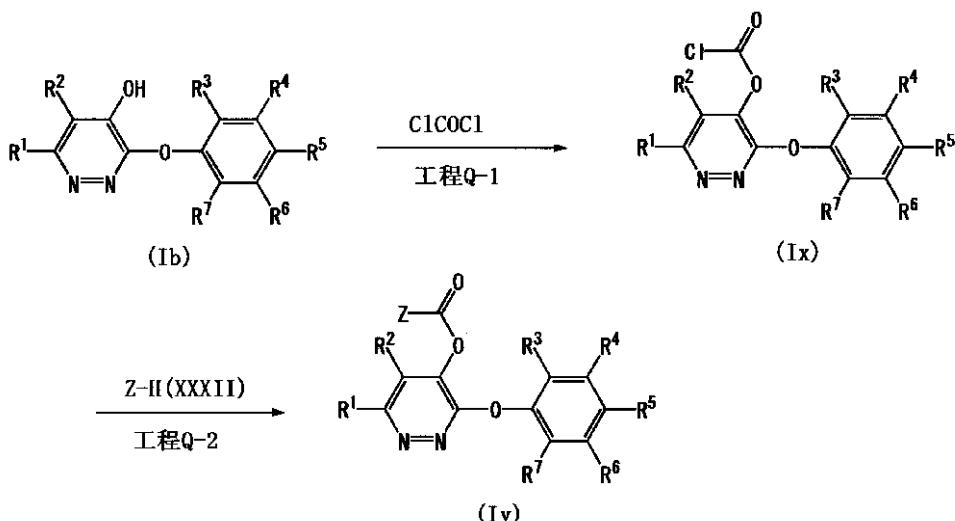
10

【0307】

(工程 Q)

【0308】

【化30】



【0309】

上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、前記と同意義を示す。一般式 (XXXII) で表される化合物は酸素求核剤、硫黄求核剤、窒素求核剤を示す。Z は酸素求核剤、硫黄求核剤または窒素求核剤からプロトンを除いた置換基であり、例えば、アルコキシ基、チオアルコキシ基、ジアルキルアミノ基等であり得る。

30

【0310】

工程 Q は、一般式 (Ib) で表される本発明のヒドロキシ体を、一般式 (Iy) で表される本発明のエステル誘導体に変換する工程である。

【0311】

(工程 Q - 1)

工程 Q - 1 は、本発明化合物 (Ib) を、溶媒の存在下若しくは非存在下、ホスゲンと反応させることにより、本発明化合物 (Ix) を製造する工程である。

40

【0312】

反応に使用するホスゲンの量は、化合物 (Ib) 1 mol に対し、通常、0.5 ~ 1.0 mol であり、好適には、1 ~ 3 mol である。

【0313】

反応は、好適には塩基の存在下で行われる。

【0314】

使用される塩基は、通常 pH 8 以上を示す塩基であれば特に限定はなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムのようなアルカリ金属炭酸塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム t - ブトキシドのような金属アルコキシド；水素化ナトリウム、水

50

素化カリウムのようなアルカリ金属水素化物；トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンのような脂肪族三級アミン類；1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン(DBU)のような脂肪族環状三級アミン類；ピリジン、コリジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンのようなピリジン類；又は、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムビス(トリメチルシリル)アミドのような有機金属塩基類であり得、好適には、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、脂肪族三級アミン類、脂肪族環状三級アミン類又はピリジン類であり、より好適には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、トリエチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、ピリジン又は4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンである。

【0315】

反応に使用する塩基の量は、化合物(Ib)1molに対し、通常、0.5~20molであり、好適には、1~5molである。

【0316】

使用される溶媒は、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、水、アセトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；アセトニトリルのようなニトリル類；酢酸エチルのようなエステル類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；ヘキサン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類；又は、これらの混合溶剤であり得、好適には、ニトリル類、ハロゲン化炭化水素類、エーテル類、水-エステル類混合溶剤、水-ハロゲン化炭化水素類混合溶剤、水-エーテル類混合溶剤、水-芳香族炭化水素類混合溶剤又は水-脂肪族炭化水素類混合溶剤であり、より好適には、アセトニトリル、塩化メチレン又は水-トルエン混合溶剤である。

【0317】

反応温度は、主に原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常-90~200であり、好適には、0~100である。

【0318】

反応時間は、主に反応温度、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常5分間~48時間であり、好適には、15分間~12時間である。

【0319】

(工程Q-2)

工程Q-2は、本発明化合物(Ix)を、溶媒の存在下若しくは非存在下、必要により塩基の存在下に、一般式(XXXII)で表される求核剤と反応させることにより、本発明化合物(Iy)を製造する工程である。

【0320】

使用される溶媒は、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、水、アセトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；アセトニトリルのようなニトリル類；酢酸エチルのようなエステル類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；ヘキサン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類；又は、これらの混合溶剤であり得、好適には、ニトリル類、ハロゲン化炭化水素類、エーテル類、水-エステル類混合溶剤、水-ハロゲン化炭化水素類混合溶剤、水-エーテル類混合溶剤、水-芳香族炭化水素類混合溶剤又は水-脂肪族炭化水素類混合溶剤であり、より好適には、アセトニトリル、塩化メチレン又は水-トルエン混合溶剤である。

【0321】

使用される塩基は、通常pH 8以上を示す塩基であれば特に限定はなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムのようなアルカリ金属炭酸塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシドのような金属アルコキシド；水素化ナトリウム、水素化カリウムのようなアルカリ金属水素化物；トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンのような脂肪族三級アミン類；1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABC0)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン(DBU)のような脂肪族環状三級アミン類；ピリジン、コリジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンのようなピリジン類；又は、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムビス(トリメチルシリル)アミドのような有機金属塩基類であり得、好適には、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、脂肪族三級アミン類、脂肪族環状三級アミン類又はピリジン類であり、より好適には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、トリエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABC0)、ピリジン又は4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンである。

【0322】

反応に使用する塩基の量は、化合物(Ix)1molに対し、通常、0.5~20molであり、好適には、1~5molである。

【0323】

反応に使用する求核剤(XXXII)としては、クロロ炭酸エステル(Ix)の塩素原子を置換するものであれば特に限定はないが、酸素求核剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールのようなアルコール類；又は、フェノール、4-クロロフェノールのようなフェノール類であり得、また、硫黄求核剤としては、例えば、メタンチオール、エタンチオール、プロパンチオールのようなチオール類；または、チオフェノールのようなチオフェノール類であり得、また、窒素求核剤としては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチル(t-ブチル)アミン、メチル(シアノメチル)アミン、メチル(エトキシカルボニルメチル)アミン、ビス(シアノメチル)アミン、ビス(2-シアノエチル)アミン、ビス(エトキシカルボニルメチル)アミン、ビス(2-メトキシエチル)アミン、ビス(2-エトキシエチル)アミン、ビス(2-クロロエチル)アミン、N,O-ジメチルヒドロキシルアミンのような脂肪族鎖状アミン類；メチル(フェニル)アミン、メチル(ピリジル)アミンのような芳香族アミン類；アジリジン、アゼチジン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、チオモルホリン、N-メチルピペラジン、N-フェニルピペラジン、2-メトキシカルボニルピロリジン、3-ヒドロキシピロリジン、4-ブロモピペリジン、4-メチルピペリジン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2-エトキシカルボニルピペリジン、4-エトキシカルボニルピペリジン、2,6-ジメチルモルホリン、1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン、1,3-オキサゾリジンのような脂肪族環状アミン類；カルバゾール、2,5-ジメチルピロールのような芳香族環状アミン類であり得、好適にはメタノール、エタノール、メタンチオール、エタンチオール、メチルアミン、ジメチルアミン、メチル(シアノメチル)アミン、メチル(エトキシカルボニルメチル)アミン、ビス(シアノメチル)アミン、ビス(2-シアノエチル)アミン、ビス(エトキシカルボニルメチル)アミン、ビス(2-メトキシエチル)アミン、ビス(2-エトキシエチル)アミン、ビス(2-クロロエチル)アミン、N,O-ジメチルヒドロキシルアミン、メチル(ピリジル)アミン、アゼチジン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、チオモルホリン、N-メチルピペラジン、2-メトキシカルボニルピロリジン、3-ヒドロキシピロリジン、2-エトキシカルボニルピペリジン、4-エトキシカルボニルピペリジン、2,6-ジメチルモルホリン、1,3-オキサゾリジン、2,5-ジメチルピロールであり、より好適には、ジメチルアミン、メチル(シアノメチル)アミン、メチル(エトキシカルボニルメチル)アミン、ビス(シアノメ

チル)アミン、ビス(エトキシカルボニルメチル)アミン、ビス(2-メトキシエチル)アミン、ビス(2-エトキシエチル)アミン、N,O-ジメチルヒドロキシルアミン、アゼチジン、モルホリン、チオモルホリン、N-メチルピペラジン、2-メトキシカルボニルピロリジン、3-ヒドロキシピロリジン、2-エトキシカルボニルピペリジン、4-エトキシカルボニルピペリジン、2,6-ジメチルモルホリンである。

【0324】

反応に使用する求核剤の量は、化合物(Ix)1molに対し、通常、0.5~20molであり、好適には、1~5molである。

【0325】

反応温度は、主に原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常-90~200であり、好適には、0~100である。

10

【0326】

反応時間は、主に反応温度、原料化合物、反応試薬及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常5分間~48時間であり、好適には、15分間~12時間である。

【0327】

なお、上記各反応工程終了後、それに続く工程の前に、各工程の目的化合物のR¹~R⁷中の官能基は、R¹~R⁷の定義の範囲内であれば、常法に従って官能基変換することができる。

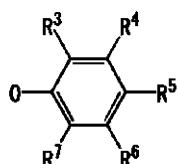
【0328】

また、工程A-1、B-2、D-1及びE-2において、R¹及びR²の少なくともいずれか1つが塩素原子の場合、反応条件によっては、当該工程において、R¹又はR²の塩素原子が基

20

【0329】

【化31】



【0330】

30

によって置換されることがあり、更に、工程A-3、B-4、C-3及びJ-5において、R¹及びR²の少なくともいずれか1つが塩素原子の場合、反応条件によっては、当該工程において、R¹又はR²の塩素原子が基OYによって置換されることがあり、更にまた、工程P-3において、ピリダジン環6位の臭素原子が、又は、R²が塩素原子の場合は、R²の塩素原子が、基OYによって置換されることがある。

【0331】

工程A及びBの出発化合物(II)は、市販のものを用いるか、又は、例えば、工業化学雑誌、1971年、74巻、7号、1490-1491頁；テトラヘドロン(Tetrahedron)、1999年、5巻、52号、15067~15070頁；ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー(The Journal of Organic Chemistry)、1963年、28巻、218~221頁に記載の方法を用いて又はこれらに準じて製造できる。

40

【0332】

工程D及びEの出発化合物(X)は、例えば、ヘルベチカ キミカ アクタ(Helvetica Chimica Acta)、1956年、39巻、1755~1764頁；モナッヂェフテ ヒュアー ケミー(Monatshefte fur Chemie)、1968年、99巻、15-81頁(本明細書において、Monatshefte fur Chemie中の文字uはu-ウムラウトを表す。)；ドイツ特許1,912,472、1970年11月12日(1969年4月12日出願)(Ger.Offen.1,912,472, 12 Nov 1970, Appl.12 Mar 1969)に記載の方法を用いて又はこれらに準じて製造できる。

【0333】

工程A、B、D及びEで用いられるフェノール化合物(III)は、市販のものを用い

50

るか、又は、公知の方法を用いて若しくは公知の方法に準じて製造できる。

【0334】

2-シクロプロピルフェノール(2-cyclopropylphenol)は、例えば、バイオオーガニック アンド メディシナル ケミストリー(Bioorganic & Medicinal Chemistry)、1997年、5巻、10号、1959-1968頁に記載の方法で製造できる。

【0335】

2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)フェノール(2-(2,2-dichlorocyclopropyl)phenol)は、例えば、ヘテロサイクルズ(Heterocycles)、1998年、48巻、7号、1373-1394頁に記載の方法で製造できる2-(メトキシメトキシ)ベンズアルデヒド(2-(methoxymethoxy)benzaldehyde)より、ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー(The Journal of Organic Chemistry)、1963年、28巻、1128頁若しくはシンセティック コミュニケーションズ(Synthetic Communications)、1985年、15巻、10号、855-864頁に記載の方法(カルボニル基のオレフィンへの変換、Wittig反応)、及び、シンセティック コミュニケーションズ(Synthetic Communications)、1999年、29巻、23号、4101-4112頁に記載の方法(オレフィンのジクロロシクロプロパンへの変換)、及び、テトラヘドロン(Tetrahedron)、1998年、54巻、15861-15869頁に記載の方法(フェニルメトキシメチルエーテルのフェノールへの変換、脱メトキシメチル化反応)に準じて製造できる。
10

