

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年8月16日(16.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/147292 A1

(51) 国際特許分類:

A01N 43/36 (2006.01) A01P 21/00 (2006.01)
A01P 13/02 (2006.01) C07D 207/46 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/004094

(22) 国際出願日: 2018年2月6日(06.02.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-020616 2017年2月7日(07.02.2017) JP

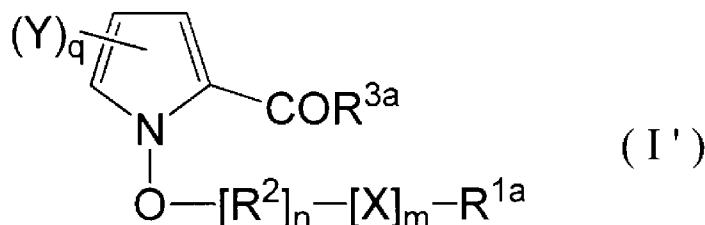
(71) 出願人: 国立大学法人熊本大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KUMAMOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目3番1号 Kumamoto (JP). 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 石川 勇人 (ISHIKAWA, Hayato);

〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目3番1号 国立大学法人熊本大学内 Kumamoto (JP). 谷 時雄 (TANI, Tokio); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目3番1号 国立大学法人熊本大学内 Kumamoto (JP). 澤 進一郎 (SAWA, Shinichiro); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目3番1号 国立大学法人熊本大学内 Kumamoto (JP). 石田 喬志 (ISHIDA, Takashi); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目3番1号 国立大学法人熊本大学内 Kumamoto (JP). 福島 悠介 (FUKUSHIMA, Yusuke); 〒2500280 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa (JP). 稲垣 準 (INAGAKI, Jun); 〒2500280 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa (JP).

(54) Title: PLANT GROWTH SUPPRESSION AGENT, AND PLANT GROWTH SUPPRESSION METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 植物成長抑制剤、およびそれを用いた植物成長抑制方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a novel plant growth suppression agent and a plant growth suppression method that uses the same. This plant growth suppression agent includes, as an active ingredient, a compound expressed by formula (I') and/or a salt thereof. In formula (I'), R^{1a} represents a substituted or unsubstituted C_1 - C_{20} alkyl group, a substituted or unsubstituted C_6 - C_{14} aryl group, a substituted or unsubstituted C_3 - C_{13} heteroaryl group, or similar, R^2 represents a divalent linking group such as a substituted or unsubstituted C_1 - C_{20} alkylene group or a substituted or unsubstituted C_6 - C_{14} arylene group, R^{3a} represents OH, a substituted or unsubstituted C_1 - C_6 alkoxy group, or similar, X represents an oxygen atom, Y represents a substituent group, q represents an integer from 0 to 3, n is 0 or 1, and m is 0 or 1.

(57) 要約: 本発明は、新規な植物成長抑制剤およびそれを用いた植物成長抑制方法を提供することを課題とする。本発明の植物成長抑制剤は、以下の式 (I') で表される化合物及び／またはその塩を有効成分として含有する。式 (I') において、 R^{1a} は、置換若しくは無置換の C_1 ~ C_{20} アルキル基、置換若しくは無置換の C_6 ~ C_{14} アリール基、置換若しくは無置換の C_3 ~ C_{13} ヘテロアリール基などを表し、 R^2 は、置換若しくは無置換の C_1 ~ C_{20} アルキレン基、置換若しくは無置換の C_6 ~ C_{14} アリーレン基などの2価の連結基を表し、 R^{3a} は、OH、置換若しくは無置換の C_1 ~ C_6 アルコキシ基などを表し、 X は、酸素原子を表し、Yは、置換基を表し、qは0~3のいずれかの整数を表し、nは0または1であり、mは0または1である。



(74) 代理人：廣 田 雅 紀 (HIROTA, Masanori);
〒1070052 東京都港区赤坂二丁目 2 番 1 9
号アドレスビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4. 17に規定する申立て：

- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て（規則4. 17(v)）

添付公開書類：

- 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

植物成長抑制剤、およびそれを用いた植物成長抑制方法

技術分野

[0001] 本発明は、植物成長抑制剤、およびそれを用いた植物成長抑制方法に関する。本願は、2017年2月7日に出願された日本国特許出願第2017-020616号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 雑草を放置しておくこと、景観を悪化させたり、害虫が発生したり、視界の妨げとなることで安全上の問題が発生したりするおそれがある。そのため、雑草を枯れさせたり、その成長を阻害したりする化合物の研究が幅広く行われ、様々な化合物が提案されている（例えば、特許文献1、特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-094909号公報

特許文献2：特開2013-253052号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来の化合物は、植物だけでなく、同じ作用機序で動物細胞にも悪影響を及ぼすことが多く、学術的研究に使われることはあっても、農薬として応用することが困難である場合が多かった。そのため、農薬として応用可能な新たな化合物の開発が依然として求められていた。

かかる状況下、本発明の目的は、植物に対して成長阻害活性を有する、新たな植物成長抑制剤およびそれを用いた植物成長抑制方法が提供することである。

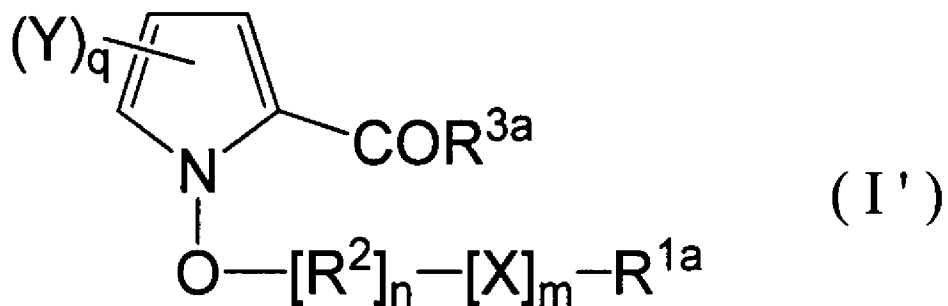
課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

[0006] すなわち、本発明は、以下の発明に係るものである。

<1>下記式（I'）で表される化合物及びその塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を有効成分として含有する植物成長抑制剤。

[化1]



（ただし、式（I'）において、

R^{1a} は、置換若しくは無置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基、置換若しくは無置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ アリール基、置換若しくは無置換の $\text{C}_3 \sim \text{C}_{13}$ ヘテロアリール基、置換若しくは無置換の $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アリールアルキル基、又は置換若しくは無置換の $\text{C}_4 \sim \text{C}_{30}$ ヘテロアリールアルキル基を表し、

R^2 は、置換若しくは無置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキレン基、置換若しくは無置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ アリーレン基、置換若しくは無置換の $\text{C}_3 \sim \text{C}_{13}$ ヘテロアリーレン基、又はこれらの組合せからなる2価の連結基を表し、

R^{3a} は、OH、置換若しくは無置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシ基、又は式： $\text{N}(\text{R}^4)_2$ で表される基（式中、 R^4 は、水素原子又は置換若しくは無置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基を表し、二つの R^4 が一緒になって2価の有機基を形成してもよい）を表し、

Xは、酸素原子を表し、

Yは、置換基を表し、

q は 0 ～ 3 のいずれかの整数を表し、

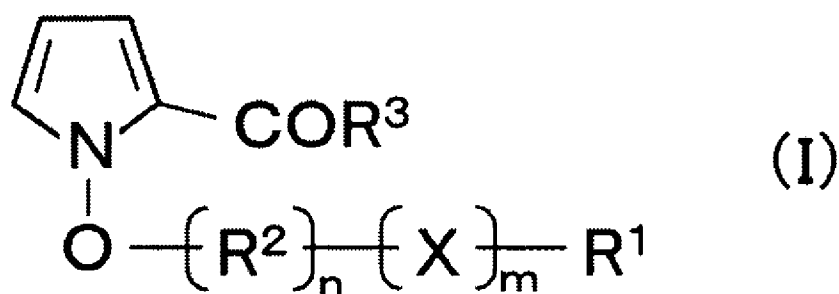
n は 0 又は 1 であり、

m は 0 又は 1 である。）

<2>式（1'）で表される化合物が、下記式（1）で表される化合物である

（1）に記載の植物成長抑制剤。

[化2]



（ただし、式（1）において、

R¹は、置換若しくは無置換のC₁～C₂₀アルキル基、置換若しくは無置換のC₆～C₁₄アリール基、置換若しくは無置換のC₃～C₁₃ヘテロアリール基、置換若しくは無置換のC₇～C₃₀アリールアルキル基、又は置換若しくは無置換のC₄～C₃₀ヘテロアリールアルキル基を表し、

R²は、置換若しくは無置換のC₁～C₂₀アルキレン基、置換若しくは無置換のC₆～C₁₄アリーレン基、置換若しくは無置換のC₃～C₁₃ヘテロアリーレン基、又はこれらの組合せからなる2価の連結基を表し、

R³は、OH又はNH₂を表し、

Xは、酸素原子を表し、

n は 0 又は 1 であり、

m は 0 又は 1 である。）

<3>式（1）において、R³はOHである<2>に記載の植物成長抑制剤。

<4>式（1）において、R¹は置換若しくは無置換のC₁～C₂₀アルキル基、置換若しくは無置換のC₆～C₁₄アリール基又は置換若しくは無置換のC₇～C₃₀ア

リールアルキル基である<2>又は<3>に記載の植物成長抑制剤。

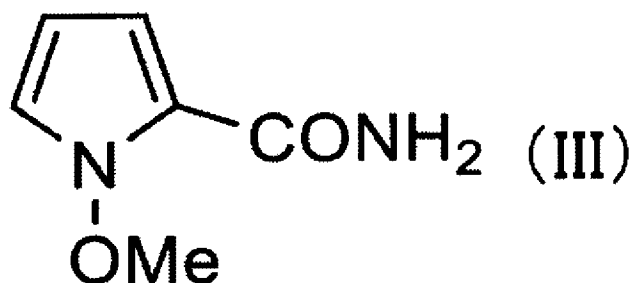
<5>式(1)において、 R^1 は置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基又は置換若しくは無置換の $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基であり、 R^3 はOHである<2>から<4>のいずれかに記載の植物成長抑制剤。

<6>式(1)において、 n は0であり、 m は0である<2>から<5>のいずれかに記載の植物成長抑制剤。

<7>式(1)において、 R^1 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基又はベンジル基である<6>に記載の植物成長抑制剤。

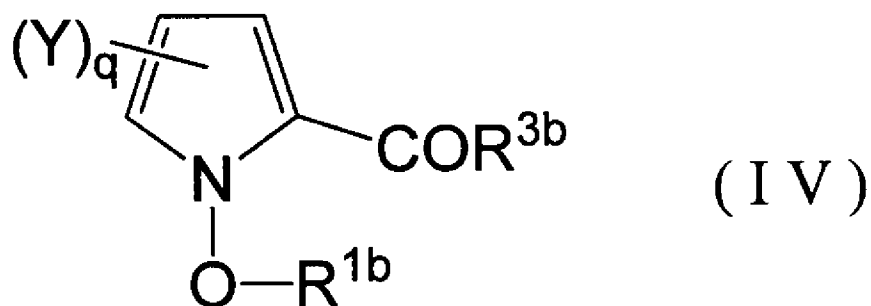
<8> 下記式(III)で表される化合物又はその塩。

[化3]