【0336】

4-インダノール(4-indanol)は、例えば、市販の4-ヒドロキシ-1-インданон(4-hydroxy-1-indanone)よりオーガニック リアクションズ(Organic Reactions)、1941年、1巻、155頁に記載の方法(Clemmensen還元)に準じて製造できる。

【0337】

1-ベンゾフラン-7-オール(1-benzofuran-7-ol)は、例えば、市販の7-メトキシ-1-ベンゾフラン(7-methoxy-1-benzofuran)より、バイオサイエンス バイオテクノロジー アンド バイオケミストリー(Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry)、1993年、57巻、9号、1572-1574頁若しくは特開平11-322755に記載の方法(フェニルメチルエーテルのフェノールへの変換、脱メチル化反応)に準じて製造できる。

【0338】

2-フルオロ-6-イソプロピルフェノール(2-fluoro-6-isopropylphenol)は、例えば、市販の2-イソプロピル-6-ニトロフェノールより、オーガニック シンセシス(Organic Synthesis)、コレクティブ ボリューム(Collective Volume)第4巻、836-838頁に記載の方法(フェノールのフェニルメチルエーテルへの変換、メチル化反応)、リービッヒ アンナーレン デア ケミー(Liebigs Annalen der Chemie)、1975年、608巻、128頁に記載の方法(ニトロ基のアミノ基への還元反応)、シンセシス(Synthesis)、1989年、905頁に記載の方法(アミノ基のフッ素原子への変換反応)、及び、バイオサイエンス バイオテクノロジー アンド バイオケミストリー(Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry)、1993年、57巻、9号、1572-1574頁若しくは特開平11-322755号公報に記載の方法(フェニルメチルエーテルのフェノールへの変換、脱メチル化反応)に準じて製造できる。
30

【0339】

2-クロロ-6-シクロプロピルフェノール(2-chloro-6-cyclopropylphenol)は、例えば、市販の2-クロロフェノール(2-chlorophenol)より、テトラヘドロン レターズ(Tetrahedron Letters)、1998年、39巻、2947頁記載の方法(フェノールのプロモ化反応)、及び、ヘルベチカ キミカ アクタ(Helvetica Chimica Acta)、1992年、75巻、457頁に記載の方法(フェノールのフェニルメトキシメチルエーテルへの変換、メトキシメチル化反応)、及び、テトラヘドロン レターズ(Tetrahedron Letters)、2000年、41巻、4251-4255頁記載の方法(シクロプロピル基の構築、鈴木-宮浦カップリング反応)、及び、テトラヘドロン(Tetrahedron)、1998年、54巻、15861-15869頁に記載の方法(フェニルメトキシメチルエーテルのフェノールへの変換、脱メトキシメチル化反応)に準じて製造できる。
40

【0340】

50

2-ブロモ-6-メチルフェノール (2-bromo-6-methylphenol) は、例えば、テトラヘドロン レターズ(Tetrahedron Letters)、1998年、39巻、2947頁記載の方法で製造できる。

【0341】

2-シクロプロピル-6-メチルフェノール (2-cyclopropyl-6-methylphenol) は、例えば、市販の2-ヒドロキシ-3-メチルベンズアルデヒド (2-hydroxy-3-methylbenzaldehyde) より、オーガニック シンセシス(Organic Synthesis)、コレクティブ ボリューム(Collective Volume)、第4巻、836-838頁に記載の方法 (フェノールのフェニルメチルエーテルへの変換、メチル化反応)、及び、ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー(The Journal of Organic Chemistry)、1963年、28巻、1128頁若しくはシンセティック コミュニケーションズ(Synthetic Communications)、1985年、15巻、10号、855-864頁に記載の方法 (カルボニル基のオレフィンへの変換、Wittig反応)、及び、オーガニック リアクションズ(Organic Reactions)、1973年、20巻、1-131頁若しくはジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサエティ(Journal of the American Chemical Society)、1975年、97巻、3428頁若しくはテトラヘドロン レターズ(Tetrahedron Letters)、1998年、39巻、8621-8624頁記載の方法 (シクロプロピル基の構築、Simmons-Smith反応)、及び、バイオサイエンス バイオテクノロジー アンド バイオケミストリー(Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry)、1993年、57巻、9号、1572-1574頁若しくは特開平11-322755に記載の方法 (フェニルメチルエーテルのフェノールへの変換、脱メチル化反応) に準じて製造できる。

【0342】

2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-6-メチルフェノール (2-(2,2-dichlorocyclopropyl)-6-methylphenol) は、例えば、市販の2-ヒドロキシ-3-メチルベンズアルデヒド (2-hydroxy-3-methylbenzaldehyde) より、オーガニック シンセシス(Organic Synthesis)、コレクティブ ボリューム(Collective Volume)、第4巻、836-838頁に記載の方法 (フェノールのフェニルメチルエーテルへの変換、メチル化反応)、及び、ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー(The Journal of Organic Chemistry)、1963年、28巻、1128頁若しくはシンセティック コミュニケーションズ(Synthetic Communications)、1985年、15巻、10号、855-864頁に記載の方法 (カルボニル基のオレフィンへの変換、Wittig反応)、及び、シンセティック コミュニケーションズ(Synthetic Communications)、1999年、29巻、23号、4101 - 4112頁に記載の方法 (オレフィンのジクロロシクロプロパンへの変換)、及び、オーガニック シンセシス(Organic Synthesis)、コレクティブ ボリューム(Collective Volume)、第5巻、412-414頁に記載の方法 (フェニルメチルエーテルのフェノールへの変換、脱メチル化反応) に準じて製造できる。

【0343】

2-シクロプロピル-3,5-ジメチルフェノール (2-cyclopropyl-3,5-dimethylphenol) は、例えば、市販の3,5-ジメチルフェノール (3,5-dimethylphenol) より、テトラヘドロン レターズ (Tetrahedron Letters)、1998年、39巻、2947頁に記載の方法(フェノールのブロモ化反応)、及び、オーガニック シンセシス(Organic Synthesis)、コレクティブ ボリューム(Collective Volume)第4巻、836-838頁に記載の方法 (フェノールのフェニルメチルエーテルへの変換、メチル化反応)、及び、テトラヘドロン レターズ(Tetrahedron Letters)、1979年、20巻、4159-4162頁記載の方法若しくはテトラヘドロン(Tetrahedron)、1997年、53巻、43号、14599-14614頁に記載の方法若しくはブレティン オブ ザ ケミカル ソサエティ オブ ジャパン(Bulletin of the Chemical Society of Japan)、1971年、44巻、2237-2248頁に記載の方法 (芳香族臭化物の芳香族アルデヒドへの変換反応)、及び、ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー(The Journal of Organic Chemistry)、1963年、28巻、1128頁若しくはシンセティック コミュニケーションズ(Synthetic Communications)、1985年、15巻、10号、855-864頁に記載の方法 (カルボニル基のオレフィンへの変換、Wittig反応)、及び、オーガニック リアクションズ(Organic Reactions)、1973年、20巻、1-131頁若しくはジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサエティ(Journal of the American Chemical Society)、1975年、97巻、34

10

20

30

40

50

28頁若しくはテトラヘドロン レターズ(Tetrahedron Letters)、1998年、39巻、8621-8624頁記載の方法(シクロプロピル基の構築、Simmons-Smith反応)、及び、バイオサイエンス バイオテクノロジー アンド バイオケミストリー(Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry)、1993年、57巻、9号、1572-1574頁若しくは特開平11-322755に記載の方法(フェニルメチルエーテルのフェノールへの変換、脱メチル化反応)に準じて製造できる。

【0344】

5-メチル-4-インダノール(5-methyl-4-indanol)は、例えば、市販の4-ヒドロキシ-1-インダノン(4-hydroxy-1-indanone)より、ジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサエティ(Journal of the American Chemical Society)、1946年、68巻、2487頁に記載の方法(カルボニル基の還元、Wolff-Kishner還元)、及び、テトラヘドロン レターズ(Tetrahedron Letters)、1998年、39巻、2947頁記載の方法(フェノールのプロモ化反応)、及び、ヘルベチカ キミカ アクタ(Helvetica Chimica Acta)、1992年、75巻、457頁に記載の方法(フェノールのフェニルメトキシメチルエーテルへの変換、メトキシメチル化反応)、及び、ヘルベチカ キミカ アクタ(Helvetica Chimica Acta)、1990年、73巻、417-425頁に記載の方法(プロモ基のメチル基への変換反応)、及び、テトラヘドロン(Tetrahedron)、1998年、54巻、15861-15869頁に記載の方法(フェニルメトキシメチルエーテルのフェノールへの変換、脱メトキシメチル化反応)に準じて製造できる。

10

【0345】

2,3,5,6-テトラメチルフェノール(2,3,5,6-tetramethylphenol)は、例えば、市販の2,3,5-トリメチルフェノール(2,3,5-trimethylphenol)より、テトラヘドロン レターズ(Tetrahedron Letters)、1989年、30巻、5215頁記載の方法で製造できる。

20

【0346】

上記各反応工程終了後、各工程の目的化合物は常法に従って反応混合物から採取することができる。例えば、反応混合物を適宜中和し、又、不溶物が存在する場合には濾過により除去した後、水と混和しない有機溶媒を加え、水洗後、溶剤を留去することによって得られる。得られた目的化合物は必要ならば、常法、例えば、再結晶、再沈殿又はクロマトグラフィー等によって更に精製できる。

【0347】

本発明化合物(Ⅰ)は、塩にすることができる。それら塩は、農園芸用の除草剤として使用できる限り、本発明に包含される。

30

【0348】

本発明化合物(Ⅰ)の塩は、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩；マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属塩；アルミニウム塩；鉄、銅などの遷移金属塩；アンモニウム、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、ピリジニウムなどのアミン塩；塩酸塩、硫酸塩、リン酸塩などの無機鉱酸塩；又は、蟻酸塩、酢酸塩、トルエンスルホン酸塩、亜硫酸塩などの有機酸塩であり得る。

【0349】

ピリダジン誘導体が、塩の酸成分となる場合、塩は、例えば、ピリダジン誘導体と塩基を、溶媒の存在下又は非存在下に混合し、溶媒を留去することにより製造することができる。

40

【0350】

使用される塩基は、通常、pH 8以上を示す塩基であれば特に限定はなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムのようなアルカリ金属炭酸塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシドのような金属アルコキシド；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウムのような有機酸のアルカリ金属塩；水素化ナトリウム、水素化カリウムのようなアルカリ金属水素化物；ナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属；トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンの

50

ような脂肪族三級アミン類；1，4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABC
O)、1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン(DBU)のような脂肪族環状三級アミン類；ピリジン、コリジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンのようなピリジン類；リチウムアミド、ナトリウムアミドなどの金属アミド類；又は、ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムビス(トリメチルシリル)アミドのような有機金属塩基類であり得る。

【0351】

使用される溶媒としては、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、水；メタノール、エタノール、t-ブタノールのようなアルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；アセトニトリルのようなニトリル類；酢酸エチルのようなエステル類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類等；又は、これらの混合溶剤であり得る。

【0352】

ピリダジン誘導体が、塩の塩基成分となる場合、塩は、例えば、ピリダジン誘導体と酸を、溶媒の存在下若しくは非存在下に混合し、溶媒を留去することにより製造することができる。

【0353】

使用される酸は、通常、pH 6以下を示す酸であれば特に限定はなく、例えば、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機鉱酸；又は、蟻酸、酢酸、トルエンスルホン酸、蔥酸、安息香酸等の有機酸であり得る。

【0354】

使用される溶媒としては、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、水；メタノール、エタノール、t-ブタノールのようなアルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；アセトニトリルのようなニトリル類；酢酸エチルのようなエステル類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類等；又は、これらの混合溶剤であり得る。

【0355】

本発明組成物は、水田において問題となる種々の雑草、例えば、タイヌビエのようなイネ科雑草、アゼナ、アゼトウガラシ、キカシグサ、ミゾハコベ、アブノメ、ヒメミソハギ、コナギのような広葉雑草；タマガヤツリ、ホタルイ、マツバイ、ミズガヤツリ、シズイのようなカヤツリグサ科雑草；及び、ウリカワ、オモダカ、ヘラオモダカのようなオモダカ科雑草に対して除草活性を示し、かつ、イネに対しては問題となる薬害を示さない。

【0356】

本発明組成物は、水田のみならず、畑地、果樹園、桑園及び非農耕地においても使用することができる。

【0357】

本発明の相乗効果は広い範囲の混合比で認められ、化合物(I)1質量部に対して、化合物(F)、化合物(B)、化合物(C)を、通常、0.01～100質量部の割合で混合して、有用な除草剤を作成することができ、混合比は、好適には、0.05～50質量部であり、より好適には、0.1～10質量部である。又、化合物(I)1質量部に対して、化合物(O)、化合物(E)を、通常、0.001～10質量部の割合で混合して、有用な除草剤を作成することができ、混合比は、好適には、0.005～5質量部であり、より好適には、0.01～1質量部である。このようにして完成された本発明除草剤は、雑