<9>下記式(IV)で表される化合物又はその塩。

[化4]



(ただし、式(IV)において、

R^{1b} は、置換若しくは無置換の $C_2 \sim C_{20}$ アルキル基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～10員ヘテロアリール基、置

換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール $C_1 \sim C_6$ アルキル基、又は置換若しくは無置換の5～10員ヘテロアリール $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、

R^{3b} は、OH、置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、又は式： $N(R^4)_2$ で表される基（式中、 R^4 は、水素原子又は置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、二つの R^4 が一緒になって2価の有機基を形成してもよい。）を表し、

Yは、置換基を表し、

qは0～3のいずれかの整数を表す。）

発明の効果

[0007] 本発明によれば、植物に対して成長阻害活性を有する植物成長抑制剤、およびそれを用いた植物成長抑制方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施例1の化合物(6a)のシロイヌナズナの生育への影響を示す写真である。

[図2]実施例1の化合物(6a)を添加し生育したシロイヌナズナの根の実体顕微鏡写真である。

[図3]実施例2の化合物(7)のシロイヌナズナの生育への影響を示す写真である。

[図4]実施例3の化合物(6b)のシロイヌナズナの生育への影響を示す写真である。

[図5]実施例4の化合物(6d)のシロイヌナズナの生育への影響を示す写真である。

[図6]実施例5の化合物(6e)のシロイヌナズナの生育への影響を示す写真である。

[図7]実施例6の化合物(6f)のシロイヌナズナの生育への影響を示す写真である。

[図8]実施例7の化合物(6g)のシロイヌナズナの生育への影響を示す写真

である。

[図9]比較例1の化合物(6c)のシロイヌナズナの生育への影響を示す写真である。

[図10]プロピザミドおよびオリザリンのシロイヌナズナの生育への影響を示す写真である。

[図11]実施例1の化合物(6a)、実施例2の化合物(7)、エタノールおよびスタウロスポリンのヒト培養がん細胞(HeLa細胞)に対する増殖阻害活性の評価結果である。

[図12]実施例1の化合物(6a)、実施例2の化合物(7)およびエタノールの分裂酵母に対する増殖阻害活性の評価結果である。

[図13]実施例1の化合物(6a)、実施例2の化合物(7)およびエタノールの出芽酵母に対する増殖阻害活性の評価結果である。

[図14]実施例1の化合物(6a)、実施例2の化合物(7)、エタノールおよびAmpの大腸菌に対する増殖阻害活性の評価結果である。

[図15]化合物(8a)のシロイヌナズナの生育への影響を示す写真である。

[図16]化合物(8b)のシロイヌナズナの生育への影響を示す写真である。

[図17]化合物(8c)のシロイヌナズナの生育への影響を示す写真である。

[図18]化合物(8d)のシロイヌナズナの生育への影響を示す写真である。

[図19]化合物(8e)のシロイヌナズナの生育への影響を示す写真である。

[図20]化合物(8f)のシロイヌナズナの生育への影響を示す写真である。

[図21]化合物(8g)のシロイヌナズナの生育への影響を示す写真である。

[図22]化合物(8h)のシロイヌナズナの生育への影響を示す写真である。

[図23]化合物(8b)、化合物(8f)、アクチノマイシンD、およびノコダゾールのヒト培養がん細胞(HeLa細胞)に対する細胞毒性の評価結果である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について例示物等を示して詳細に説明するが、本発明は以下の例示物等に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲にお

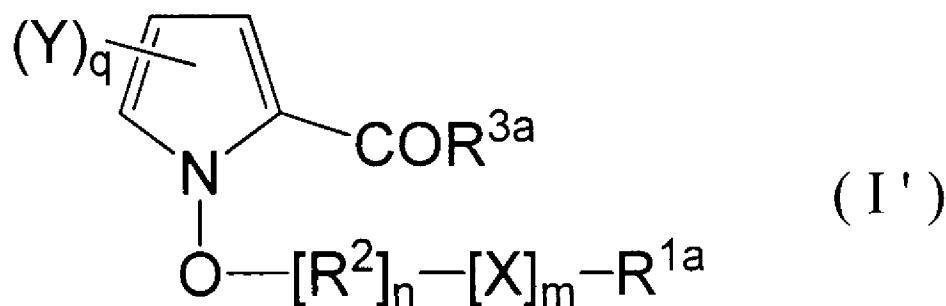
いて任意に変更して実施できる。なお、本明細書において、「 $C_p \sim C_q$ 」（ p 及び q は整数であり、 $p < q$ を満たす。）とは、有機基の炭素原子数が $p \sim q$ であることを表す。例えば、「置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基」における $C_1 \sim C_{20}$ は、置換部分の炭素を含まず、アルキル基部分の炭素数が $1 \sim 20$ であることを表す。

[0010] 1. 植物成長抑制剤

本発明の植物成長抑制剤（以下、「本発明の植物成長抑制剤」と記載する場合がある。）は、下記式（I'）で表される化合物及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を有効成分として含有する。本発明の植物成長抑制剤は、下記式（I'）で表される化合物の1種又は2種以上の混合物やその塩との混合物であってもよい。

また、水和物、各種結晶形態、各種構造異性体などが存在する場合は、それらも本発明の化合物又はその塩に包含される。

[化5]



ただし、式（I'）において、

R^{1a} は、置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、置換若しくは無置換の $C_3 \sim C_{13}$ ヘテロアリール基、置換若しくは無置換の $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基、または置換若しくは無置換の $C_4 \sim C_{30}$ ヘテロアリールアルキル基を表し、

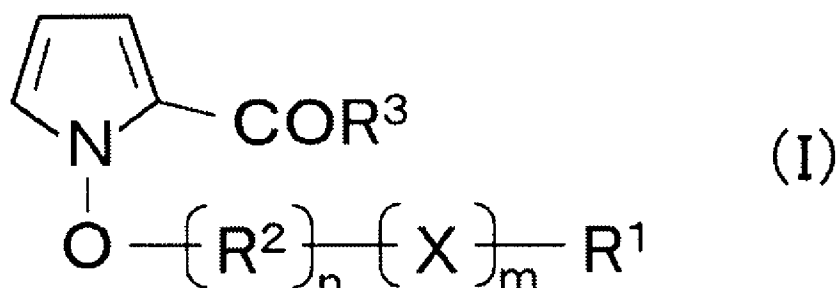
R^2 は、置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基、置換若しくは無置換

の $C_6 \sim C_{14}$ アリーレン基、置換若しくは無置換の $C_3 \sim C_{13}$ ヘテロアリーレン基、またはこれらの組合せからなる2価の連結基を表し、

R^{3a} は、OH、置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、または式： $N(R^4)_2$ で表される基（式中、 R^4 は、水素原子または置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、二つの R^4 が一緒になって2価の有機基を形成してもよい）を表し、 X は、酸素原子を表し、 Y は、置換基を表し、 q は0～3のいずれかの整数を表し、 n は0または1であり、 m は0または1である。

[0011] 上記式（I'）で表される化合物には、下記式（I）で表される化合物が含まれる。

[0012] [化6]



ただし、式（I）において、 R^1 は、置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{14}$ アリアル基、置換若しくは無置換の $C_3 \sim C_{13}$ ヘテロアリアル基、置換若しくは無置換の $C_7 \sim C_{30}$ アリアルアルキル基又は置換若しくは無置換の $C_4 \sim C_{30}$ ヘテロアリアルアルキル基を表し、 R^2 は、置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{14}$ アリーレン基、置換若しくは無置換の $C_3 \sim C_{13}$ ヘテロアリーレン基、又はこれらの組合せからなる2価の連結基を表し、 R^3 は、OH又は NH_2 を表し、 X は、酸素原子を表し、 n は0又は1であり、 m は0又は1である。

[0013] 本発明の植物成長抑制剤の特徴は、上記式（I'）で表される化合物を有効成分として含有することである。上記式（I'）で表される化合物の特徴

は、ピロール環のN位に酸素原子が結合した構造を有することであり、このような化合物を、有効成分として含有するため、植物の成長を抑制することができる。

[0014] 上記式 (I') で表される化合物の植物の成長の抑制に対する詳細なメカニズムについては不明だが、植物の成長の抑制のされ方が、微小管の機能性障害の表現型と類似することから、上記式 (I') で表される化合物は、微小管形成抑制効果を有しており、そのため本発明の植物成長抑制剤は、植物の成長を抑制できているものと推察される。

[0015] また、上記式 (I') で表される化合物は、植物に対しては成長阻害活性を有する一方で、人や動物に対しては毒性が高くないことも、特徴の一つである。

[0016] [式 (I') で表される化合物及び式 (I) で表される化合物]

以下、本発明の植物成長抑制剤の有効成分である式 (I') で表される化合物及び式 (I) で表される化合物について説明する。なお、式 (I') で表される化合物 (式 (I) で表される化合物を含む)、を「化合物 (A)」と記載する場合がある。

[0017] 式 (I') 及び式 (I) の各基について、それぞれ詳細に説明する。

[0018] (R^{1a} 及び R^1)

式 (I') 及び式 (I) において、 R^{1a} 及び R^1 は、置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、置換若しくは無置換の $C_3 \sim C_{13}$ ヘテロアリール基、置換若しくは無置換の $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基又は置換若しくは無置換の $C_4 \sim C_{30}$ ヘテロアリールアルキル基である。

この中でも、 R^{1a} 及び R^1 は、置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{14}$ アリール基又は置換若しくは無置換の $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基であることが好ましく、置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基又は置換若しくは無置換の $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基であることがより好ましい。

[0019] 「置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基」の「 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基」は、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1～20のアルキル基を意味し、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基等が挙げられる。

[0020] $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基は、炭素数2以上であることが好ましく、炭素数3以上であることがより好ましい。また、炭素数12以下であることが好ましく、炭素数6以下であることがより好ましい。

また、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基は、直鎖状であることが好ましい。

[0021] $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基に置換できる置換基としては、ハロゲン原子、OH基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、置換若しくは無置換の5又は6員ヘテロアリール基、置換又は無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基、アミノ基、シアノ基などが挙げられるが、これに限定されない。また、置換基は、同一又は異なった置換基を1以上有してよい。

[0022] 上記各置換基について具体的に例示する。

ハロゲン原子としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基などが挙げられる。

$C_1 \sim C_6$ アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などが挙げられる。

$C_6 \sim C_{10}$ アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

5又は6員ヘテロアリール基としては、例えば、ピロリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、テトラゾリル基などの5員ヘテロアリール基；ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基などの6員ヘテロアリール基などが挙げられる。