10

20

30

40

50

草の発芽前及び発芽後に土壤処理又は茎葉処理することにより高い除草効果が得られる。

【0358】

本発明において、3-フェノキシ-4-ピリダジノール誘導体及び化合物(F)、化合物(O)、化合物(B)、化合物(C)、化合物(E)を混合して1つの製剤として散布してもよく、両有効成分を混合しないで、同時に散布してもよく、一方の有効成分を先に散布し他方の有効成分を後で散布してもよい。また、散布の順番は任意である。

【0359】

本発明組成物は、原体そのものを散布してもよいし、担体及び必要に応じて他の補助剤と混合して、除草剤として通常用いられる製剤形態、たとえば粉剤、粗粉剤、微粒剤、粒剤、水和剤、乳剤、水性懸濁剤、顆粒水和剤、油懸濁剤、水田投げ込み剤等に調製されて使用される。ここでいう担体とは、有効成分化合物の植物への到達性を助け又は有効成分の貯蔵、輸送若しくは取り扱いを容易にするために除草剤中に混合される、合成又は天然の無機又は有機物質を意味する。

10

【0360】

適当な固体担体は、例えば、カオリナイト群、モンモリロナイト群、アタパルジャイト群等で代表されるクレー類；タルク、雲母、葉口ウ石、軽石、バーミキュライト、石膏、ドロマイド、けいそう土、マグネシウム石灰、燐石灰、ゼオライト、無水ケイ酸、合成ケイ酸カルシウム、カオリン、ペントナイト、炭酸カルシウム等の無機物質；大豆粉、タバコ粉、クルミ粉、小麦粉、木粉、澱粉、結晶セルロース等の植物性有機物質；クマロン樹脂、石油樹脂、アルキド樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアルキレンジリコール、ケトン樹脂、エステルガム、コーパルガム、ダンマルガム等の合成若しくは天然の高分子化合物；カルナバロウ、パラフィンロウ、蜜ロウ等のワックス類；又は、尿素であり得る。

20

【0361】

適当な液体担体は、例えば、ケロシン、鉱油、スピンドル油、ホワイトオイル等のパラフィン系若しくはナフテン系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、モノクロロベンゼン、クロロトルエン等の塩素化炭化水素；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン、アセトフェノン、イソホロン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸アミル、エチレンジリコールアセテート、ジエチレンジリコールアセテート、マレイン酸ジブチル、コハク酸ジエチル等のエステル類；メタノール、ヘキサン、エチレンジリコール、ジエチレンジリコール、シクロヘキサン、ベンジルアルコール等のアルコール類；エチレンジリコールエチルエーテル、エチレンジリコールフェニルエーテル、ジエチレンジリコールエチルエーテル、ジエチレンジリコールブチルエーテル等のエーテルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒；又は、水であり得る。

30

【0362】

乳化、分散、湿潤、拡展、結合、崩壊性調節、有効成分安定化、流動性改良、防錆、植物への吸収促進等の目的で使用される界面活性剤は、イオン性でも非イオン性でもよい。

40

【0363】

適当な非イオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸の蔗糖エステル、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級脂肪族アルコールの酸化エチレン重合付加物、イソオクチルフェノール、ノニルフェノール等のアルキルフェノールの酸化エチレン重合付加物、ブチルナフトール、オクチルナフトール等のアルキルナフトールの酸化エチレン重合付加物、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸の酸化エチレン重合付加物、ステアリル磷酸ジラウリル磷酸等のモノ若しくはジアルキル磷酸の酸化エチレン重合付加物、ドデシルアミン、ステアリン酸アミド等の高級脂肪族アミンの酸化エチレン重合付加物、ソルビタン等の多価アルコールの高級脂肪酸エステル及びその酸化エチレン重合付加物並びに酸化エチレンと酸化プロピレンの共重合体等を挙げることができる。

50

【0364】

適当な陰イオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイルアルコール硫酸エステルアミン塩等のアルキル硫酸エステル塩、スルホコハク酸ジオクチルエステルナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム等の脂肪酸塩類、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、メチレンビスナフタレンスルホン酸ナトリウム、リグニンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリールスルホン酸塩等を挙げることができる。

【0365】

適当な陽イオン性界面活性剤としては、例えば、高級脂肪族アミン、第4級アンモニウム塩類、アルキルピリジニウム塩類等を挙げることができる。

10

【0366】

さらに、本発明の除草剤には、製剤の性状を改善し生物効果を高める目的で、他の成分として、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、アルブミン、ニカワ、アルギン酸ソーダ、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等の高分子化合物、ポリリン酸ナトリウム、ベントナイト等のチキソトロピー剤及びその他の補助剤を含有することもできる。

【0367】

粉剤や粗粉剤は、例えば、有効成分を通常0.1～25質量部含有し、残部は固体担体である。

20

【0368】

水和剤や顆粒水和剤は、例えば、有効成分を通常1～90質量部含有し、残部は固体担体及び分散湿潤剤であって、必要に応じて保護コロイド剤、チキソトロピー剤及び消泡剤が加えられる。これらの製剤は、水に投入して搅拌すると水中に懸濁分散する。

【0369】

粒剤や微粒剤は、例えば、有効成分を通常0.1～35質量部含有し、残部は大部分が固体担体である。有効成分化合物は固体担体と均一に混合されているか、又は、固体担体の表面に均一に固着若しくは吸着されており、粒の径は、通常0.2～1.5mmである。

【0370】

乳剤は、例えば、有効成分化合物を通常1～70質量部含有しており、これに5～20質量部の乳化剤が含まれ、残部は液体担体であり、必要に応じて防錆剤等のその他の補助剤が加えられる。

30

【0371】

水性懸濁剤や油懸濁剤は、水又は高沸点の有機溶剤中に、有効成分を適当な界面活性剤を用いて懸濁又は乳化分散させたもので、必要に応じて増粘剤等を添加して経時安定性を保つようにする。

【0372】

水田投げ込み剤は有効成分を、適当な剤型、例えば、粉剤、粒剤、錠剤、乳剤、塊錠剤等に製剤し、必要があれば、これらを水溶性のフィルム又は容器に分包したもので、使用に際してはこれらをそのまま水田中に数個～数百個ばらまき使用する。

40

【0373】

このようにして種々の剤型に調製された本発明の組成物を、例えば、水田において雑草の発芽前又は発芽後に土壤処理するときは、10aあたり有効成分として1g～1000g、好ましくは10g～300gを処理することにより、有効に雑草を駆除することができる。

【0374】

本発明組成物の処理方法としては、通常製剤化して、雑草の発芽前又は出芽後約1ヶ月以内に土壤処理、茎葉処理又は湛水処理することができる。土壤処理には、土壤表面処理、土壤混和処理等があり、茎葉処理には、植物体の上方からの処理のほか、作物に付着しないように雑草に限って処理する極部処理等があり、湛水処理には、粒剤やフロアブル剤の散布や水面への灌注処理等がある。

50

【0375】

本発明の除草剤に対して、殺草スペクトラムを広げるために他の除草剤を配合することができる。特にピラゾレート、ピラゾキシフェン、ベンゾフェナップ、ベンゾビシクロン等は有効である。

【0376】

本発明の除草剤は、例えば、植物成長調節剤、殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤又は肥料等と混合して使用することができる。

【0377】

以下に本発明の実施例、製剤例及び試験例を示し具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。なお、下記製剤例において、「%」とあるのは、質量%を示す。

10

【実施例】

【0378】

(実施例1)

6-クロロ-3-(2-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号2)

(1) 3-クロロ-6-(2-メチルフェノキシ)ピリダジン(工程A-1)

3,6-ジクロロピリダジン278.7g(1.87モル)、2-メチルフェノール202.3g(1.87モル)及び炭酸カリウム259g(1.87モル)の混合物を160℃で6時間加熱攪拌した。反応混合物を70℃まで冷却し酢酸エチル2Lを加えた。この混合物を1mol/L水酸化ナトリウム水溶液(4×500mL)、水(4×500mL)及び飽和食塩水(50mL)で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残留物にイソプロピルエーテルを加えて結晶化させた。濾過により結晶を集め、3-クロロ-6-(2-メチルフェノキシ)ピリダジンを234.2g(1.06モル、収率56.7%)を得た。

20

(2) 4,6-ジクロロ-3-(2-メチルフェノキシ)ピリダジン(工程A-2)

(1)により得られた3-クロロ-6-(2-メチルフェノキシ)ピリダジン(234.2g、1.06モル)をオキシ塩化リン(1.85L)に溶解させ、この溶液に塩素ガス76.7g(1.08モル)を4時間かけて吹き込んだ。反応混合物に窒素ガスを吹き込み過剰の塩素ガスを除いた後、オキシ塩化リンを留去した。残留物を酢酸エチル(1.5L)に溶かし、水(4×500mL)及び飽和食塩水(200mL)で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた残留物をヘキサン500mLで洗浄して粗生成物193.1gを得た。この粗生成物をヘキサン-酢酸エチル(400mL-240mL)の混合溶媒から再結晶し、4,6-ジクロロ-3-(2-メチルフェノキシ)ピリダジンを114.4g(0.448モル、収率42.3%)を得た。

30

(3) 6-クロロ-3-(2-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号2、工程A-3)

(2)により得られた4,6-ジクロロ-3-(2-メチルフェノキシ)ピリダジン100.0g(0.392モル)を1,4-ジオキサン(1L)に溶解させ、この溶液に水酸化ナトリウム(純度96%、19.6g、0.470モル)の水溶液(水400mL)及びテトラブチルアンモニウムクロライド1.09g(4.78ミリモル)を加えて4時間加熱還流した。反応混合物を減圧下濃縮し、全量約100mLとした。この残留物に水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリウム13.1gを水1.4Lに溶解したもの)及び酢酸エチル500mLを加えた。水層を酢酸エチル(3×200mL)で洗浄し、氷冷下濃塩酸を加えてpH5に調整した。析出した固体を吸引濾過で集め水1Lで洗浄し、風乾した。得られた固体をアセトニトリルから再結晶し、6-クロロ-3-(2-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号2)を34.4g(0.145モル、収率37.0%)を得た。また、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(YMC GEL、SIL60、350/250mesh、ヘキサン-酢酸エチル、グラディエント)により精製し、6-クロロ-3,4-ビス(2-メチルフェノキシ)ピリダジンを13.5g(0.0414モル、収率10.5%)を得た。

40

¹H-NMR (200MHz, DMSO-d₆) ppm: 7.35-7.08 (4H, m), 6.84 (1H, br. s), 2.11(3H, s)

。

融点(℃) : 211-213。

50

【0379】

(実施例2)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号4)

(1) 6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)ピリダジン 1-オキサイド及び3-クロロ-6-(2-シクロプロピルフェノキシ)ピリダジン 1-オキサイドの混合物(工程B-2)

2-シクロプロピルフェノール25.3g(189ミリモル)、1,4-ジオキサン(120mL)及びジメチルスルホキシド(120mL)を混合し、この混合物に氷冷下、カリウムtert-ブトキシド23.2g(207ミリモル)を加え、10分間攪拌した。この混合物に、公知化合物である3,6-ジクロロピリダジン 1-オキサイド32.0g(194ミリモル)を加え、室温で5日間放置した。反応混合物を氷冷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせ、水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル、グラディエント)で精製し、6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)ピリダジン 1-オキサイド及び3-クロロ-6-(2-シクロプロピルフェノキシ)ピリダジン 1-オキサイドの混合物を43.3g(165ミリモル、収率87.3%)得た。

(2) 4,6-ジクロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)ピリダジン(工程B-3)

(1)により得られた6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)ピリダジン 1-オキサイド及び3-クロロ-6-(2-シクロプロピルフェノキシ)ピリダジン 1-オキサイドの混合物43.3g(165ミリモル)、クロロホルム(30mL)及びオキシ塩化リン18.0mL(194ミリモル)を混合し、この混合物を60℃に加熱し、溶解した。これを室温で一晩攪拌し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル、グラディエント)で精製し、4,6-ジクロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)ピリダジンを32.5g(116ミリモル、収率70.3%)得た。

(3) 6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号4、工程B-4)

(2)により得られた4,6-ジクロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)ピリダジン32.5g(116ミリモル)をジメチルスルホキシド(500mL)に溶かし、10%(W/V)水酸化ナトリウム水溶液84mL(210ミリモル)を加えて、室温で一晩攪拌した。反応混合物を氷冷1mol/L水酸化ナトリウム水溶液に注ぎ、エーテルで洗浄した。水層を塩酸で酸性とし、析出した固体を濾過により集め、水洗した。得られた個体にアセトニトリルを加え加熱した。一晩放冷し、結晶を濾過により集めた(14.04g)。濾液を濃縮し、残留物をエタノールから再結晶し、結晶2.64gを得た。これら結晶を合わせ、6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号4)を16.7g(63.5ミリモル、収率54.7%)得た。¹H-NMR(200MHz, DMSO-d₆) ppm: 7.28-6.97(4H, m), 6.82(1H, s), 1.89-1.77(1H, m), 0.87-0.73(2H, m), 0.73-0.58(2H, m)。

融点(℃): 229-231。

【0380】

(実施例3)

6-クロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)フェノキシ]-4-ピリダジノール(化合物番号5)

(1) 2-(メトキシメトキシ)ベンズアルデヒド

市販のサリチルアルデヒド5.01g(41.1ミリモル)をN,N-ジメチルホルムアミド(20mL)に溶かし、この溶液に、氷冷下、60%水素化ナトリウム1.80g(45.0ミリモル)を加え、そのまま氷冷下で10分間攪拌した後、クロロ(メトキシ)メタン3.43mL(45.2ミリモル)をゆっくり滴下し、氷冷下で1時間攪拌した。反応混合物を水中に注入し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ワコーゲルC-100、ヘキサン-酢酸エチル、グラジュエント)により精製し、2-(メトキシメトキシ)ベンズアルデヒドを6.54g(39.4ミリモル、収率95.9%)得た。

10

20

30

40

50

(2) 1-(メトキシメトキシ)-2-ビニルベンゼン

窒素雰囲気下、ヘキサンで洗浄した60%水素化ナトリウム877 mg(21.9ミリモル)を乾燥ジメチルスルホキシド(10mL)に懸濁させ、この懸濁液を85 で30分間加熱攪拌した後、室温まで戻し更に氷冷下、メチル(トリフェニル)ホスホニウムプロミド 7.83g(21.9ミリモル)の乾燥ジメチルスルホキシド(20mL)溶液をゆっくり滴下した。室温で15分間攪拌後、(1)により得られた2-(メトキシメトキシ)ベンズアルデヒド3.02g (18.2ミリモル)の乾燥ジメチルスルホキシド(9mL)溶液を滴下し、室温で15分間攪拌した。反応混合物を、水中に注入し、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を、水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ワコーベルC-100、ヘキサン-酢酸エチル、グラジュエント)により精製し、1-(メトキシメトキシ)-2-ビニルベンゼンを2.54g(15.5ミリモル、収率85.2%)得た。

(3) 1-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-2-(メトキシメトキシ)ベンゼン

(2)により得られた1-(メトキシメトキシ)-2-ビニルベンゼン305mg (1.86ミリモル)をクロロホルム (12mL)に溶かし、この溶液に50%水酸化ナトリウム水溶液5mL (63ミリモル)を滴下し、続いてベンジル(トリエチル)アンモニウムクロライド54.1mg (0.237ミリモル)を加えて室温で一晩攪拌した。反応混合物を水中に注入し、クロロホルムで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた残留物を分取薄層クロマトグラフィー(MERCK社製、1.05744、3枚使用、酢酸エチル:ヘキサン=1:2にて展開)により精製し、1-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-2-(メトキシメトキシ)ベンゼンを387mg (1.57ミリモル、収率84.4%)得た。

(4) 2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)フェノール

(3)により得られた1-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-2-(メトキシメトキシ)ベンゼン203mg (0.822ミリモル)をメタノール (5mL)に溶かし、この溶液に、濃塩酸0.1mLを加え、60 で2時間攪拌した。原料の消失を薄層クロマトグラフィーで確認後、反応混合物を水中に注入し、酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせ、水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)フェノールの粗生成物を194mg得た。

(5) 6-クロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)フェノキシ]ピリダジン 1-オキサイド (工程 B - 2)

(4)により得られた2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)フェノールの粗生成物194mg、1,4-ジオキサン (3mL) 及びジメチルスルホキシド (3mL) を混合し、この混合物に氷冷下、カリウム *tert*-ブトキシド118mg (1.05ミリモル) を加え、10分間攪拌した。そこに3,6-ジクロロピリダジン 1-オキサイド157mg (0.952ミリモル) を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を氷冷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせ、水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残留物を分取薄層クロマトグラフィー(MERCK社製、1.05744、3枚使用、酢酸エチル:ヘキサン=1:2にて展開)で精製し、6-クロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)フェノキシ]ピリダジン 1-オキサイドの粗生成物を268mg得た。

(6) 4,6-ジクロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)フェノキシ]ピリダジン (工程 B - 3)

(5)により得られた6-クロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)フェノキシ]ピリダジン 1-オキサイドの粗生成物268mg 及びオキシ塩化リン3mLを混合し、この混合物を室温で一晩攪拌した。反応混合物に水及びジクロロメタンを加え、30分間攪拌した。この混合物を分液し、有機層を水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残留物を分取薄層クロマトグラフィー(MERCK社製、1.05744、3枚使用、酢酸エチル:ヘキサン=1:2にて展開)で精製し、4,6-ジクロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)フェノキシ]ピリダジンを162mg (0.463ミリモル、1-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-2-(メトキシメトキシ)ベンゼンより3工程の収率、56.3%) 得た。

(7) 6-クロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)フェノキシ]-4-ピリダジノール (

10

20

30

40

50

化合物番号5、工程 B - 4)

(6)により得られた4,6-ジクロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)フェノキシ]ピリダジン162mg (0.463ミリモル)、1,4-ジオキサン (3mL) 及びジメチルスルホキシド (3mL) を混合し、この混合物に、2mol/L水酸化ナトリウム水溶液1.15mL (2.30ミリモル) を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を水中に注入し、希塩酸で酸性とした。この混合物をジクロロメタンで抽出した。有機層を合わせ、水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残留物を分取薄層クロマトグラフィー (MERCK社製、1.05744、3枚使用、酢酸エチルにて展開) で精製し、6-クロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)フェノキシ]-4-ピリダジノール (化合物番号5) を50.0mg (0.151ミリモル、収率32.6%) 得た。

¹H-NMR (200MHz, CD₃OD) ppm : 7.55-7.15 (4H, m), 6.69 (1H, s), 2.90 (1H, dd, J=10.6, 8.8Hz), 2.07-1.89 (2H, m)。

融点 () : 158-163。

【 0 3 8 1 】

(実施例 4)

6-クロロ-3-(2-メトキシ-5-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール (化合物番号9)
(1) 6-クロロ-3-(2-メトキシ-5-メチルフェノキシ)ピリダジン 1-オキサイド (工程 B - 2)

市販の2-メトキシ-5-メチルフェノール167.5mg (1.21ミリモル)を1,4-ジオキサン (3mL) 及びジメチルスルホキシド (3mL) 混合溶媒に溶かし、この溶液に、カリウムtert-ブトキシド142.8mg (1.27ミリモル)を加え、次いで、3,6-ジクロロピリダジン 1-オキサイド202.9mg (1.23ミリモル)を加えて、室温で一夜攪拌した。反応混合物を水中に注入し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた残留物を分取薄層クロマトグラフィー (MERCK社製、1.05744、3枚使用、酢酸エチル:ヘキサン=2:1にて展開) により精製し、6-クロロ-3-(2-メトキシ-5-メチルフェノキシ)ピリダジン 1-オキサイドを226.5mg (0.849ミリモル、収率70.2%) 得た。

(2) 4,6-ジクロロ-3-(2-メトキシ-5-メチルフェノキシ)ピリダジン (工程 B - 3)

(1)により得られた6-クロロ-3-(2-メトキシ-5-メチルフェノキシ)ピリダジン 1-オキサイド226.5mg (0.849ミリモル)をオキシ塩化リン (1mL) に溶かし、この溶液を室温で一夜攪拌した。反応液に、水及び塩化メチレンを加え30分間攪拌後、塩化メチレンで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた残留物を分取薄層クロマトグラフィー (MERCK社製、1.05744、3枚使用、酢酸エチル:ヘキサン=2:1にて展開) により精製し、4,6-ジクロロ-3-(2-メトキシ-5-メチルフェノキシ)ピリダジンを205.3mg (0.720ミリモル、収率84.8%) 得た。

(3) 6-クロロ-3-(2-メトキシ-5-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール (化合物番号9、工程 B - 4)

(2)により得られた4,6-ジクロロ-3-(2-メトキシ-5-メチルフェノキシ)ピリダジン205.3mg (0.720ミリモル)を1,4-ジオキサン (5mL) 及びジメチルスルホキシド (5mL) 混合溶媒に溶かし、この溶液に、2mol/L水酸化ナトリウム水溶液1.8mL (3.6ミリモル)を加え、室温で一夜攪拌した。反応液に水を加え、希塩酸を加えてpH2に調整した後、酢酸エチルで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた残留物を分取薄層クロマトグラフィー (MERCK社製、1.05744、3枚使用、酢酸エチルにて展開) により精製し、6-クロロ-3-(2-メトキシ-5-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール (化合物番号9) を148.1mg (0.555ミリモル、収率77.1%) 得た。

¹H-NMR (200MHz, CD₃OD) ppm : 7.04-6.91 (3H, m), 6.66 (1H, s), 3.70 (3H, s), 2.27 (3H, s)。

融点 () : 126-134。

【 0 3 8 2 】

(実施例 5)

10

20

30

40

50

6-クロロ-3-(2,6-ジメチルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号14)

(1) 6-クロロ-3-(2,6-ジメチルフェノキシ)ピリダジン 1-オキサイド(工程B-2)

2,6-ジメチルフェノール268mg(2.20ミリモル)、1,4-ジオキサン(3mL)及びジメチルスルホキシド(3mL)を混合し、この混合物に氷冷下、カリウム tert-ブトキシド270mg(2.41ミリモル)を加え、10分間攪拌した。そこに3,6-ジクロロピリダジン 1-オキサイド370mg(2.24ミリモル)を加え、室温で10時間攪拌後、2日間放置した。反応混合物を氷冷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせ、水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル、グラディエント)で精製し、6-クロロ-3-(2,6-ジメチルフェノキシ)ピリダジン 1-オキサイドを350mg(1.39ミリモル、収率63.1%)得た。

(2) 4,6-ジクロロ-3-(2,6-ジメチルフェノキシ)ピリダジン(工程B-3)

(1)により得られた6-クロロ-3-(2,6-ジメチルフェノキシ)ピリダジン 1-オキサイド330mg(1.31ミリモル)をジクロロメタン(0.6mL)及びオキシ塩化リン0.60mL(6.5ミリモル)と混合し、この混合物を1時間攪拌し、更に5日間放置した。反応混合物を氷冷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせ、水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル、グラディエント)で精製し、4,6-ジクロロ-3-(2,6-ジメチルフェノキシ)ピリダジンを322mg(1.20ミリモル、収率91.6%)得た。

(3) 6-クロロ-3-(2,6-ジメチルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号14、工程B-4)

(2)により得られた4,6-ジクロロ-3-(2,6-ジメチルフェノキシ)ピリダジンを300mg(1.12ミリモル)をジメチルスルホキシド(8mL)に溶かし、この溶液に10%(W/V)水酸化ナトリウム水溶液0.80mL(2.0ミリモル)を加えて、室温で一晩攪拌した。更に10%(W/V)水酸化ナトリウム水溶液0.80mL(2.0ミリモル)を追加し、原料の消失後、反応混合物を氷冷水に注いだ。塩酸で酸性とした後、酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせ、水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル、グラディエント)及び分取薄層クロマトグラフィー(Merck社製、1.05744、ジクロロメタン:メタノール=9:1にて展開)で精製し、6-クロロ-3-(2,6-ジメチルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号14)を128mg(0.510ミリモル、収率45.5%)得た。

¹H-NMR(200MHz, DMSO-d₆) ppm: 7.18-7.05(3H, m), 6.83(1H, s), 2.05(6H, s)。

融点(): 214-215。

【0383】

(実施例6)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号16)

(1) 6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)ピリダジン 1-オキサイド及び3-クロロ-6-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)ピリダジン 1-オキサイド(工程B-2)

2-シクロプロピル-6-メチルフェノール221mg(1.49ミリモル)を1,4-ジオキサン(2mL)及びジメチルスルホキシド(2mL)と混合し、この混合物に氷冷下、カリウム tert-ブトキシド184mg(1.64ミリモル)を加え、10分間攪拌した。そこに3,6-ジクロロピリダジン 1-オキサイド258mg(1.56ミリモル)を加え、室温で10時間攪拌後、3日間放置した。反応混合物を氷冷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせ、水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル、グラディエント)で精製し、6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)ピリダジン 1-オキサイド及び3-クロロ-6-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)ピリダジン 1-オキサイドの混合物を222mg(0.801ミリモル、収率53.8%)得た。