$C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基などが挙げられる。

$C_6 \sim C_{10}$ アリール基、5～6員ヘテロアリール基、又は $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基上に置換できる置換基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基などの $C_1 \sim C_6$ アルキル基；水酸基；メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 s -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 t -ブトキシ基などの $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基；フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基などのハロゲノ基；クロロメチル基、クロロエチル基、トリフルオロメチル基、1, 2-ジクロロ- n -プロピル基、1-フルオロ- n -ブチル基、パーフルオロ- n -ペンチル基などの $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基；トリフルオロメトキシ基、2-クロロ- n -プロポキシ基、2, 3-ジクロロブトキシ基などの $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基；シアノ基；ニトロ基などが挙げられる。

[0023] 「置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{14}$ アリール基」の「 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基」は、環を構成する炭素数が6～14の芳香族炭化水素環を意味し、単環であっても、多環であってもよい。

$C_6 \sim C_{14}$ アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基などが挙げられ、好適な $C_6 \sim C_{14}$ アリール基のひとつとしてフェニル基が挙げられる。

[0024] $C_6 \sim C_{14}$ アリール基に置換できる置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基、アミノ基、シアノ基などが挙げられるが、これに限定されない。また、置換基は、同一又は異なった置換基を1以上有してよい。

[0025] 上記のハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、および $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基の具体例としては、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基に置換で

きる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基を挙げることができる。

$C_1 \sim C_6$ アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基などが挙げられる。

$C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基としては、クロロメチル基、クロロエチル基、トリフルオロメチル基、1, 2-ジクロロ- n -プロピル基、1-フルオロ- n -ブチル基、パーフルオロ- n -ペンチル基などが挙げられる。

$C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基としては、トリフルオロメトキシ基、2-クロロ- n -プロポキシ基、2, 3-ジクロロブトキシ基などが挙げられる。

[0026] 「置換若しくは無置換の $C_3 \sim C_{13}$ ヘテロアリール基」の「 $C_3 \sim C_{13}$ ヘテロアリール基」とは、酸素原子、硫黄原子および窒素原子からなる群より選択される1個以上のヘテロ原子を環構成元素として含み、環を構成する炭素原子の数が3～13である芳香族環を意味し、単環であっても、多環であってもよい。

[0027] $C_3 \sim C_{13}$ ヘテロアリール基としては、例えば、ピロリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、カルバゾリル基、インドリル基、キノリル基などが挙げられる。

[0028] $C_3 \sim C_{13}$ ヘテロアリール基に置換できる置換基としては、ハロゲン原子、OH基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基、アミノ基、シアノ基などが挙げられるが、これに限定されない。また、置換基は、同一又は異なった置換基を1以上有してよい。

[0029] 上記のハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、及び $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基の具体例としては、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基を挙げることができる。

上記の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基及び $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基の具体例としては、「 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基を挙げることができる。

[0030] 「置換若しくは無置換の $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基」の「 $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基」は、1個以上のアリール基により置換されたアルキル基であり、炭素数が7～30である置換基を意味する。好ましい $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基は、前記 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基の水素原子の1個以上がフェニル基又はナフチル基で置換された $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基である。

$C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、などが挙げられる。好適な $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基のひとつは、ベンジル基である。

[0031] $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基に置換できる置換基としては、ハロゲン原子、OH基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基、アミノ基、シアノ基などが挙げられるが、これに限定されない。また、置換基は、同一又は異なった置換基を1以上有してよい。

[0032] 上記のハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、及び $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基の具体例としては、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基を挙げることができる。

上記の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基及び $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基の具体例としては、「 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基を挙げることができる。

[0033] 「置換若しくは無置換の $C_4 \sim C_{30}$ ヘテロアリールアルキル基」の「 $C_4 \sim C_{30}$ ヘテロアリールアルキル基」は、1個以上のヘテロアリール基により置換されたアルキル基であり、炭素数が4～30である置換基を意味する。好ましい $C_4 \sim C_{30}$ ヘテロアリールアルキル基は、前記 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基の水素原子の1個以上がヘテロアリール基で置換された $C_4 \sim C_{30}$ ヘテロアリールアルキル基である。

$C_4 \sim C_{30}$ ヘテロアリールアルキル基としては、例えば、フリルメチル基、ピリジルメチル基、ピリジルエチル基などが挙げられる。

[0034] $C_4 \sim C_{30}$ ヘテロアリールアルキル基に置換できる置換基としては、ハロゲン原子、OH基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基、アミノ基、シアノ基などが挙げられるが、これに限定されない。また、置換基は、同一又は異なった置換基を1以上有してよい。

[0035] 上記のハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、及び $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基の具体例としては、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基を挙げることができる。

上記の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基及び $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基の具体例としては、「 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基を挙げることができる。

[0036] (R^2)

式(1')及び式(1)において、 R^2 は、置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_{20}$

アルキレン基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{14}$ アリーレン基、置換若しくは無置換の $C_3 \sim C_{13}$ ヘテロアリーレン基、又はこれらの組合せからなる2価の連結基である。

[0037] 「置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基」の「 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基」とは、上記「 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基」から任意の水素原子を1個除いてできる2価の連結基のことであり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基などが挙げられる。

[0038] $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基に置換できる置換基としては、上記 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基と同様の置換基が挙げられる。

[0039] $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基は、炭素数2以上であることが好ましく、炭素数3以上であることがより好ましい。また、炭素数12以下であることが好ましく、炭素数6以下であることがより好ましく、炭素数4以下であることがさらに好ましい。

[0040] また、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基は、直鎖状であることが好ましい。

[0041] 「置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{14}$ アリーレン基」の「 $C_6 \sim C_{14}$ アリーレン基」とは、上記「 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基」から任意の水素原子を1個除いてできる2価の連結基のことである。

$C_6 \sim C_{14}$ アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナントレニレン基などが挙げられ、好適な $C_6 \sim C_{14}$ アリーレン基のひとつとしてフェニレン基が挙げられる。

[0042] $C_6 \sim C_{14}$ アリーレン基に置換できる置換基としては、上記 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基と同様の置換基が挙げられる。

[0043] 「置換若しくは無置換の $C_3 \sim C_{13}$ ヘテロアリーレン基」の「 $C_3 \sim C_{13}$ ヘテロアリーレン基」とは、上記「 $C_3 \sim C_{13}$ ヘテロアリール基」から任意の水素原子を1個除いてできる2価の連結基のことである。

[0044] $C_3 \sim C_{13}$ ヘテロアリーレン基に置換できる置換基としては、上記 $C_3 \sim C_{13}$ ヘテロアリール基と同様の置換基が挙げられる。

[0045] また R^2 は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリーレン基又は $C_3 \sim C_{13}$ ヘテ

ロアリーレン基を組み合わせた2価の連結基であってもよく、このような2価の連結基として、例えば、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基と $C_6 \sim C_{14}$ アリーレン基とが結合した2価の連結基が挙げられる。

[0046] 好ましい R^2 は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基、又は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基と $C_6 \sim C_{14}$ アリーレン基からなる2価の連結基である。

[0047] R^2 が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基と $C_6 \sim C_{14}$ アリーレン基からなる2価の連結基である場合、ピロール環のNに結合する酸素原子との結合は、アルキレン部位であっても、アリーレン部位であってもよい。このような2価の連結基としては、例えば、メチレン基とフェニレン基が連結した2価の連結基が挙げられる。

[0048] (R^{3a} 及び R^3)

式(1')において、 R^{3a} は、OH、置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、又は式： $N(R^4)_2$ で表される基(式中、 R^4 は、水素原子又は置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、二つの R^4 が一緒になって2価の有機基を形成してもよい。

[0049] 上記「置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基」の「 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基」とは、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1～6のアルコキシ基を意味し、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、シクロプロポキシ基などが挙げられる。

$C_1 \sim C_6$ アルコキシ基に置換できる置換基としては、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、シアノ基などが挙げられるが、これに限定されない。また、置換基は、同一又は異なった置換基を1以上有してよい。

上記のハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、および置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基の具体例としては、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基が挙げられる。

[0050] 「式：N(R⁴)₂で表される基」のR⁴は、水素原子又は置換若しくは無置換のC₁～C₆アルキル基を表す。

「C₁～C₆アルキル基」とは、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1～6のアルキル基を意味し、メチル基、エチル基などが挙げられる。

C₁～C₆アルキル基に置換できる置換基としては、ハロゲン原子、C₁～C₆アルコキシ基、置換若しくは無置換のC₆～C₁₀アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、シアノ基などが挙げられるが、これに限定されない。また、置換基は、同一又は異なった置換基を1以上有してよい。

上記のハロゲン原子、C₁～C₆アルコキシ基、置換若しくは無置換のC₆～C₁₀アリール基、および置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基の具体例としては、「C₁～C₂₀アルキル基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基が挙げられる。

[0051] 「二つのR⁴が一緒になって形成できる2価の有機基」としては、ジメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基などのC₂～C₅アルキレン基、ジメチレンオキシジメチレン基などのC₂～C₃アルキレンオキシC₂～C₃アルキレン基などが挙げられる。

[0052] 式(1)において、R³は、OH又はNH₂を表し、R³はOHであることが好ましい。特に、式(1)において、R¹はC₁～C₂₀アルキル基又はC₇～C₃₀アリールアルキル基であり、かつ、R³はOHであることが好ましい。

[0053] (Y、q)

式(1)において、Yは、置換基を表し、qは0～3のいずれかの整数を表す。

上記置換基としては、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₆ハロアルキル基、OH基、C₁～C₆アルコキシ基、置換若しくは無置換のC₆～C₁₀アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、置換若しくは無置換のC₆～C₁₀アリールオキシ基、シアノ基などが挙げられるが、これに限定されない。また、置換基は、同一又は異なった置換基を1以上有して

よい。

上記のハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、および $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基の具体例としては、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基が挙げられる。

上記の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基の具体例としては、「 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基が挙げられる。

[0054] (X)

式(1')及び式(1)において、Xは、酸素原子を表す。

[0055] (n、m)

式(1')及び式(1)において、nは、0又は1である。なお、nが0である場合は、単結合を表す。また、式(1)において、mは、0又は1である。なお、mが0である場合は、単結合を表す。例えば、nが1であり、mが1である場合は、ピロール環のN位に結合した酸素原子と R^1 とが R^2 およびXを介して結合している構造を表し、nが0であり、mが0である場合には、ピロール環のN位に結合した酸素原子と R^1 が直接結合した構造を表す。

[0056] 式(1')及び式(1)で表される化合物(化合物(A))の中でも好適な化合物としては、式(1)において、nが0であり、mが0である化合物が挙げられる。すなわち、下記式(11)で表される化合物が挙げられる。

[0057] [化7]



(ただし、式(11)において、 R^1 は、置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_{20}$ アル

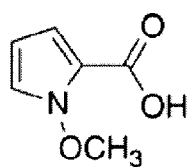
キル基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、置換若しくは無置換の $C_3 \sim C_{13}$ ヘテロアリール基、置換若しくは無置換の $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基又は置換若しくは無置換の $C_4 \sim C_{30}$ ヘテロアリールアルキル基を表し、 R^3 は、OH又は NH_2 を表す。)

[0058] 式(11)における、 R^1 および R^3 は、式(1)における R^1 および R^3 と同義であり、式(1)の説明において上述した通りであるので、説明を省略する。好適な R^1 および R^3 についても、式(1)と同様である。