10

20

30

40

50

(2) 4,6-ジクロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)ピリダジン(工程B-3)

(1)により得られた6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)ピリダジン1-オキサイド及び3-クロロ-6-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)ピリダジン1-オキサイドの混合物210mg(0.758ミリモル)をクロロホルム(1mL)に溶かし、この溶液に、オキシ塩化リン0.106mL(1.14ミリモル)を加え、大部分のクロロホルムを窒素気流で留去した後、室温で2日間攪拌した。更にクロロホルム(2mL)及びオキシ塩化リン0.150mL(1.62ミリモル)を加え、大部分のクロロホルムを窒素気流で留去した後、3時間攪拌した。反応混合物を氷冷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせ、水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル、グラディエント)で精製し、4,6-ジクロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)ピリダジンを167mg(0.566ミリモル、収率74.7%)得た。

(3) 6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号16、工程B-4)

(2)により得られた4,6-ジクロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)ピリダジン150mg(0.508ミリモル)をジメチルスルホキシド(3mL)に溶かし、この溶液に10%(W/V)水酸化ナトリウム水溶液0.37mL(0.925ミリモル)を加えて、室温で4日間攪拌した。反応混合物を氷冷5%水酸化ナトリウム水溶液に注ぎ、エーテルで抽出した。水層を塩酸で酸性とし、エーテルで抽出した。有機層を乾燥し、濃縮した。残留物を分取薄層クロマトグラフィー(Merck社製、1.05744、ジクロロメタン:メタノール=20:1にて展開)で精製し、6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号16)を114mg(0.412ミリモル、収率81.1%)得た。

¹H-NMR(200MHz, DMSO-d₆) ppm: 7.13-7.03(2H, m), 6.84-6.79(2H, m), 2.06(3H, s), 1.83-1.68(1H, m), 0.82-0.72(2H, m), 0.64-0.51(2H, m)。

融点(): 201-202。

【0384】

(実施例7)

6-クロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-6-メチルフェノキシ]-4-ピリダジノール(化合物番号17)

(1) 1-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-2-メトキシ-3-メチルベンゼン2-メトキシ-1-メチル-3-ビニルベンゼン304mg(2.05ミリモル)をクロロホルム(12mL)に溶かし、この溶液に50%水酸化ナトリウム水溶液5mL(63ミリモル)を滴下し、続いてベンジル(トリエチル)アンモニウムクロライド59.9mg(0.263ミリモル)を加えて室温で一晩攪拌した。反応混合物を水中に注入し、クロロホルムで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた残留物を分取薄層クロマトグラフィー(MERCK社製、1.05744、3枚使用、ヘキサン:酢酸エチル=4:1にて展開)により精製し、1-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-2-メトキシ-3-メチルベンゼンを390mg(1.69ミリモル、収率82.4%)得た。

(2) 2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-6-メチルフェノール

(1)により得られた1-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-2-メトキシ-3-メチルベンゼン102mg(0.442ミリモル)をジクロロメタン(5mL)に溶かし、この溶液を氷冷し、攪拌下三臭化ホウ素0.045mL(0.47ミリモル)を滴下した。反応混合物を氷冷下、2時間攪拌した後、水中に注入し、ジクロロメタンで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた残留物を分取薄層クロマトグラフィー(MERCK社製、1.05744、2枚使用、ヘキサン:酢酸エチル=2:1にて展開)により精製し、2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-6-メチルフェノールを76.9mg(0.354ミリモル、収率80.1%)得た。

(3) 6-クロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-6-メチルフェノキシ]ピリダジン1-オキサイド(工程B-2)

10

20

30

40

50

(2)により得られた2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-6-メチルフェノール198mg(0.912ミリモル)を1,4-ジオキサン(3mL)及びジメチルスルホキシド(3mL)と混合し、この混合物に氷冷下、カリウムtert-ブトキシド113mg(1.01ミリモル)を加え、10分間攪拌した。そこに3,6-ジクロロピリダジン1-オキサイド151mg(0.915ミリモル)を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を氷冷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせ、水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残留物を分取薄層クロマトグラフィー(MERCK社製、1.05744、3枚使用、ヘキサン：酢酸エチル=2:1にて3回展開)で精製し、6-クロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-6-メチルフェノキシ]ピリダジン1-オキサイドの粗生成物を257mg得た。

(4) 4,6-ジクロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-6-メチルフェノキシ]ピリダジン(工程B-3) 10

(3)により得られた6-クロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-6-メチルフェノキシ]ピリダジン1-オキサイドの粗生成物257mgをオキシ塩化リン(3mL)と混合し、この混合物を室温で一晩攪拌した。反応混合物に水及びジクロロメタンを加え、30分間攪拌した。この混合物を分液し、有機層を水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残留物を分取薄層クロマトグラフィー(MERCK社製、1.05744、3枚使用、ヘキサン：酢酸エチル=2:1にて展開)で精製し、4,6-ジクロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-6-メチルフェノキシ]ピリダジンを209mg(0.574ミリモル、2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-6-メチルフェノールより2工程の収率、62.9%)得た。

(5) 6-クロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-6-メチルフェノキシ]-4-ピリダジノール(化合物番号17、工程B-4) 20

(4)により得られた4,6-ジクロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-6-メチルフェノキシ]ピリダジン209mg(0.574ミリモル)を1,4-ジオキサン(3mL)及びジメチルスルホキシド(3mL)と混合し、この混合物に、2mol/L水酸化ナトリウム水溶液1.43mL(2.86ミリモル)を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を水中に注入し、希塩酸で酸性とした。この混合物をジクロロメタンで抽出した。有機層を合わせ、水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残留物を分取薄層クロマトグラフィー(MERCK社製、1.05744、3枚使用、酢酸エチルにて展開)で精製し、6-クロロ-3-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-6-メチルフェノキシ]-4-ピリダジノール(化合物番号17)を120mg(0.349ミリモル、収率60.8%)得た。 30

¹H-NMR(200MHz, CD₃OD) ppm: 7.25(1H, br.d, J=6.3Hz), 7.16(1H, t, J=7.7Hz), 6.98(1H, d, J=7.7Hz), 6.72(1H, s), 2.85(1H, dd, J=10.6, 8.8Hz), 2.22(3H, s), 2.05-1.86(2H, m)。

融点(): 213-215。

【0385】

(実施例8)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジニル 4-メチルベンゼンスルフオネート(化合物番号52、工程I-1)

実施例2により得られた6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号4)53.4mg(0.203ミリモル)をアセトニトリル(3mL)に溶かし、この溶液に、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン23.1mg(0.206ミリモル)を加え、次いで、4-メチルベンゼンスルフォニルクロライド39.2mg(0.205ミリモル)を加え、室温で1時間30分攪拌した。反応混合物を水中に注入し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた残留物を分取薄層クロマトグラフィー(MERCK社製、1.05744、酢酸エチル:ヘキサン=2:1にて展開)により精製し、6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジニル 4-メチルベンゼンスルフオネート(化合物番号52)を68.8mg(0.165ミリモル、収率81.3%)得た。 40

¹H-NMR(200MHz, CDCl₃) ppm: 7.87(2H, d, J=8.1Hz), 7.58(1H, s), 7.36(2H, d, J=8.1Hz), 7.26-7.11(2H, m), 6.97-6.93(1H, m), 6.74-6.70(1H, m), 2.45(3H, s), 1.67-1.59(1H, m), 0.71-0.56(4H, m)。 50

物性：油状物。

【0386】

(実施例9)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル エトキシ(メチル)カルバメート(化合物番号55、工程Q)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール200mg(0.722ミリモル)をトルエン(2mL)と混合した。ここに窒素雰囲気下で攪拌しながらピリジン150μL(1.86ミリモル)、次いで1.08mol/Lホスゲントルエン溶液0.68mL(0.734ミリモル)を加え、室温で20分間攪拌した。この混合物を、ピリジン150μL(1.86ミリモル)、0-エチル-N-メチルヒドロキシルアミン ハイドロクロライド80.0mg{0.717ミリモル、バイオオーガニック アンド メディシナル ケミストリー レターズ(Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters)、2001年、11巻、13号、1753-1756頁に記載の方法で製造できる}、及び、トルエン(2mL)の混合物中に加え、室温で1時間攪拌した。反応混合物を水に注入し、酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせ、水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた残留物を分取薄層クロマトグラフィー(MERCK社製 1.05744 4枚使用 ヘキサン：酢酸エチル=2:1にて展開)で精製し、6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル エトキシ(メチル)カルバメート(化合物番号55)を96.0mg(0.254ミリモル、収率35.4%)得た。
10

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm: 7.54 (1H, s), 7.15-7.05 (2H, m), 6.90-6.80 (1H, m), 4.08 (2H, q, J=7.0Hz), 3.35 (3H, s), 2.15 (3H, s), 1.84-1.65 (1H, m), 1.30 (3H, t, J=7.0Hz), 0.80-0.55 (4H, m)。
20

融点()：82-83。

【0387】

(実施例10)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジニル 4-モルホリンカルボキシレート(化合物番号56、工程I)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジノール70.0mg(0.266ミリモル)をアセトニトリル(2mL)と混合し、ここに1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン40.4mg(0.360ミリモル)を加え攪拌した。この混合物を氷冷し、4-モルホリンカルボニルクロライド51.3mg(0.343ミリモル)を加え、氷冷下1時間攪拌した。反応混合物を水中に注入し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた残留物を分取薄層クロマトグラフィー(MERCK社製、1.05744、酢酸エチル:ヘキサン=2:1にて展開)により精製し、6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジニル 4-モルホリンカルボキシレート(化合物番号56)を97.4mg(0.259ミリモル、収率97.4%)得た。
30

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃) ppm: 7.58 (1H, s), 7.26-7.13 (2H, m), 7.13-7.05 (1H, m), 7.05-6.98 (1H, m), 3.79-3.63 (6H, m), 3.63-3.52 (2H, m), 1.92-1.81 (1H, m), 0.84-0.74 (2H, m), 0.72-0.61 (2H, m)。

物性：ペースト状。

【0388】

(実施例11)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 1,3-オキサゾリジン-3-カルボキシレート(化合物番号64、工程Q)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール100mg(0.361ミリモル)をトルエン(0.4mL)と混合した。ここに攪拌しながら2mol/L水酸化ナトリウム水溶液0.20mL(0.40ミリモル)を加えて1時間攪拌した。次いで1.08mol/Lホスゲントルエン溶液0.35mL(0.38ミリモル)を加え、室温で1時間攪拌した。さらに、1,3-オキサゾリジン5.0mg{0.684ミリモル、アグリカルチュラル アンド バイオロジカル ケミストリー (Agricultural and Biological Chemistry)、1991年、55巻、1号、37-43頁に記載の方法で製造できる}を加え、室温で1時間攪拌した。反応混合物を水に注入し、酢酸エチルで抽出
50

した。有機層を合わせ、水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた残留物を分取薄層クロマトグラフィー(MERCK社製 1.05744 2枚使用 ヘキサン：酢酸エチル=2:1にて展開)で精製し、6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 1,3-オキサゾリジン-3-カルボキシレート(化合物番号64)を52.7mg(0.140ミリモル、収率38.8%)を得た。

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃) ppm: 7.57 (1H, s), 7.15-7.08 (2H, m), 6.90-6.83 (1H, m), 5.07 (1H, s), 4.99 (1H, s), 4.18-4.10 (2H, m), 3.77-3.72 (1H, m), 3.66-3.61 (1H, m), 2.14 (3H, s), 1.81-1.70 (1H, m), 0.78-0.68 (2H, m), 0.65-0.55 (2H, m)。融点()：97-98。

【0389】

10

また、以下の化合物を上記実施例1～11の方法により又は準じて製造した。

【0390】

(実施例12)

6-クロロ-3-(2-ヨードフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号1)

¹H-NMR (200MHz, CD₃OD) ppm: 7.89 (1H, dd, J=7.7, 1.5Hz), 7.45 (1H, td, J=7.7, 1.5Hz), 7.22 (1H, dd, J=7.7, 1.5Hz), 7.04 (1H, td, J=7.7, 1.5Hz), 6.74 (1H, s)。融点()：216-217。

【0391】

(実施例13)

6-クロロ-3-(2-イソプロピルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号3)

20

¹H-NMR (60MHz, DMF-d₇) ppm: 7.60-7.00 (4H, m), 6.92 (1H, s), 3.11 (1H, septet, J=7.0Hz), 1.18 (6H, d, J=7.0Hz)。

融点()：183。

【0392】

(実施例14)

6-クロロ-3-(2,3-ジヒドロ-1H-インデン-4-イルオキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号6)

¹H-NMR (200MHz, DMSO-d₆) ppm: 7.20 (1H, t, J=7.3Hz), 7.14 (1H, d, J=7.3Hz), 6.92 (1H, d, J=7.3Hz), 6.83 (1H, br. s), 2.92 (2H, t, J=7.3Hz), 2.64 (2H, t, J=7.3Hz), 2.00 (2H, quintet, J=7.3Hz)。

30

融点()：230-232。

【0393】

(実施例15)

3-(1-ベンゾフラン-7-イルオキシ)-6-クロロ-4-ピリダジノール(化合物番号7)

¹H-NMR (200MHz, CD₃OD) ppm: 7.73 (1H, d, J=2.2Hz), 7.53 (1H, dd, J=7.7, 1.4Hz), 7.26 (1H, t, J=7.7Hz), 7.15 (1H, dd, J=7.7, 1.4Hz), 6.90 (1H, d, J=2.2Hz), 6.76 (1H, s)。

融点()：201-202。

【0394】

(実施例16)

40

6-クロロ-3-(2,5-ジメチルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号8)

¹H-NMR (90MHz, CD₃OD) ppm: 7.16 (1H, d, J=9.0Hz), 7.08 (1H, d, J=9.0Hz), 6.90 (1H, s), 6.70 (1H, s), 2.30 (3H, s), 2.10 (3H, s)。

融点()：80-83。

【0395】

(実施例17)

6-クロロ-3-(2-フルオロ-6-イソプロピルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号10)

¹H-NMR (200MHz, DMSO-d₆) ppm: 7.35-7.15 (3H, m), 6.89 (1H, br. s), 3.02 (1H, septet, J=7.0Hz), 1.14 (6H, J=7.0Hz)。

50

融点() : 215-220。

【0396】

(実施例18)

6-クロロ-3-(2-クロロ-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号11)

¹H-NMR (90MHz, CD₃OD) ppm : 7.50-7.00 (3H, m), 6.75 (1H, s), 2.22 (3H, s)。

融点() : 235。

【0397】

(実施例19)

6-クロロ-3-(2-クロロ-6-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号12)

¹H-NMR (200MHz, CD₃OD) ppm : 7.30 (1H, dd, J=8.1, 1.5Hz), 7.17 (1H, dd, J=8.1, 7.7Hz), 6.96 (1H, dd, J=7.7, 1.5Hz), 6.76 (1H, s), 2.00-1.84 (1H, m), 0.95-0.80 (2H, m), 0.70-0.60 (2H, m)。

融点() : 224-225。

【0398】

(実施例20)

3-(2-ブロモ-6-メチルフェノキシ)-6-クロロ-4-ピリダジノール(化合物番号13)

¹H-NMR (200MHz, DMSO-d₆) ppm : 7.56 (1H, br.d, J=7.7Hz), 7.36 (1H, br.d, J=7.7Hz), 7.16 (1H, t, J=7.7Hz), 6.92 (1H, br.s), 2.14 (3H, s)。

融点() : 242-243。

【0399】

(実施例21)

6-クロロ-3-(2-エチル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号15)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 7.12-6.97 (3H, m), 6.52 (1H, s), 2.37 (2H, q, J=7.6Hz), 1.95 (3H, s), 1.04 (3H, t, J=7.6Hz)。

物性: アモルファス。

【0400】

(実施例22)

3-(2-アリル-6-メチルフェノキシ)-6-クロロ-4-ピリダジノール(化合物番号18)

¹H-NMR (270MHz, CD₃OD) ppm : 7.17-7.10 (3H, m), 6.71 (1H, s), 5.95-5.73 (1H, m), 5.00-4.90 (2H, m), 3.26 (1H, d, J=7.0Hz), 2.12 (3H, s)。

融点() : 126-128。

【0401】

(実施例23)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-3,5-ジメチルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号19)

¹H-NMR (200MHz, CD₃OD) ppm : 6.89 (1H, s), 6.73 (1H, s), 6.69 (1H, s), 2.39 (3H, s), 2.26 (3H, s), 1.45-1.28 (1H, m), 0.78-0.67 (2H, m), 0.65-0.51 (2H, m)。

融点() : 200-203。

【0402】

(実施例24)

6-クロロ-3-[(5-メチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-4-イル)オキシ]-4-ピリダジノール(化合物番号20)

¹H-NMR (200MHz, DMSO-d₆) ppm : 7.11-7.01 (2H, m), 6.83 (1H, br.s), 2.88 (2H, t, J=7.3Hz), 2.59 (2H, t, J=7.3Hz), 2.06 (3H, s), 2.06-1.91 (2H, m)。

融点() : 222-225。

【0403】

(実施例25)

6-クロロ-3-(2,3,5,6-テトラメチルフェノキシ)-4-ピリダジノール(化合物番号21)

¹H-NMR (200MHz, CD₃OD) ppm : 6.88 (1H, s), 6.69 (1H, s), 2.22 (6H, s), 1.98 (6H, s)。

, s)。

融点() : 278-283。

【0404】

(実施例26)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル アセテート(化合物番号22)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 7.39 (1H, s), 7.15-7.00 (2H, m), 6.90-6.75 (1H, m), 2.42 (3H, s), 2.12 (3H, s), 1.90-1.67 (1H, m), 0.85-0.50 (4H, m)。

融点() : 98-101。

【0405】

10

(実施例27)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル ピバレート(化合物番号23)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 7.38 (1H, s), 7.15-7.05 (2H, m), 6.90-6.84 (1H, m), 2.13 (3H, s), 1.81-1.65 (1H, m), 1.41 (9H, s), 0.90-0.50 (4H, m)。

融点() : 84-87。

【0406】

20

(実施例28)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル エチル サクシネート(化合物番号24)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 7.08-6.92 (2H, m), 6.85-6.68 (1H, m), 6.55 (1H, s), 4.14 (2H, br.q, J=7.1Hz), 3.00 (1H, t, J=7.0Hz), 2.76 (1H, t, J=7.0Hz), 2.61 (2H, br. s), 1.98 (3H, s), 1.78-1.60 (1H, m), 1.25 (3H, t, J=7.1Hz), 0.75-0.40 (4H, m)。

物性 : アモルファス。

【0407】

20

(実施例29)

6-クロロ-3-(2-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル ベンゾエート(化合物番号25)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 8.23-8.18 (2H, m), 7.75-7.50 (3H, m), 7.60 (1H, s), 7.30-7.08 (4H, m), 2.18 (3H, s)。

30

物性 : 油状物。

【0408】

(実施例30)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジニル ベンゾエート(化合物番号26)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 8.20 (2H, d, J=7.3Hz), 7.74-7.50 (4H, m), 7.26-7.01 (3H, m), 6.98-6.97 (1H, m), 1.91-1.80 (1H, m), 0.83-0.57 (4H, m)。

物性 : アモルファス。

【0409】

40

(実施例31)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル ベンゾエート(化合物番号27)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 8.24-8.20 (2H, m), 7.75-7.68 (1H, m), 7.67-7.52 (3H, m), 7.09-7.07 (2H, m), 6.87-6.82 (1H, m), 2.16 (3H, s), 1.82-1.71 (1H, m), 0.75-0.71 (2H, m), 0.62-0.53 (2H, m)。

物性 : アモルファス。

【0410】

50

(実施例32)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 2-ブロモベンゾエート(化合物番号28)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 8.20-8.05 (1H, m), 7.85-7.70 (1H, m), 7.59 (1H, s), 7.55-7.38 (2H, m), 7.15-7.00 (2H, m), 6.90-6.80 (1H, m), 2.17 (3H, s), 1.88-1.70 (1H, m), 0.80-0.50 (4H, m)。

物性：アメ状。

【0411】

(実施例33)

6-クロロ-3-(2-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 2-メチルベンゾエート (化合物番号29)

¹H-NMR (60MHz, CDCl₃) ppm : 8.35-8.08 (2H, m), 7.59 (1H, s), 7.68-7.00 (6H, m), 2.70 (3H, s), 2.21 (3H, s)。

融点() : 91-93。

【0412】

(実施例34)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 2-メチルベンゾエート (化合物番号30)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 8.20 (1H, d, J=7.0Hz), 7.56 (1H, s), 7.52 (1H, d, J=7.7Hz), 7.40-7.28 (2H, m), 7.10-7.00 (2H, m), 6.90-6.88 (1H, m), 2.69 (3H, s), 2.16 (3H, s), 1.90-1.70 (1H, m), 0.82-0.65 (2H, m), 0.65-0.50 (2H, m)。

物性：油状物。

【0413】

(実施例35)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 2-メトキシベンゾエート (化合物番号31)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 8.09 (1H, dd, J=7.9, 2.0Hz), 7.68-7.57 (1H, m), 7.59 (1H, s), 7.15-7.03 (4H, m), 6.90-6.82 (1H, m), 3.96 (3H, s), 2.17 (3H, s), 1.96-1.72 (1H, m), 0.78-0.65 (2H, m), 0.65-0.51 (2H, m)。

物性：ガム状。

【0414】

(実施例36)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 3-メチルベンゾエート (化合物番号32)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 8.05-8.00 (2H, m), 7.58 (1H, s), 7.55-7.38 (2H, m), 7.10-7.05 (2H, m), 6.88-6.80 (1H, m), 2.46 (3H, s), 2.16 (3H, s), 1.90-1.68 (1H, m), 0.80-0.50 (4H, m)。

物性：油状物。

【0415】

(実施例37)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 4-ブロモベンゾエート (化合物番号33)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 8.07 (2H, d, J=8.6Hz), 7.70 (2H, d, J=8.6Hz), 7.59 (1H, s), 7.12-7.03 (2H, m), 6.89-6.82 (1H, m), 2.15 (3H, s), 1.83-1.67 (1H, m), 0.78-0.50 (4H, m)。

物性：アモルファス。

【0416】

(実施例38)

6-クロロ-3-(2-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 4-メチルベンゾエート (化合物番号34)

¹H-NMR (60MHz, CDCl₃) ppm : 8.07 (2H, d, J=8.0Hz), 7.58 (1H, s), 7.40-7.03 (4H, m), 7.36 (2H, d, J=8.0Hz), 2.51 (3H, s), 2.23 (3H, s)。

融点() : 105-108。

10

20

30

40

50

【0417】

(実施例39)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 4-メチルベンゾエート (化合物番号35)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 8.10 (2H, d, J=8.1Hz), 7.60 (1H, s), 7.34 (2H, d, J=8.1Hz), 7.12-7.03 (2H, m), 6.88-6.81 (1H, m), 2.46 (3H, s), 2.15 (3H, s), 1.85-1.71 (1H, m), 0.78-0.65 (2H, m), 0.62-0.52 (2H, m)。

融点() : 77.5-78。

【0418】

(実施例40)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 2,5-ジメチルベンゾエート (化合物番号36)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 7.99 (1H, s), 7.54 (1H, s), 7.37-7.30 (1H, m), 7.25-7.21 (1H, m), 7.13-7.05 (2H, m), 6.89-6.82 (1H, m), 2.63 (3H, s), 2.40 (3H, s), 2.16 (3H, s), 1.86-1.72 (1H, m), 0.80-0.70 (2H, m), 0.62-0.54 (2H, m)。

物性: 油状物。

【0419】

(実施例41)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 3,5-ジメチルベンゾエート (化合物番号37)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 7.82 (2H, s), 7.56 (1H, s), 7.32 (1H, s), 7.13-7.04 (2H, m), 6.89-6.82 (1H, m), 2.41 (6H, s), 2.16 (3H, s), 1.85-1.72 (1H, m), 0.80-0.70 (2H, m), 0.63-0.53 (2H, m)。

融点() : 117-119。

【0420】

(実施例42)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル イソブチルカルボネート (化合物番号38)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 7.49 (1H, s), 7.15-7.05 (2H, m), 6.89-6.82 (1H, m), 4.13 (2H, d, J=6.6Hz), 2.14 (3H, s), 2.09 (1H, br. septet, J=7.0Hz), 1.88-1.68 (1H, m), 1.01 (6H, d, J=7.0Hz), 0.78-0.52 (4H, m)。

融点() : 72-74。

【0421】

(実施例43)

6-クロロ-3-(2-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル ジメチルカーバメート (化合物番号39)

¹H-NMR (60MHz, CDCl₃) ppm : 7.55 (1H, s), 7.40-6.92 (4H, m), 3.10 (3H, s), 3.01 (3H, s), 2.19 (3H, s)。

融点() : 107-109。

【0422】

(実施例44)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジニル ジメチルカーバメート (化合物番号40)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 7.57 (1H, s), 7.22-6.98 (4H, m), 3.13 (3H, s), 3.04 (3H, s), 1.97-1.80 (1H, m), 0.85-0.63 (4H, m)。

融点() : 137-138。

【0423】

(実施例45)

6-クロロ-3-(2,6-ジメチルフェノキシ)-4-ピリダジニル ジメチルカーバメート (化合物番号41)