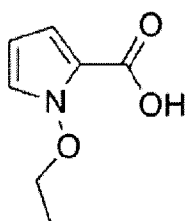
[0059] 式(11)で表される化合物の中でも、好適な化合物の例としては、式(11)において、 R^1 が $C_1 \sim C_4$ アルキル基又はベンジル基である化合物が挙げられる。

[0060] 式(11)で表される化合物(化合物(A))の具体的な例としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。

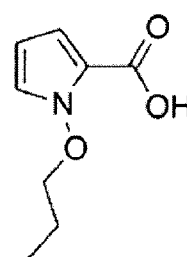
[0061] [化8]



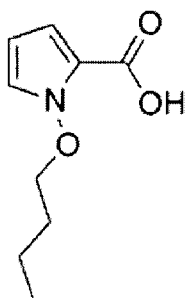
(C-1)



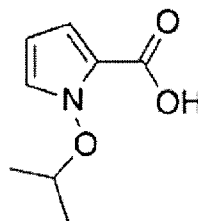
(C-2)



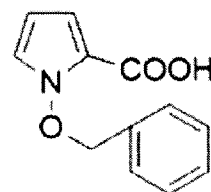
(C-3)



(C-4)



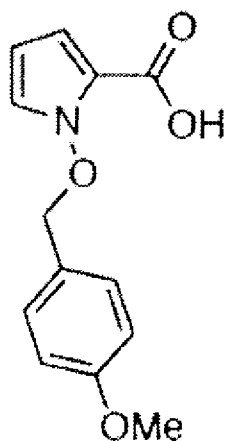
(C-5)



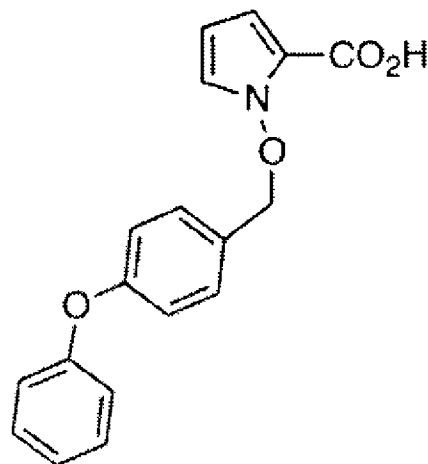
(C-6)

[0062] また、他の化合物（A）の例として、下記の化合物が挙げられる。

[0063] [化9]



(C-7)



(C-8)

[0064] [塩]

式（1'）又は式（1）で表される化合物の塩は、農園芸学的に許容される塩であれば、特に制限されない。例えば、塩酸、硫酸等の無機酸の塩；酢酸、乳酸等の有機酸の塩；リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の塩；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の塩；鉄、銅等の遷移金属の塩；アンモニア；トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、ヒドラジン等の有機塩基の塩等が挙げられる。

[0065] [式（1'）又は式（1）で表される化合物の製法]

式（1'）又は式（1）で表される化合物は、市販されている化合物でもよいし、また、例えば、新規化合物の項において記載した方法に準じて合成することができる。

[0066] [剤型、他の成分など]

本発明の植物成長抑制剤は、その目的に応じて、また、粉剤、粒剤、水和剤、乳剤、水溶剤、懸濁剤等の適当な剤型で用いることができる。化合物（

A) をそのまま植物成長抑制剤として使用してもよいが、通常は、化合物 (A) を液体担体に溶解又は分散させる、あるいは、化合物 (A) を固体担体に混合又は吸着させて用いられる。

[0067] 液体担体としては、本発明の目的を損なわない範囲で特に制限はなく、水、アルコール類（エタノールやエチレングリコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等）、エーテル類（ジエチレングリコールジメチルエーテル等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、脂肪族炭化水素類（ケロシン、鉱油等）、油脂類（例えば、菜種油、大豆油、オリーブ油、コーン油、ヤシ油、ヒマシ油等）などが挙げられる。これらの液体担体は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0068] 固体担体としては、本発明の目的を損なわない範囲で特に制限はなく、クレイ、タルク、ベントナイト、モンモリロナイト、カオリナイト、珪藻土、白土、バーミキュライト、石膏、炭酸カルシウム、非晶質シリカ、硫安、大豆粉、木粉、鋸屑、小麦粉、乳糖、ショ糖、ぶどう糖、尿素等が挙げられる。これらの固体担体は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0069] また、本発明の植物成長抑制剤は、化合物 (A) の効果を損なわない範囲であれば、必要に応じて、界面活性剤や分散剤、水和剤、賦形剤等のその他の成分を含んでもよい。

[0070] 本発明の植物成長抑制剤に含有される化合物 (A) の含有量は、化合物 (A) の効果が発現できる範囲であれば特に限定されない。例えば、本発明の植物成長抑制剤が液状である場合、有効成分として、化合物 (A) を $50 \mu\text{mol/L}$ 以上含有しても、 $100 \mu\text{mol/L}$ 以上含有しても、 $200 \mu\text{mol/L}$ 以上含有してもよい。

[0071] 本発明の植物成長抑制剤は、その目的に応じて、更に他の除草性化合物を混用することができ、これにより適用草種の範囲、薬剤処理の時期、除草活性などを、より好ましい方向へ改良できる場合がある。当該他の除草有効成分

(一般名など)としては、以下のものなどが挙げられるが、特に記載がない場合であってもこれら化合物に塩、アルキルエステル、水和物、異なる結晶形態、各種構造異性体などが存在する場合は、当然それらも含まれる。

[0072] 本発明に用いるその他の除草活性成分としては、特に制約されないが、例えば、次の(a)～(o)に示すものが挙げられる。

(a) クロジナホッププロパルギル (clodinafop-propargyl)、シハロホップブチル (cyhalofop-butyl)、ジクロホップメチル (diclofop-methyl)、フェノキサプロップPエチル (fenoxaprop-P-ethyl)、フルアジホップP (fluzifop-P)、フルアジホップP-ブチル (fluzifop-P-butyl)、ハロキシホップメチル (haloxyfop-methyl)、ピリフェノップナトリウム (pyriphenop-sodium)、プロパキザホップ (propaquizafop)、キザロホップPエチル (quizalofop-P-ethyl)、メタミホップ (metamifop) などのアリールオキシフェノキシプロピオン酸エステル系；アロキシジム (alloxymidim)、ブトロキシジム (butoxymidim)、クレトジム (clethodim)、シクロキシジム (cycloxydim)、プロホキシジム (profoxydim)、セトキシジム (sethoxydim)、テプラロキシジム (tepraloxymidim)、トラルコキシジム (tralkoxydim) などのシクロヘキサジオン系；ピノキサデン (pinoxaden) などのフェニルピラゾリン系；その他の植物のアセチルCoAカルボキシラーゼを阻害することで除草効力を示すとされているもの。

[0073] (b) アミドスルフロン (amidosulfuron)、アジムスルフロン (azimsulfuron)、ベンスルフロンメチル (bensulfuron-methyl)、クロリムロンエチル (chlorimuron-ethyl)、クロルスルフロン (chlorsulfuron)、シノスルフロン (cinosulfuron)、シクロスルフアムロン (cyc

losulfamuron)、エタメトスルフロンメチル (ethametsulfuron-methyl)、エトキシスルフロン (ethoxysulfuron)、フラザスルフロン (flazasulfuron)、フルピルスルフロン (flupyrsulfuron)、ホラムスルフロン (foramsulfuron)、ハロスルフロンメチル (halosulfuron-methyl)、イマゾスルフロン (imazosulfuron)、ヨードスルフロンメチル (iodosulfuron-methyl)、メソスルフロン (mesosulfuron)、メソスルフロンメチル (mesosulfuron-methyl)、メトスルフロンメチル (metsulfuron-methyl)、ニコスルフロン (nicosulfuron)、オキサスルフロン (oxasulfuron)、プリミスルフロン (primisulfuron)、プロスルフロン (prosulfuron)、ピラゾスルフロンエチル (pyrazosulfuron-ethyl)、リムスルフロン (rimisulfuron)、スルホメツロンメチル (sulfometuron-methyl)、スルホスルフロン (sulfosulfuron)、チフェンスルフロンメチル (thi-fensulfuron-methyl)、トリアスルフロン (triasulfuron)、トリベヌロンメチル (tribenuron-methyl)、トリフルオキシスルフロン (trifloxysulfuron)、トリフルスルフロンメチル (triflusulfuron-methyl)、トリトスルフロン (tritofosulfuron)、オルソスルフアムロン (orthosulfamuron)、プロピリスルフロン (propyrisulfuron)、フルセトスルフロン (flucetosulfuron)、メタゾスルフロン (metazosulfuron)、メチオピルスルフロン (methiopyrsulfuron)、モノスルフロンメチル (monosulfuron-methyl)、オルソスルフロン (orsosulfuron)、イオフエンスルフロン (iofensulfuron) などのスルホニルウレア系；イマザピック (imazapic)、イマザメタ

ベンズ (imazamethabenz)、イマザモックスアンモニウム (imazamox-ammonium)、イマザピル (imazapyr)、イマザキン (imazaquin)、イマゼタピル (imazethapyr) などのイミダゾリノン系；クロランスラムメチル (cloransulam-methyl)、ジクロスラム (diclosulam)、フロラスラム (florasulam)、フルメツラム (flumetsulam)、メトスラム (metosulam)、ペノキススラム (penoxsulam)、ピロキスラム (pyroxsulam)、メトスルフアム (metosulfam) などのトリアゾロピリミジンスルホンアミド系；ビスピリバック-ナトリウム (bispiribac-sodium)、ピリベンゾキシム (pyribenzoxim)、ピリフタリド (pyriftalid)、ピリチオバック-ナトリウム (pyrithiobac-sodium)、ピリミノバックメチル (pyriminobac-methyl)、ピリミスルファン (pyrimisulfan) などのピリミジニル(チオ)ベンゾエート系；フルカルバゾン (flucarbazone)、プロポキシカルバゾン (propoxycarbazon)、チエンカルバゾンメチル (thiencarbazon-methyl) などのスルホニルアミノカルボニルトリアゾリノン系；トリアファモン (triafamone) などのスルホンアニリド系；その他の植物のアセト乳酸合成酵素(ALS) (アセトヒドロキシ酸合成酵素(AHAS)) を阻害することで除草効力を示すとされているもの。

[0074] (c) アメトリン (ametryn)、アトラジン (atrazine)、シアナジン (cyanazine)、デスメトリン (desmetryne)、ジメタメトリン (dimethametryn)、プロメトン (prometon)、プロメトリン (prometryn)、プロパジン系(プロパジン) (propazine)、CAT(シマジン) (simazine)、シメトリン (simetryn)、テルブメトン (terbumeton)、テルブチラジン (terbuthylazine)、テルブトリン (ter

butryne)、トリエタジン (trietazine)、アトラトン (atratone)、シブトリン (cybutryne) などのトリアジン系; ヘキサジノン (hexazinone)、メタミトロン (metamiton)、メトリブジン (metribuzin) などのトリアジノン系; アミカルバゾン (amicarbazone) などのトリアゾリノン系; ブロマシル (bromacil)、レナシル (lenacil)、ターバシル (terbacil) などのウラシル系; PAC(クロリダゾン) (chloridazon) などのピリダジノン系; デスメディファム (desmedipham)、フェンメディファム (phenmedipham)、スエップ (swep) などのカーバメート系; クロルブロムロン (chlorobromuron)、クロロトルロン (chlorotoluron)、クロロクスロン (chloroxuron)、ジメフロン (dimefuron)、DCMU(ジウロン) (diuron)、エチジムロン (ethidimuron)、フェニユロン (fenuron)、フルオメツロン (fluometuron)、イソプロツロン (isoproturon)、イソウロン (isouron)、リニユロン (linuron)、メタベンズチアズロン (methabenzthiazuron)、メトブロムロン (metobromuron)、メトキスロン (metoxuron)、モノリニユロン (monolinuron)、ネブロン (neburon)、シデュロン (siduron)、テブチウロン (tebuthiuron)、メトベンズロン (metobenzuron)、カルブチレート (karbutilate) などの尿素系; DCPA(プロパニル) (propanil)、CMMP(ペンタノクロール) (pentanochlor) などのアミド系; シプロミッド (cypromid) などのアニリド系; ブロモフェノキシム (bromofenoxim)、ブロモキシニル (bromoxynil)、アイオキシニル (ioxynil) などのニトリル系; ベンタゾン (bentazone) などのベンゾチアジアジノン系; ピリデート (pyridate)、ピリダフォル (pyridafol) などのフェニルピリダジン系; その他メ

タゾール (methazole) などの植物の光合成を阻害することで除草効力を示すとされているもの。

[0075] (d) ジクワット (diquat)、パラコート (paraquat) などのビピリジリウム系；その他のそれ自身が植物体中でフリーラジカルとなり、活性酸素を生成させて速効的な除草効力を示すとされているもの。

[0076] (e) アシフルオルフェンナトリウム (acifluorfen-sodium)、ビフェノックス (bifenox)、クロメトキシニル(クロメトキシフェン) (chlomethoxyfen)、フルオログリコフェン (fluoroglycofen)、ホメサフェン (fomesafen)、ハロサフェン (halosafen)、ラクトフェン (lactofen)、オキシフロフェン (oxyfluorfen)、ニトロフェン (nitrofen)、エトキシフェンエチル (ethoxyfen-ethyl) などのジフェニルエーテル系；フルアゾレート (fluaazolate)、ピラフルフェンエチル (pyraflufen-ethyl) などのフェニルピラゾール系；シニドンエチル (cinidon-ethyl)、フルミオキサジン (flumioxazin)、フルミクロラックペンチル (flumiclorac-pentyl)、クロルフタリム (chlorophthalim) などのN-フェニルフタルイミド系；フルチアセットメチル (fluthiacet-methyl)、チジアジミン (thidiazimin) などのチアジアゾール系；オキサジアゾン (oxadiazon)、オキサジアアルギル (oxadiargyl) などのオキサジアゾール系；アザフェニジン (azafenidin)、カルフェントラゾンエチル (carfentrazone-ethyl)、スルフエンラゾン (sulfentrazone)、ベンカルバゾン (bencarbazon) などのトリアゾリノン系；ペントキサゾン (pentoxazone) などのオキサゾリジンジオン系；ベンズフェンジゾン (benzfendizone)、ブタフェナシル (butafenacil) などのピリミジンジオン系；サフルフェナシル (saflufenacil) などのスルホニルアミド系；フ

ルフエンピルエチル (flufenpyr-ethyl) などのピリダジン系；その他ピラクロニル (pyrachlonil)、プロフルアゾール (profluazol)、チアフェナシル (tiafenacil)、トリフルジモキサジン (trifludimoxazin) などの植物のクロロフィル合成を阻害し、光増感過酸化物質を植物体中に異常蓄積させることで除草効力を示すとされているもの。

[0077] (f) ノルフルラゾン (norflurazon)、メトフルラゾン (metflurazon) などのピリダジノン系；ジフルフェニカン (diflufenican)、ピコリナフェン (picolinafen) などのピリジンカルボキサミド系；メソトリオン (mesotrione)、スルコトリオン (sulcotrione)、テフリルトリオン (tefuryltrione)、テンボトリオン (tembotrione)、ビスクロピロン (bicyclopypyrone)、フェンキノトリオン (fenquinotrione) などのトリケトン系；イソキサクロルトール (isoxachlortole)、イソキサフルトール (isoxaflutole) などのイソオキサゾール系；ベンゾフェナップ (benzofenap)、ピラゾレート(ピラゾリネート) (pyrazolynate)、ピラゾキシフェン (pyrazoxyfen)、トプラメゾン (topramezone)、ピラスルフォトール (pyrasulfotole)、トルピラレート (tolpyralate) などのピラゾール系；ATA(アミトロール) (amitrol) などのトリアゾール系；クロマゾン (clomazone) などのイソオキサゾリジノン系；アクロニフェン (aclonifen) などのジフェニルエーテル系；その他ベフルブタミド (beflubutamid)、フルリドン (fluridone)、フルクロリドン (flurochloridone)、フルルタモン (flurtamone)、ベンゾビスクロン (benzobicyclone)、メトキシフェノン (methoxyphenone)、ケトスピラドックス (ketospiradox) などのカロチノイドなどの植物の色素合成を阻害し、白化作用を

特徴とする除草効力を示すとされているもの。

[0078] (g) グリホサート (g l y p h o s a t e)、グリホサートアンモニウム (g l y p h o s a t e - a m m o n i u m)、グリホサートイソプロピルアミン (g l y p h o s a t e - i s o p r o p y l a m i n e)、グリホサートトリメシウム(スルホサート) (s u l f o s a t e) などのグリシン系；その他のEPSP 合成酵素阻害剤。

(h) グルホシネート (g l u f o s i n a t e)、グルホシネートアンモニウム (g l u f o s i n a t e - a m m o n i u m)、ビアラホス(ビラナホス) (b i l a n a f o s) などのホスフィン酸系などのグルタミン合成酵素阻害剤；その他の植物のアミノ酸生合成を阻害することで除草効力を示すとされているもの。

(i) アシュラム (a s u l a m) などのカーバメート系；その他のDHP(ジヒドロプロテイン酸)合成酵素阻害剤。

[0079] (j) ベスロジン(ベンフルラリン) (b e n f l u r a l i n)、ブトルアリン (b u t r a l i n)、ジニトラミン (d i n i t r a m i n e)、エタルフルラリン (e t h a l f l u r a l i n)、オリザリン (o r y z a l i n)、ペンディメタリン (p e n d i m e t h a l i n)、トリフルラリン (t r i f l u r a l i n)、ニトラリン (n i t r a l i n)、プロジアミン (p r o d i a m i n e) などのジニトロアニリン系；アミプロホスメチル (a m i p r o f o s - m e t h y l)、ブタミホス (b u t a m i f o s) などのホスホロアミデート系；ジチオピル (d i t h i o p y r)、チアゾピル (t h i a z o p y r) などのピリジン系；プロピザミド (p r o p y z a m i d e)、テブタム (t e b u t a m) などのベンズアミド系；クロルタール (c h l o r t h a l)、TCTP(クロルタールジメチル) (c h l o r t h a l - d i m e t h y l) などの安息香酸系；IPC(クロルプロファム) (c h l o r p r o p h a m)、プロファム (p r o p h a m)、カルベタミド (c a r b e t a m i d e)、バーバン (b a r b a n) などのカーバメート系；フラムプロップーM (f l a m p r o p - M

）、フラムプロップーMーイソプロピル（flamprop-M-isopropyl）などのアリールアラニン系；アセトクロール（acetochlor）、アラクロール（alachlor）、ブタクロール（butachlor）、ジメタクロール（dimethachlor）、ジメテナミド（dimethenamid）、ジメテナミドーP（dimethenamid-P）、メタザクロール（metazachlor）、メトラクロール（metolachlor）、Sーメトラクロール（S-metolachlor）、ペトキサミド（pethoxamid）、プレチクロール（pretiachlor）、プロパクロール（propachlor）、プロピソクロール（propisochlor）、テニルクロール（thenylchlor）などのクロロアセトアミド系；ジフェナミド（diphenamid）、ナプロパミド（napropamide）、ナプロアニリド（naproanilide）などのアセトアミド系；フルフェナセット（flufenacet）、メフェナセット（mefenacet）などのオキシアセトアミド系；フェントラザミド（fentrazamide）などのテトラゾリノン系；その他アニロホス（anilofos）、インダノファン（indanofan）、カフェンストロール（cafenstrole）、ピペロホス（piperophos）、メチオゾリン（methiozolin）、フェノキサスルフォン（fenoxasulfone）、ピロキサスルホン（pyroxasulfone）、イプフェンカルバゾン（ipfencarbazone）などの植物の微小管重合や微小管形成、細胞分裂を阻害することあるいは超長鎖脂肪酸（Very Long Chain Fatty Acid：VLCFA）生合成を阻害することで除草効力を示すとされているもの。

[0080] （k）DBN（ジクロベニル）（dichlobenil）、DCBN（クロルチアミド）（chlorthiamid）などのニトリル系；イソキサベン（isoxaben）などのベンズアミド系；フルポキサム（flupoxam）などのトリアゾロカルボキサミド系；キンクロラック（quinclorac）などのキノリンカルボン酸系；その他トリアジフラム（triazif

lam)、インダジフラム(indaziflam)などの細胞壁(セルロース)合成を阻害することで除草効力を示すとされているもの。

(l) DNOC、DNBP(ジノセブ)(dinoseb)、ジノテルブ(dinoterb)などのジニトロフェノール系;その他のアンカップリング(膜破壊)により除草効力を示すとされているもの。

[0081] (m) ブチレート(butylate)、ヘキシルチオカルバム(シクロエート)(cycloate)、ジメピペレート(dimepiperate)、EPTC、エスプロカルブ(esprocarb)、モリネート(molinate)、オルベンカルブ(orbencarb)、ペブレート(pebulate)、プロスルホカルブ(prosulfocarb)、ベンチオカーブ(チオベンカルブ)(thiobencarb)、チオカルバジル(thiocarbazil)、トリアレート(triallate)、バーナレート(vernoilate)、ジアレート(diallate)などのチオカーバメート系;SAP(ベンスリド)(bensulide)などのホスホロジチオエート系;ベンフレセート(benfuresate)、エトフメセート(ethofumesate)などのベンゾフラン系;TCA、DPA(ダラポン)(dalapon)、テトラピオン(フルプロパネート)(flupropionate)などのクロロ炭酸系;その他の植物の脂質生合成を阻害することで除草効力を示すとされているもの。

[0082] (n) クロメプロップ(clomeprop)、2,4-PA(2,4-D)、2,4-DB、ジクロルプロップ(dichlorprop)、MCPA、MCPB、MCP(メコプロップ)(mecoprop)などのフェノキシカルボン酸系;クロランベン(chloramben)、MDBA(ジカンバ)(dicamba)、TCBA(2,3,6-TBA)などの安息香酸系;クロピラリド(clopyralid)、アミノピラリド(aminopyralid)、フルロキシピル(fluroxypyr)、ピクロラム(picloram)、トリクロピル(triclopyr)、ハロウキシフェン(haloxifen)などのピリジンカルボン酸系;キンクロラック(quinclorac)、キンメラック