10

20

30

40

50

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) ppm : 7.56 (1H, s), 7.09 (3H, s), 3.15 (3H, s), 3.05 (3H, s), 2.13 (6H, s)。

融点() : 149-150。

【0424】

(実施例46)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニルジメチルカーバメート(化合物番号42)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 7.56 (1H, s), 7.13-7.05 (2H, m), 6.89-6.82 (1H, m), 3.16 (3H, s), 3.05 (3H, s), 2.15 (3H, s), 1.85-1.71 (1H, m), 0.78-0.54 (4H, m)。

10

融点() : 136-138。

【0425】

(実施例47)

6-クロロ-3-(2,3,5,6-テトラメチルフェノキシ)-4-ピリダジニルジメチルカーバメート(化合物番号43)

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) ppm : 7.55 (1H, s), 6.90 (1H, s), 3.15 (3H, s), 3.05 (3H, s), 2.23 (6H, s), 2.04 (6H, s)。

融点() : 200(昇華)。

【0426】

(実施例48)

6-クロロ-3-(2-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル1-プロパンスルホネート(化合物番号44)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 7.57 (1H, s), 7.34-7.05 (4H, m), 3.48 (2H, t, J=7.7Hz), 2.20 (3H, s), 2.10 (2H, sextet, J=7.7Hz), 1.14 (3H, t, J=7.7Hz)。

融点() : 72-73。

【0427】

(実施例49)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジニル1-プロパンスルホネート(化合物番号45)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 7.57 (1H, s), 7.28-7.15 (2H, m), 7.12-6.99 (2H, m), 3.52-3.45 (2H, m), 2.17-1.98 (2H, m), 1.92-1.78 (1H, m), 1.11 (3H, t, J=7.3Hz), 0.85-0.73 (2H, m), 0.69-0.60 (2H, m)。

30

物性:ペースト状。

【0428】

(実施例50)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル1-プロパンスルホネート(化合物番号46)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm : 7.58 (1H, s), 7.18-7.05 (2H, m), 6.94-6.83 (1H, m), 3.53 (2H, t, J=7.7Hz), 2.20-2.00 (2H, m), 2.15 (3H, s), 1.82-1.67 (1H, m), 1.15 (3H, t, J=7.7Hz), 0.80-0.50 (4H, m)。

40

融点() : 70.5-71.5。

【0429】

(実施例51)

6-クロロ-3-(2-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニルベンゼンスルホネート(化合物番号47)

¹H-NMR (60MHz, CDCl₃) ppm : 8.10-7.83 (2H, m), 7.80-7.40 (3H, m), 7.59 (1H, s), 7.30-7.00 (3H, m), 6.90-6.60 (1H, m)。

融点() : 91.5-92。

【0430】

(実施例52)

50

6-クロロ-3-(2-シクロプロピルフェノキシ)-4-ピリダジニル ベンゼンスルホネート(化合物番号48)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm: 8.02-7.98 (2H, m), 7.78-7.70 (1H, m), 7.62-7.54 (2H, m), 7.58 (1H, s), 7.26-7.09 (2H, m), 6.98-6.93 (1H, m), 6.78-6.69 (1H, m), 1.68-1.54 (1H, m), 0.74-0.52 (4H, m)。

物性：油状物。

【0431】

(実施例53)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル ベンゼンスルホネート(化合物番号49)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm: 8.07-8.01 (2H, m), 7.80-7.71 (1H, m), 7.65-7.56 (2H, m), 7.60 (1H, s), 7.11-6.99 (2H, m), 6.80 (1H, dd, J=4.4, 2.4Hz), 1.93 (3H, s), 1.61-1.45 (1H, m), 0.65-0.45 (4H, m)。

融点()：105-106。

【0432】

(実施例54)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 4-クロロベンゼンスルホネート(化合物番号50)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm: 8.01-7.92 (2H, m), 7.62-7.53 (3H, m), 7.13-7.00 (2H, m), 6.85-6.77 (1H, m), 2.04 (3H, s), 1.58-1.45 (1H, m), 0.70-0.45 (4H, m)。

物性：ガム状。

【0433】

(実施例55)

6-クロロ-3-(2-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 4-メチルベンゼンスルホネート(化合物番号51)

¹H-NMR (60MHz, CDCl₃) ppm: 7.83 (2H, d, J=8.4Hz), 7.47 (2H, d, J=8.4Hz), 7.32-6.95 (4H, m), 6.85-6.55 (1H, m), 2.43 (3H, s), 1.98 (3H, s)。

融点()：102-104。

【0434】

(実施例56)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 4-メチルベンゼンスルホネート(化合物番号53)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm: 7.90 (2H, d, J=8.1Hz), 7.60 (1H, s), 7.38 (2H, d, J=8.1Hz), 7.11-7.01 (2H, m), 6.80 (1H, dd, J=6.6, 2.6Hz), 2.47 (3H, s), 1.93 (3H, s), 1.59-1.46 (1H, m), 0.64-0.45 (4H, m)。

融点()：85-87。

【0435】

(実施例57)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 4-メトキシベンゼンスルホネート(化合物番号54)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm: 7.99-7.91 (2H, m), 7.61 (1H, s), 7.11-6.98 (4H, m), 6.80 (1H, dd, J=2.6Hz, 6.6Hz), 3.90 (3H, s), 1.95 (3H, s), 1.60-1.45 (1H, m), 0.70-0.45 (4H, m)。

物性：アメ状。

【0436】

(実施例58)

6-クロロ-3-(2,3-ジヒドロ-1H-インデン-4-イルオキシ)-4-ピリダジニル 4-モルホリンカルボキシレート(化合物番号57)

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) ppm: 7.57 (1H, s), 7.19 (1H, t, J=7.6Hz), 7.13 (1H, d,

10

20

30

40

50

$J=7.6\text{Hz}$), 6.94 (1H, d, $J=7.6\text{Hz}$), 3.77-3.70 (4H, m), 3.70-3.66 (2H, m), 3.62-3.57 (2H, m), 2.97 (2H, t, $J=7.6\text{Hz}$), 2.74 (2H, t, $J=7.6\text{Hz}$), 2.06 (2H, quintet, $J=7.6\text{Hz}$)。

融点() : 136。

【0437】

(実施例59)

6-クロロ-3-(2-クロロ-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 4-モルホリンカルボキシレート (化合物番号58)

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) ppm : 7.65 (1H, s), 7.30-7.10 (3H, m), 3.75 (6H, s), 3.62 (2H, br.d, $J=4.6\text{Hz}$), 2.23 (3H, s)。

融点() : 90-92。

【0438】

(実施例60)

3-(2-プロモ-6-メチルフェノキシ)-6-クロロ-4-ピリダジニル 4-モルホリンカルボキシレート (化合物番号59)

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) ppm : 7.67 (1H, s), 7.45 (1H, d, $J=7.6\text{Hz}$), 7.23 (1H, d, $J=7.6\text{Hz}$), 7.07 (1H, t, $J=7.6\text{Hz}$), 3.80-3.73 (6H, m), 3.64-3.60 (2H, m), 2.24 (3H, s)。

物性 : ペースト状。

【0439】

(実施例61)

6-クロロ-3-(2,6-ジメチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 4-モルホリンカルボキシレート (化合物番号60)

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) ppm : 7.57 (1H, s), 7.10 (3H, s), 3.80-3.70 (6H, m), 3.62-3.58 (2H, m), 2.12 (6H, s)。

融点() : 86-87。

【0440】

(実施例62)

6-クロロ-3-(2-エチル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 4-モルホリンカルボキシレート (化合物番号61)

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) ppm : 7.56 (1H, s), 7.20-7.07 (3H, m), 3.85-3.56 (8H, m), 2.47 (2H, q, $J=7.6\text{Hz}$), 2.10 (3H, s), 1.14 (3H, t, $J=7.6\text{Hz}$)。

融点() : 110-115。

【0441】

(実施例63)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 4-モルホリンカルボキシレート (化合物番号62)

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) ppm : 7.57 (1H, s), 7.13-7.06 (2H, m), 6.90-6.83 (1H, m), 3.70-3.55 (8H, m), 2.14 (3H, s), 1.83-1.68 (1H, m), 0.80-0.65 (2H, m), 0.65-0.53 (2H, m)。

融点() : 102.5-103.5。

【0442】

(実施例64)

6-クロロ-3-[(5-メチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-4-イル)オキシ]-4-ピリダジニル 4-モルホリンカルボキシレート (化合物番号63)

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) ppm : 7.56 (1H, s), 7.05 (2H, s), 3.79-3.73 (4H, m), 3.73-3.67 (2H, m), 3.63-3.65 (2H, m), 2.92 (2H, t, $J=7.6\text{Hz}$), 2.67 (2H, t, $J=7.6\text{Hz}$), 2.14 (3H, s), 2.05 (2H, quintet, $J=7.6\text{Hz}$)。

物性 : アモルファス。

【0443】

10

20

30

40

50

(実施例 6 5)

6-クロロ-3-(2-シクロプロピル-6-メチルフェノキシ)-4-ピリダジニル 1-アゼチジンンカルボキシレート (化合物番号65)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) ppm: 7.53 (1H, s), 7.13-7.02 (2H, m), 6.90-6.78 (1H, m), 4.38-4.05 (4H, m), 2.45-2.29 (2H, m), 2.15 (3H, s), 1.85-1.67 (1H, m), 0.80-0.50 (4H, m)。

融点() : 134-136。

【 0 4 4 4 】

化合物番号 1、3、6 ~ 8、10 ~ 13、15、及び 18 ~ 20 及び 21 番の化合物は、実施例 1、実施例 2、実施例 3、実施例 4、実施例 5、実施例 6 又は実施例 7 に記載の方法に準じて製造できる。 10

【 0 4 4 5 】

化合物番号 22 ~ 37、44 ~ 53 及び 54 番の化合物は、実施例 8 又は実施例 10 に記載の方法に準じて製造できる。

【 0 4 4 6 】

化合物番号 38 ~ 43、57 ~ 63 及び 65 番の化合物は、実施例 8、実施例 9、実施例 10 又は実施例 11 に記載の方法に準じて製造できる。

【 0 4 4 7 】

(製剤例1)

水和剤

化合物番号 4 の化合物(12質量部)、化合物 O (2質量部)、カープレックス#80D(塩野義製薬株式会社製、10質量部)、ゴーセノールGL05-S(日本合成化学株式会社製、2質量部)、ニューコール291PG(ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩、日本乳化剤株式会社製、0.5質量部)、ネオゲンパウダー(第一工業製薬株式会社製、5質量部)、ラジオライト#200(昭和化学工業株式会社製、10質量部)及び H 微分(啓和炉材株式会社製、58.5質量部)を充分に混合した。エアーミル(株式会社セイシン企業製、SK-JET 0 MIZER model 0101)にて混合物を粉碎し、化合物番号 4 の化合物(12%)及び化合物 O (2%)の混合水和剤を得た。 20

【 0 4 4 8 】

(製剤例2)

水和剤

化合物番号 16 の化合物(10質量部)、化合物 F (5質量部)、カープレックス#80D(塩野義製薬株式会社製、10質量部)、ゴーセノールGL05-S(日本合成化学株式会社製、2質量部)、ニューコール291PG(ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩、日本乳化剤株式会社製、0.5質量部)、ネオゲンパウダー(第一工業製薬株式会社製、5質量部)、ラジオライト#200(昭和化学工業株式会社製、10質量部)及び H 微分(啓和炉材株式会社製、57.5質量部)を充分に混合した。エアーミル(株式会社セイシン企業製、SK-JET 0 MIZER model 0101)にて混合物を粉碎し、化合物番号 16 の化合物(10%)及び化合物 F (5%)の混合水和剤を得た。 30

【 0 4 4 9 】

(製剤例3)

水和剤

化合物番号 62 の化合物(10質量部)、化合物 B (10質量部)、カープレックス#80D(塩野義製薬株式会社製、10質量部)、ゴーセノールGL05-S(日本合成化学株式会社製、2質量部)、ニューコール291PG(ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩、日本乳化剤株式会社製、0.5質量部)、ネオゲンパウダー(第一工業製薬株式会社製、5質量部)、ラジオライト#200(昭和化学工業株式会社製、10質量部)及び H 微分(啓和炉材株式会社製、52.5質量部)を充分に混合した。エアーミル(株式会社セイシン企業製、SK-JET 0 MIZER model 0101)にて混合物を粉碎し、化合物番号 62 の化合物(10%)及び化合物 B (10%)の混合水和剤を得た。 40

【 0 4 5 0 】

(製剤例4)