(quinmerac)などのキノリンカルボン酸系；NPA(ナプタラム) (naptalam)、ジフルフェンゾピル(diflufenzopyr)などのフタラメートセミカルバゾン系；その他ベナゾリン(benazolin)、ダイフルフェンゾピル(diflufenzopyr)、フルオキシピル(fluroxypyr)、クロロフルレノール(chlorflurenol)、アミノシクロピラクロール(aminocyclopyrachlor)、DAS534などの植物のホルモン作用を攪乱することで除草効力を示すとされているもの。

[0083] (o) フランプロップMメチル/イソプロピル(flamprop-isopropyl)などのアリールアミノプロピオン酸系；ジフェンゾコート(difenzoquat)などのピラゾリウム系；DSMA、MSMAなどの有機ヒ素系；その他ブロモブチド(bromobutide)、(クロル)-フルレノール(chlorflurenol)、シンメチリン(cinmethylin)、クミルロン(cumyluron)、ダゾメット(dazomet)、ダイムロン(daimuron)、メチルダイムロン(methyl-dymron)、エトベンザニド(etobenzanid)、ホサミン(fosamine)、オキサジクロメホン(oxaziclomefone)、オレイン酸(oleic acid)、ペラルゴン酸(pelargonic acid)、ピリブチカルブ(pyributicarb)、エンドタール(endothalil)、塩素酸塩(sodiumchlorate)、メタム(metam)、キノクラミン(quinoclamine)、シクロピリモレート(cyclopyrimorate)、トリディファン(tridiphane)、クラシフォス(clacyfos)などの除草剤。

[0084] 2. 植物成長抑制方法

本発明の植物成長抑制剤は、対象植物が発芽もしくは生育する場所に施用することにより、植物の成長を抑制することができる。本発明において、対象植物は、景観や安全性の観点から問題となる植物、いわゆる雑草といわれる植物である。

[0085] 対象植物としては、例えば、アオゲイトウ、アオビユ、アキノノゲシ、ア

メリカオニアザミ、アメリカセンダングサ、アメリカフウロ、アレチウリ、アレチノギク、アレチマツヨイグサ、イタドリ、イヌガラシ、イヌタデ、シロイヌナズナ、イヌビユ、イヌホオズキ、ウシハコベ、ウマゴヤシ、ウラジロチチコグサ、エノキグサ、オオアレチノギク、オオイヌノフグリ、オオチドメ、オオニシキソウ、オオバコ、オニタビラコ、オニノゲシ、オヒシバ、オランダミミナグサ、カタバミ、カヤツリグサ、カラスノエンドウ、ギシギシ類、キハマスゲ、キュウリグサ、ゲンバイナズナ、コナスビ、コニシキソウ、コハコベ、コヒルガオ、シロツメクサ、スイバ、スカシタゴボウ、スギナ、スズメノエンドウ、スズメノカタビラ、スズメノヤリ、スベリヒユ、セイタカアワダチソウ、セイヨウタンポポ、ソバカズラ、タカサブロウ、タチイヌノフグリ、タチツボスミレ、タネツケバナ、タビラコ、チガヤ、チドメグサ類、チチコグサ、チョウセンアサガオ、ツメクサ、トウダイグサ、トキンソウ、ナズナ、ノゲシ、ノボロギク、ノミノフスマ、ハキダメギク、ハハコグサ、ハルジオン、ハマスゲ、ハルタデ、ヒメオドリコソウ、ヒメクグ、ヒメジョオン、ヒメスイバ、ヒメムカシヨモギ、ブタナ、フラサバソウ、ヘビイチゴ、ヘラオオバコ、ホトケノザ、ミチャナギ、ミヤコグサ、ムラサキカタバミ、メドハギ、メヒシバ類、メリケンカルカヤ、ヤハズソウ、ヨモギ類、ワルナスビ等の雑草が挙げられる。

[0086] 本発明の植物成長抑制剤の施用場所は、特に限定されず、庭園や公園、空き地、道路、河川敷などの土壌であっても、河川や湖、沼のほとりなどの湿地であってもよい。

[0087] 施用方法は、対象植物の種類や環境条件等を考慮して、従来公知の方法を採用すればよい。本発明の植物成長抑制剤を、対象植物の茎や葉に直接散布する方法であってもよいし、土壌の表面に散布する方法であってもよいし、土壌に混合する方法であってもよい。また、本発明の植物成長抑制剤を、湿地の水面に散布したり、湿地の水に溶解又は分散させてもよい。例えば、上記したような雑草が発芽する土壌に、本発明の植物成長抑制剤を散布する方法が挙げられる。また、雑草の発芽が予想される場所に、本発明の植物成長

抑制剤を予め施用することで、雑草の発生を抑制できる。

[0088] 本発明の植物成長抑制剤の使用量は、化合物（A）の特性を損なわない範囲で、有効成分である化合物の種類、化合物（A）の含有量、対象植物、環境条件、使用する剤型などを考慮して、適宜決定して用いればよい。

[0089] 本発明の植物成長抑制剤は、植物への施用（茎葉散布）、植物の生育土壌への施用（土壌施用）、田面水への施用（水面施用）、種子への施用（種子処理）などに適している。本発明の植物成長抑制剤は水で低濃度に希釈して使用することができる。

[0090] 茎葉散布に用いる場合には、上記の如く水で希釈した植物成長抑制剤を、10アール当たり10～300L散布するのが好ましく、10～100L散布するのがより好ましい。

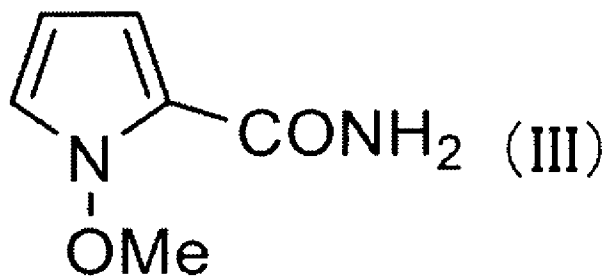
土壌施用および水面施用などに用いる場合には、上記の如く水で希釈した植物成長抑制剤を、成分（A）が、10アール当たり0.1～1000gとなる様に散布することが好ましく、10～100gとなる様に散布するのがより好ましい。

[0091] 3 新規化合物

上記式（I'）で表される化合物のうち、以下の式（III）又は式（IV）で表される化合物は新規化合物を包含する。

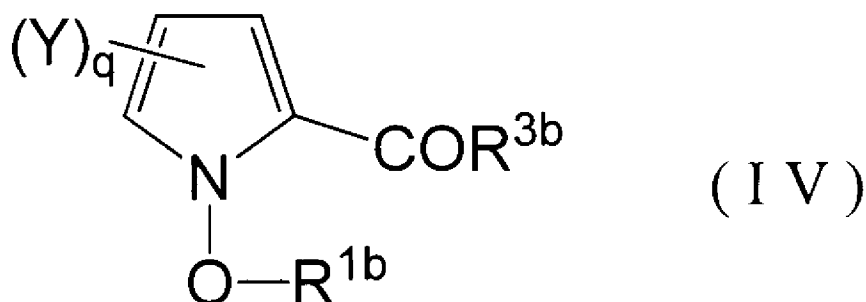
[式（III）で表される化合物]

[0092] [化10]



[0093] [式（IV）で表される化合物]

[0094] [化11]



[0095] 式 (IV) における各置換基について、以下に説明する。

(R^{1b})

式 (IV) において、R^{1b}は、置換若しくは無置換のC₂～C₂₀アルキル基、置換若しくは無置換のC₆～C₁₄アリール基、置換若しくは無置換の5～10員ヘテロアリール基、置換若しくは無置換のC₆～C₁₀アリールC₁～C₆アルキル基、又は置換若しくは無置換の5～10員ヘテロアリールC₁～C₆アルキル基である。

この中でも、R^{1b}は、置換若しくは無置換のC₂～C₂₀アルキル基、置換若しくは無置換のC₆～C₁₄アリール基、又は置換若しくは無置換のC₆～C₁₀アリールC₁～C₆アルキル基であることが好ましく、置換若しくは無置換のC₂～C₂₀アルキル基、又は置換若しくは無置換のC₆～C₁₀アリールC₁～C₆アルキル基であることがより好ましい。

[0096] 「置換若しくは無置換のC₂～C₂₀アルキル基」の「C₂～C₂₀アルキル基」とは、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数2～20のアルキル基を意味し、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチルなどが挙げられる。

C₂～C₂₀アルキル基は、炭素数3以上であることがより好ましい。また、炭素数12以下であることが好ましい。

また、C₂～C₂₀アルキル基は、直鎖状であることが好ましい。

[0097] C₂～C₂₀アルキル基に置換できる置換基としては、ハロゲン原子、水酸基

、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基、シアノ基などが挙げられるが、これに限定されない。

また、置換基は、同一又は異なった置換基を1以上有してよい。

ハロゲン原子としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基などが挙げられる。

$C_1 \sim C_6$ アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などが挙げられる。

$C_6 \sim C_{10}$ アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

5～6員ヘテロアリール基としては、例えば、ピロリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、テトラゾリル基などの5員ヘテロアリール基；

ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基などの6員ヘテロアリール基などが挙げられる。

$C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基などが挙げられる。

$C_6 \sim C_{10}$ アリール基、5～6員ヘテロアリール基、又は $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基上に置換できる置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基などの $C_1 \sim C_6$ アルキル基；

水酸基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などの $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基；フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基などのハロゲノ基；クロロメチル基、クロロエチル基、トリフルオロメチル基、1, 2-ジクロロ-*n*-プロピル基、1-フルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロ-*n*-ペンチル基などの $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基；トリフル

オロメトキシ基、2-クロロ-n-プロポキシ基、2,3-ジクロロブトキシ基などの $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基；シアノ基；ニトロ基などが挙げられる。

[0098] 「置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{14}$ アリール基」の「 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基」とは、環を構成する炭素数が6～14の芳香族炭化水素環を意味し、単環であっても、多環であってもよい。

$C_6 \sim C_{14}$ アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基などが挙げられ、好適な $C_6 \sim C_{14}$ アリール基のひとつとしてフェニル基が挙げられる。

[0099] $C_6 \sim C_{14}$ アリール基に置換できる置換基としては、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、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基、シアノ基などが挙げられるが、これに限定されない。また、置換基は、同一又は異なった置換基を1以上有してよい。上記のハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、および $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基の具体例としては、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルキル基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基が該当する。

$C_1 \sim C_6$ アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基などが挙げられる。

$C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基としては、クロロメチル基、クロロエチル基、トリフルオロメチル基、1,2-ジクロロ-n-プロピル基、1-フルオロ-n-ブチル基、パーフルオロ-n-ペンチル基などが挙げられる。

$C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基としては、トリフルオロメトキシ基、2-クロロ-n-プロポキシ基、2,3-ジクロロブトキシ基などが挙げられる。

[0100] 「置換若しくは無置換の5～10員ヘテロアリール基」の「5～10員ヘテ

「ロアリール基」とは、酸素原子、硫黄原子および窒素原子からなる群より選択される1個以上のヘテロ原子を環構成元素として含む芳香族環を意味し、単環であっても、多環であってもよい。

5～10員ヘテロアリール基としては、例えば、ピロリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、テトラゾリル基などの5員ヘテロアリール基；ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基などの6員ヘテロアリール基；インドリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基などの9員ヘテロアリール基；キノリニル基、イソキノリニル基、キノキサリニル基などの10員ヘテロアリール基を挙げることができる。

[0101] 5～10員ヘテロアリール基に置換できる置換基としては、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、 $C_1\sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1\sim C_6$ ハロアルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6\sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、置換若しくは無置換の $C_6\sim C_{10}$ アリールオキシ基、シアノ基などが挙げられるが、これに限定されない。また、置換基は、同一又は異なった置換基を1以上有してよい。上記のハロゲン原子、 $C_1\sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6\sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、および $C_6\sim C_{10}$ アリールオキシ基の具体例としては、「 $C_2\sim C_{20}$ アルキル基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基が挙げられる。

上記の $C_1\sim C_6$ アルキル基、 $C_1\sim C_6$ ハロアルキル基、および $C_1\sim C_6$ ハロアルコキシ基の具体例としては、「 $C_6\sim C_{14}$ アリール基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基が挙げられる。

[0102] 「置換若しくは無置換の $C_6\sim C_{10}$ アリール $C_1\sim C_6$ アルキル基」

「 $C_6\sim C_{10}$ アリール $C_1\sim C_6$ アルキル基」は、1個以上のアリール基により置換されたアルキル基である。

$C_6 \sim C_{10}$ アリール $C_1 \sim C_6$ アルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、などが挙げられる。好適な $C_6 \sim C_{10}$ アリール $C_1 \sim C_6$ アルキル基のひとつは、ベンジル基である。

[0103] $C_6 \sim C_{10}$ アリール $C_1 \sim C_6$ アルキル基に置換できる置換基としては、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、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基、シアノ基などが挙げられるが、これに限定されない。また、置換基は、同一又は異なった置換基を1以上有してよい。

上記のハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、および $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基の具体例としては、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルキル基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基が挙げられる。

上記の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、および $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基の具体例としては、「 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基が挙げられる。

[0104] 「置換若しくは無置換の5～10員ヘテロアリール $C_1 \sim C_6$ アルキル基」の「5～10員ヘテロアリール $C_1 \sim C_6$ アルキル基」は、1個以上のヘテロアリール基により置換されたアルキル基である。

5～10員ヘテロアリール $C_1 \sim C_6$ アルキル基としては、例えば、フリルメチル基、ピリジルメチル基、ピリジリエチル基などが挙げられる。

[0105] 5～10員ヘテロアリール $C_1 \sim C_6$ アルキル基に置換できる置換基としては、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、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～10員ヘテロアリール基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基、シアノ基などが挙げら

れるが、これに限定されない。また、置換基は、同一又は異なった置換基を1以上有してよい

上記のハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、および $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基の具体例としては、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルキル基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基が挙げられる。

上記の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、および $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基の具体例としては、「 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基が挙げられる。

[0106] (R^{3b})

式(IV)において、 R^{3b} は、OH、置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、又は式： $N(R^4)_2$ で表される基(式中、 R^4 は、水素原子又は置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、二つの R^4 が一緒になって2価の有機基を形成してもよい。)を表し、

[0107] 「置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基」の「 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基」とは、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1～6のアルコキシ基を意味し、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

$C_1 \sim C_6$ アルコキシ基に置換できる置換基としては、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、シアノ基などが挙げられるが、これに限定されない。また、置換基は、同一又は異なった置換基を1以上有してよい。

上記のハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、および置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基の具体例としては、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルキル基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基が挙げられる。

[0108] 「式： $N(R^4)_2$ で表される基」の R^4 は、水素原子又は置換若しくは無置換

の $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表す。

「 $C_1 \sim C_6$ アルキル基」とは、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1～6のアルキル基を意味し、メチル基、エチル基などが挙げられる。

$C_1 \sim C_6$ アルキル基に置換できる置換基としては、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、シアノ基などが挙げられるが、これに限定されない。また、置換基は、同一又は異なった置換基を1以上有してよい。

上記のハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、および置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基の具体例としては、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基が挙げられる。

[0109] 二つの R^4 が一緒になって形成できる2価の有機基としては、ジメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基などの $C_2 \sim C_5$ アルキレン基、ジメチレンオキシジメチレン基などの $C_2 \sim C_3$ アルキレンオキシ $C_2 \sim C_3$ アルキレン基などが挙げられる。

[0110] (Y、q)

式(IV)において、Yは、置換基を表し、qは0～3のいずれかの整数を表す。

置換基としては、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、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基、シアノ基などが挙げられるが、これに限定されない。また、置換基は、同一又は異なった置換基を1以上有してよい。

上記のハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基、および $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基の具体例としては、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルキル基に置換で

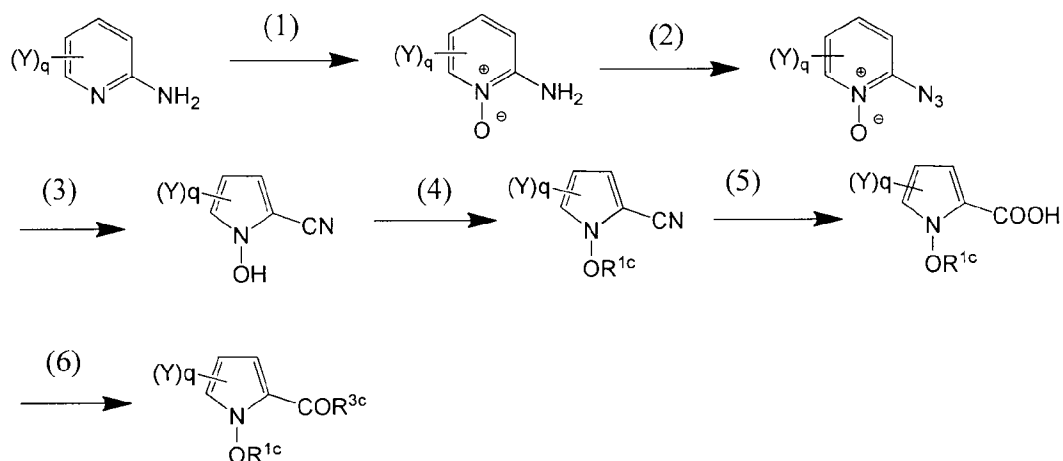
きる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基が挙げられる。

上記の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、および $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基の具体例としては、「 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基に置換できる置換基」にて例示したそれぞれの置換基と同様の置換基が挙げられる。

[0111] (合成法)

上記(ⅠⅠⅠ)又は式(ⅠⅤ)で表される化合物は、公知の方法により、合成できるが、例えば、以下の方法により可能である。

[0112] [化12]



上記反応式中、Y及びqは、式(ⅠⅤ)中の各定義と同じである。R^{1c}は、メチル基又は式(ⅠⅤ)中のR^{1b}の定義と同じである。R^{3c}は、式(ⅠⅤ)中のR^{3b}の定義からOH基を除いたものである。

[0113] 上記反応式のうち、重要な製造中間体であるN-ヒドロキシー-2-シアノピロールの調製方法について説明する。

N-ヒドロキシー-2-シアノピロールは、2-アジドピリジン N-オキシドの熱転移反応により調製することができる。例えば、European Journal of Organic Chemistry、Volume 2004、Issue 21、4492-4502に記載の方法を参考にすることができる。

[0114] 反応(1) ピリジン環のN原子の酸化

ピリジン環のN原子は、mCPBAを用いて酸化することで定量的に酸化

することができる。クロロホルム溶媒中、0℃～室温条件にて反応させることが好ましい。

[0115] 反応(2) アミノ基のアジ化

アミノ基のアジ化反応には、アミノ基をジアゾ化した後、金属アジ化物による置換反応を用いることができる。低温下で、2-アミノピリジン N-オキシドを塩酸塩とした後、亜硝酸ナトリウムと反応させてジアゾ化する。ジアゾ化後、さらに、金属アジ化物の水溶液を慎重に滴下することで、2-アジドピリジン N-オキシドを得ることができる。

[0116] 反応(3) ピリジン環のピロール環への変換

2-アジドピリジン N-オキシドをベンゼン溶媒中熱分解することで、窒素の脱離と開環反応が起こり、続く再環化反応により、結果2-シアノ-1-ヒドロキシピロールを得ることができる。

反応溶媒は、ベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素を用いることが好ましく、還流下または封管中で加熱することが好ましい。

なお、工程(4)(OH基のOR_{1a}基への変換)、工程(5)(シアノ基のカルボキシル基への変換)及び工程(6)(カルボキシル基のエステル化又はアミド化)は、慣用的な手法であり、説明を省略するが、たとえば、実施例に記載の方法に準じて行うことが可能である。

実施例

[0117] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

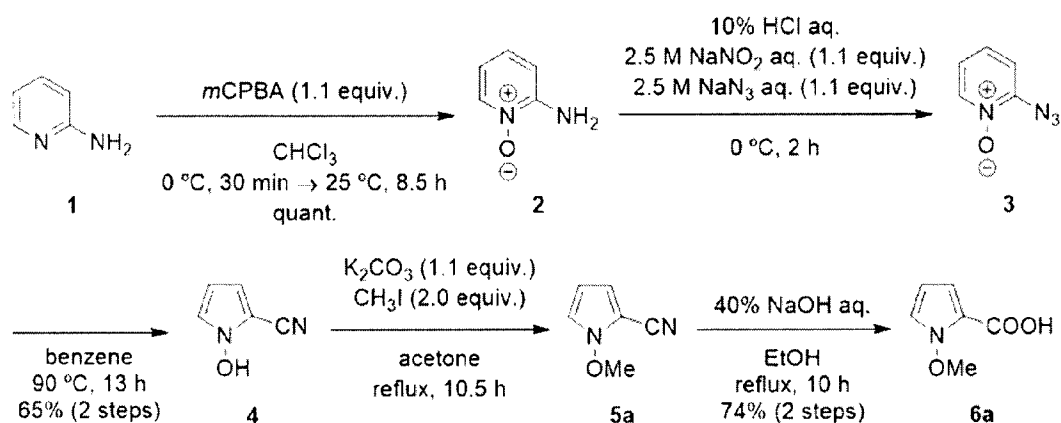
[0118] 下記実施例1～実施例7および比較例1の化合物の合成において、全ての反応は薄層クロマトグラフィーにより観測した。(Merck 60 F254 precoated silica gel plates (0.25 mm thickness))。¹H及び¹³C NMRは日本分光ECX 500 FT-NMR核磁気共鳴装置により観測した。ESI MSは島津LCMS-2020により測定した。精製のためのカラムクロマトグラフィーには関東化学シリカゲル60Nをプレパラティブ薄層クロマトグラフィー