水和剤

50

化合物番号35の化合物(10質量部)、化合物C(5質量部)、カーブレックス#80D(塩野義製薬株式会社製、10質量部)、ゴーセノールGL05-S(日本合成化学株式会社製、2質量部)、ニューコール291PG(ジオクチルスルホサクシネットナトリウム塩、日本乳化剤株式会社製、0.5質量部)、ネオゲンパウダー(第一工業製薬株式会社製、5質量部)、ラジオライト#200(昭和化学工業株式会社製、10質量部)及びH微分(啓和炉材株式会社製、57.5質量部)を充分に混合した。エアーミル(株式会社セイシン企業製、SK-JET O MIZER model 0101)にて混合物を粉碎し、化合物番号35の化合物(10%)及び化合物C(5%)の混合水和剤を得た。

【0451】

(製剤例5)

水和剤

10

化合物番号6の化合物(20質量部)、化合物E(1質量部)、カーブレックス#80D(塩野義製薬株式会社製、10質量部)、ゴーセノールGL05-S(日本合成化学株式会社製、2質量部)、ニューコール291PG(ジオクチルスルホサクシネットナトリウム塩、日本乳化剤株式会社製、0.5質量部)、ネオゲンパウダー(第一工業製薬株式会社製、5質量部)、ラジオライト#200(昭和化学工業株式会社製、10質量部)及びH微分(啓和炉材株式会社製、51.5質量部)を充分に混合した。エアーミル(株式会社セイシン企業製、SK-JET O MIZER model 0101)にて混合物を粉碎し、化合物番号6の化合物(20%)及び化合物E(1%)の混合水和剤を得た。

【0452】

(製剤例6)

粒剤

20

化合物O(30質量部)、ニューコール291PG(1質量部)及び水(69質量部)を混合し、アトライター(三井鉱山株式会社製)にて粒度が約5μmになるまで粉碎し、スラリーを得た。このスラリー(98質量部)にトキサノン(三洋化成株式会社製、2質量部)を添加したのち混合し、スラリー2を得た。化合物番号16の化合物(5質量部)、トリポリリン酸ナトリウム(三井化学株式会社製、2質量部)、アミコールNo.1(デキストリン、日本澱粉化学株式会社製、1.5質量部)、ペントナイト(豊順鉱業株式会社製、25質量部)及び炭酸カルシウムカルフィン600(足立石灰株式会社製、63.78質量部)をニーダー(富士産業株式会社製、FM-NW-5型)中で混合し、さらにスラリー2(2.72質量部)を添加混合した。ドームグラン(不二パウダル株式会社製、スクリーン1.0mm)を用いて練合物を押し出し造粒し、得られた造粒物を棚型乾燥機(タバイ株式会社製、PERFECT OVEN PS-222型、60)にて乾燥した後、600~1190μmに篩分して、化合物番号16の化合物(5%)、化合物O(0.8%)の混合粒剤を得た。

30

【0453】

(製剤例7)

水性懸濁剤

化合物番号16の化合物(13.33質量部)、化合物F(4.44質量部)、ニューコール291PG(1質量部)、リグニンスルホン酸カルシウム塩(パールレックスCP、日本製紙株式会社製、10質量部)、プロピレングリコール(日本乳化剤株式会社製、10質量部)及び水(61.23質量部)を混合し、固形粒子の直径が5μm以下になるまでアトライター(三井鉱山株式会社)中で粉碎し、スラリーを得た。このスラリー(90部)に0.05%キサンタンガム水溶液(10質量部)を加えて混合し、化合物番号16化合物(12%)及び化合物B(4%)の混合水性懸濁剤を得た。

40

【0454】

(試験例1)

除草効果及び移植水稻に対する薬害の試験

1/5000aのワグネルポットに水田土壤を充填し、代掻きした後、休眠覚醒したタイヌビエ、ホタルイ及び一年生広葉雑草(アゼナ及びキカシグサ)の種子を表層1cmに混和した。また休眠覚醒したミズガヤツリ及びウリカワの塊茎を植え、さらに2.2葉期の水稻の苗を移植して、湛水状態とし、温室内で生育させた。移植3日後に、製剤例1に準じて調製した水和剤の所定薬量を水に希釀して、湛水土壤処理し、25日後に下記判定基準に従って除草効果及び移植水稻に対する薬害を判定し、その結果を表2に示した。なお、表中「-」は、当該有効成分を含有しない組成物を表す。

50

【0455】

判定基準

- 0 : 生育抑制率 0 ~ 15 %
- 1 : 生育抑制率 16 ~ 35 %
- 2 : 生育抑制率 36 ~ 55 %
- 3 : 生育抑制率 56 ~ 75 %
- 4 : 生育抑制率 76 ~ 95 %
- 5 : 生育抑制率 96 ~ 100 %。

【0456】

(表2) 除草効果及び移植水稻に対する薬害の試験

10

【0457】

【表2】

化合物番号	試験化合物			除草効果					薬害
	薬量g/10a	第二除草活性	薬量g/10a	ヒエ	広葉	ホタルイ	ウリカワ	ミズガヤツリ	
4	50	F	20	5	5	5	5	5	0
	25		10	5	5	5	4	5	0
	50	O	8	5	5	5	5	5	0
	25		4	5	5	4	4	5	0
	50		-	0	5	5	5	5	0
	25		-	0	4	3	3	5	0
16	100	F	20	5	5	5	5	5	0
	50		10	5	5	5	5	5	0
	100	O	8	5	5	5	5	5	0
	50		4	5	5	5	5	5	0
	100		-	3	5	5	5	5	0
	50		-	1	5	5	5	5	0
35	100	F	20	5	5	5	5	5	0
	50		10	5	5	5	5	5	0
	100	O	8	5	5	5	5	5	0
	50		4	5	5	5	5	5	0
	100		-	2	5	5	5	5	0
	50		-	1	5	5	4	4	0
53	100	F	20	5	5	5	5	5	0
	50		10	5	5	5	5	5	0
	100	O	8	5	5	5	5	5	0
	50		4	5	5	5	5	5	0
	100		-	2	5	5	5	5	0
	50		-	1	5	4	4	3	0
62	100	F	20	5	5	5	5	5	0
	50		10	5	5	5	5	5	0
	100	O	8	5	5	5	5	5	0
	50		4	5	5	5	5	5	0
	100		-	3	5	5	5	5	0
	50		-	2	5	5	4	4	0
64	100	F	20	5	5	5	5	5	0
	50		10	5	5	5	5	5	0
	100	O	8	5	5	5	5	5	0
	50		4	5	5	5	5	5	0
	100		-	2	5	5	5	5	0
	50		-	1	5	4	4	4	0
65	100	F	20	5	5	5	5	5	0
	50		10	5	5	5	5	5	0
	100	O	8	5	5	5	5	5	0
	50		4	5	5	5	5	5	0
	100		-	3	5	5	5	5	0
	50		-	1	5	4	4	3	0
-	-	F	20	5	5	4	0	1	0
	-		10	5	4	2	0	0	0
	-	O	8	5	3	2	0	0	0
	-		4	5	2	0	0	0	0

10

20

30

40

【0458】

(試験例2)

除草効果及び移植水稻に対する薬害の試験

1/5000aのワグネルポットに水田土壤を充填し、代掻きした後、休眠覚醒したタイヌビエ、ホタルイ及び一年生広葉雑草(アゼナ及びキカシグサ)の種子を表層1cmに混和した。また休眠覚醒したミズガヤツリ、ウリカワ及びクログワイの塊茎を植え、さらに2.2葉期の水稻の苗を移植して、湛水状態とし、温室内で生育させた。移植3日後に、製剤例1に準じて調製した水和剤の所定薬量を水に希釈して、湛水土壤処理し、25日後に下記判定基準に従って除草効果及び移植水稻に対する薬害を判定し、その結果を表3に示した。なお、表中「-」は、当該有効成分を含有しない組成物を表す。

50

【0459】

(表3) 除草効果及び移植水稻に対する薬害の試験

【0460】

【表3】

化合物番号	試験化合物		除草効果						薬害	
	薬量g/10a	第二活性	薬量g/10	ヒエ	広葉	ホタルイ	ウリカワ	ミズガヤツリ	クログワイ	
4	50	B	60	5	5	5	5	5	5	0
	25		30	5	4	5	3	5	5	0
	50		-	0	5	5	5	5	2	0
	25		-	0	4	3	3	5	1	0
16	50	B	30	5	5	5	5	5	5	0
	25		30	5	5	5	5	5	5	0
	50		15	5	5	5	5	5	5	0
	25		15	5	5	5	5	5	5	0
	100		-	3	5	5	5	5	3	0
	50		-	2	5	5	5	5	2	0
	25		-	2	5	5	4	5	0	0
	35	B	30	5	5	5	5	5	5	0
53	100		15	4	5	5	5	5	5	0
	100		-	2	5	5	5	5	3	0
	50		-	1	5	5	4	4	2	0
	100	B	30	5	5	5	5	5	5	0
62	50		15	4	5	5	5	5	5	0
	100		-	2	5	5	5	5	2	0
	50		-	1	5	4	4	3	2	0
	100	B	30	5	5	5	5	5	5	0
64	50		15	4	5	5	5	5	5	0
	100		-	2	5	5	5	5	2	0
	50		-	1	5	4	4	4	1	0
	65	B	30	5	5	5	5	5	5	0
65	100		15	4	5	5	5	5	5	0
	100		-	3	5	5	5	5	2	0
	50		-	1	5	4	4	3	0	0
	-	B	60	5	1	5	2	5	5	0
- -	-		30	4	0	4	1	4	5	0
	-		15	3	0	1	0	2	5	0

【0461】

(試験例3)

除草効果及び移植水稻に対する薬害の試験

1/5000aのワグネルポットに水田土壤を充填し、代掻きした後、休眠覚醒したホタルイ及び一年生広葉雑草(アゼナ及びキカシグサ)の種子を表層1cmに混和した。また休眠覚醒したミズガヤツリ、ウリカワ、オモダカ及びクログワイの塊茎を植え、さらに2.2葉期の水稻の苗を移植して、湛水状態とし、温室内で生育させた。移植3日後に、製剤例1に準じて調製した水和剤の所定薬量を水に希釈して、湛水土壤処理し、25日後に下記判定基準に従って除草効果及び移植水稻に対する薬害を判定し、その結果を表4に示した。なお、表中「-」は、当該有効成分を含有しない組成物を表す。

【0462】

(表4) 除草効果及び移植水稻に対する薬害の試験

【0463】

10

20

30

40

【表4】

化合物番号	試験化合物		第二薬量 g/10a	除草効果							薬害 移植 水稻
	薬量 g/10a	除草活性		広葉	ホタ ルイ	ウリ カワ	オモ ダカ	ミズガ ヤツリ	クログ ワイ		
16	50	C	22.5	5	5	5	5	5	5	0	10
	25		22.5	5	5	5	4	5	5	0	
	50		11.3	5	5	5	5	5	4	0	
	25		11.3	5	5	5	4	5	4	0	
	25	E	1.25	5	5	5	5	5	4	0	
	25		0.63	5	5	5	4	5	3	0	
	100		-	5	5	5	5	5	2	0	
	50		-	5	5	5	5	5	1	0	
	25		-	5	5	4	4	5	0	0	
35	100	C	22.5	5	5	5	5	5	5	0	20
	50		11.3	5	5	5	5	5	4	0	
	100	E	1.25	5	5	5	5	5	4	0	
	50		0.63	5	5	5	5	5	3	0	
	100		-	5	5	5	5	5	3	0	
	50		-	5	5	5	4	5	2	0	
	100	C	22.5	5	5	5	5	5	5	0	
	50		11.3	5	5	5	5	5	4	0	
	100	E	1.25	5	5	5	5	5	4	0	
62	50		0.63	5	5	5	5	5	2	0	20
	100		-	5	5	5	5	5	1	0	
	50		-	5	5	4	4	4	0	0	
	-	C	45	5	5	1	3	3	4	0	
	-		22.5	5	4	1	0	1	4	0	
	-		11.3	5	4	1	0	1	2	0	
	-	E	2.5	5	4	4	4	2	5	0	
	-		1.25	5	3	3	4	1	2	0	
	-		0.63	5	1	3	3	0	1	0	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
A 0 1 N	47/38	(2006.01)	A 0 1 N 47/38
A 0 1 P	13/02	(2006.01)	A 0 1 P 13/02
C 0 7 D	237/16	(2006.01)	C 0 7 D 237/16
C 0 7 D	413/12	(2006.01)	C 0 7 D 413/12

(72)発明者 坂本 隆
滋賀県野洲郡野洲町野洲 894 三共アグロ株式会社内

(72)発明者 大原 茂
滋賀県野洲郡野洲町野洲 894 三共アグロ株式会社内

(72)発明者 田丸 洋
滋賀県野洲郡野洲町野洲 894 三共アグロ株式会社内

(72)発明者 塚本 芳久
滋賀県野洲郡野洲町野洲 894 三共アグロ株式会社内

審査官 太田 千香子

(56)参考文献 特開2004-002263 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 0 1 N 43 / 58