ーにはMerck 60 F254 precoated silica gel plates (0.25 mm thickness)を使用した。

[0119] [実施例1]

下記スキームに従い、1-メトキシ-1H-ピロール-2-カルボン酸（化合物（6a））を合成した。

[0120] [化13]



[0121] (1-1) 2-アミノピリジン 1-オキサイド (2-aminopyridine 1-oxide、化合物 (2)) の合成

[0122] 0度 に冷却した 2-アミノピリジン (化合物 (1))、2.0 g、22 mmol) のクロロホルム溶液 (220 mL) に 3-クロロ過安息香酸 (*m*CPBA、5.6 g、24 mmol) を加えた。反応混合液を 30 分間、反応温度 0°C で攪拌したのち、室温まで昇温し、8.5 時間攪拌した。反応混合液を減圧留去により有機溶媒を除いた。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 25% メタノール/酢酸エチル) により精製し、目的とする 2-アミノピリジン 1-オキサイド (化合物 (2)) をオレンジ色固体として定量的 (2.5 g) に得た。

[0123] 物性データ

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.10 (d, $J = 6.5$ Hz, 1H), 7.13 (t, $J = 8.0$

Hz, 1H), 6.76 (d, J = 4.3 Hz, 1H), 6.64 (t, J = 3.5 Hz, 1H), 5.62 (br s, 2H); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 150.3, 137.9, 128.4, 113.7, 109.8; ESI-MS m/z 111 $[\text{M}+\text{H}]^+$

[0124] (I I - 1) 2-アジドピリジン 1-オキサイド (2-azidopyridine 1-oxide、化合物 (3)) の合成

[0125] 0度で冷却した化合物 (2) (200 mg, 1.8 mmol) の10%塩酸水溶液 (6.0 mL) に2.5 M亜硝酸ナトリウム水溶液 (800 μL) を慎重に加え、30分間攪拌した。この溶液に、2.5 Mアジ化ナトリウム水溶液 (800 μL) を慎重に加えていき、2時間攪拌した。分液ロートに移し、クロロホルム (10 mL) を用いて8回抽出した。合わせた有機 (クロロホルム) 層は硫酸マグネシウムを適量加え乾燥させ、その後、硫酸マグネシウムをろ過で取り除いた。乾燥後の有機層を減圧留去により有機溶媒を除いき、組成性物 (化合物 (3)) を得た。なお、得られた粗生成物 (化合物 (3)) はそのまま次の反応へ用いた。

[0126] (I I I - 1) 1-ヒドロキシー1H-ピロール-2-カルボニトリル (1-hydroxy-1H-pyrrole-2-carbonitrile、化合物 (4)) の合成

[0127] アルゴン雰囲気下、上記 (I I - 1) で得られた粗生成物 (化合物 (3)) のベンゼン溶液 (4.5 mL) をシールドチューブを用いて90度で13時間攪拌した。反応混合液を減圧留去により有機溶媒を除いた。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 10%酢酸エチル/n-ヘキサン $\rightarrow$ 20%酢酸エチル/n-ヘキサン) により精製し、目的とする1-ヒドロキシー1H-ピロール-2-カルボニトリル (化合物 (4)) を淡褐色オイルとして2段階収率65% (128 mg) 得た。

[0128] 物性データ

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 6.97 (dd, J = 2.0, 2.8 Hz, 1H), 6.62 (dd, J = 2.0, 4.8 Hz, 1H), 6.02 (dd, J = 2.8, 5.3 Hz, 1H); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 123.4, 116.3, 112.7, 105.5, 100.4; ESI-MS m/z 107 $[\text{M}-\text{H}]^-$

[0129] (I V-1) 1-メトキシ-1H-ピロール-2-カルボニトリル (1-methoxy-1H-pyrrole-2-carbonitrile、化合物(5a))の合成

[0130] アルゴン雰囲気下、化合物(4) (98 mg, 0.91 mmol) のアセトン溶液 (3.9 mL) に炭酸カリウム (140 mg, 1.0 mmol) とヨードメタン (110 μ L, 1.8 mmol) を加えた。反応混合液を90度で10.5時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷ましたのち、ろ過により反応系内の固形物を取り除いた。この際、アセトンで反応混合物を溶出した。集めたる液の有機溶媒を減圧留去し、分液ロートに移し、ジエチルエーテル (10 mL) を用いて3回抽出した。合わせた有機 (ジエチルエーテル) 層は硫酸マグネシウムを適量加え乾燥させ、その後、硫酸マグネシウムをろ過で取り除いた。乾燥後の有機層を減圧留去により有機溶媒を除き、粗生成物 (化合物(5a)) を得た。なお、得られた粗生成物 (化合物(5a)) はそのまま次の反応へ用いた。

[0131] (V-1) 1-メトキシ-1H-ピロール-2-カルボン酸 (1-methoxy-1H-pyrrole-2-carboxylic acid、化合物(6a))の合成

[0132] 上記 (I V-1) で得られた粗生成物 (化合物(5a)) のエタノール溶液 (1.9 mL) に40%水酸化ナトリウム水溶液 (1.2 mL) を加えた。反応混合液を110度で10時間攪拌し、反応混合物を室温まで冷ましたのち、反応混合液を減圧留去により有機溶媒を除いた。水を適量加えたのち、50%リン酸水溶液を用いてpH3に合わせた。分液ロートに移し、クロロホルム (10 mL) を用いて3回抽出した。合わせた有機 (クロロホルム) 層は硫酸マグネシウムを適量加え乾燥させ、その後、硫酸マグネシウムをろ過で取り除いた。乾燥後の有機層を減圧留去により有機溶媒を除いた。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム $\rightarrow$ 5%メタノール/クロロホルム) により精製し、目的とする1-メトキシ-1H-ピロール-2-カルボン酸 (化合物(6a)) を淡褐色固体

として２段階収率 74% (104 mg) 得た。

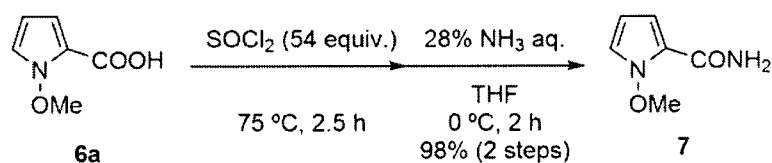
[0133] 物性データ

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.06–7.04 (m, 1H), 6.91–6.90 (m, 1H), 6.07–6.05 (m, 1H), 4.12 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 164.5, 123.5, 117.3, 116.1, 105.0, 67.9; ESI-MS m/z 140 $[\text{M-H}]^-$

[0134] [実施例 2]

下記スキームに従って、1-メトキシ-1H-ピロール-2-カルボキサミド (1-methoxy-1H-pyrrole-2-carboxamide、化合物 (7)) を合成した。

[0135] [化14]



[0136] (1-2) 化合物 (6a) の合成

化合物 (6a) は、実施例 1 と同様にして得た。

[0137] (11-2) 1-メトキシ-1H-ピロール-2-カルボキサミド (1-methoxy-1H-pyrrole-2-carboxamide、化合物 (7)) の合成

[0138] アルゴン雰囲気下、化合物 (6a) (50 mg, 0.35 mmol) に塩化チオニル (1.4 mL, 1.9 mmol) を加えた。反応混合液を 75 度で 2.5 時間攪拌し、反応混合物を室温まで冷ましたのち、反応混合液を減圧留去により塩化チオニルを除いた。得られた粗生成物に脱水テトロヒドロフラン (THF, 2.0 mL) を加え、反応混合液を 0 度に冷却したのち、28% アンモニア水 (3.9 mL) を慎重に加えた。反応混合液を 0 度で 2 時間攪拌し、反応混合液を減圧留去により有機溶媒を除いた。得られた粗生成物にクロロホルム (10 mL) を加えて溶解させ、分液ロートに移し、ア

ンモニア水（10 mL）を加え、有機層を抽出した。この操作を計3回繰り返した。合わせた有機（クロロホルム）層は硫酸マグネシウムを適量加え乾燥させ、その後、硫酸マグネシウムをろ過で取り除いた。乾燥後の有機層を減圧留去により有機溶媒を除いた。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：3%メタノール／クロロホルム）により精製し、目的とする1-メトキシ-1H-ピロール-2-カルボキサミド（化合物（7））を黄土色オイルとして2段階収率98%（49 mg）得た。

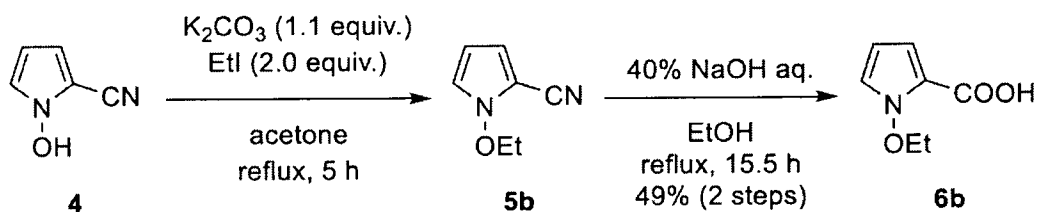
[0139] 物性データ

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 6.93 (t, $J = 1.3$ Hz, 1H), 6.76 (dd, $J = 1.8$, 4.3 Hz, 1H), 6.05 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 4.08 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 161.1, 121.0, 119.9, 112.2, 105.0, 68.3; ESI-MS m/z 141 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$

[0140] [実施例3]

下記スキームに従い、1-エトキシ-1H-ピロール-2-カルボン酸（化合物（6b））を合成した。

[0141] [化15]



[0142] (I-3) 化合物（4）の合成

化合物（4）は、実施例1の（I-1）～（III-1）と同様にして得た。

[0143] (II-3) 1-エトキシ-1H-ピロール-2-カルボニトリル（1-ethoxy-1H-pyrrole-2-carbonitrile、化合物（5b））の合成

アルゴン雰囲気下、化合物（4）（10 mg, 93 μmol ）のアセトン溶液（400 μL ）に炭酸カリウム（14 mg, 0.1 mmol）とヨード

エタン (15 μ L, 0.19 mmol) を加えた。反応混合液を70度で5時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷ましたのち、ろ過により反応系内の固形物を取り除いた。この際、アセトンで反応混合物を溶出した。集めたる液の有機溶媒を減圧留去し、分液ロートに移し、ジエチルエーテル (10 mL) を用いて3回抽出した。合わせた有機 (ジエチルエーテル) 層は硫酸マグネシウムを適量加え乾燥させ、その後、硫酸マグネシウムをろ過で取り除いた。乾燥後の有機層を減圧留去により有機溶媒を除き、粗生成物 (化合物 (5b)) を得た。なお、得られた粗生成物 (化合物 (5b)) はそのまま次の反応へ用いた。

[0144] (111-3) 1-エトキシ-1H-ピロール-2-カルボン酸 (1-ethoxy-1H-pyrrole-2-carboxylic acid、化合物 (6b)) の合成

[0145] 上記 (111-3) で得られた粗生成物 (化合物 (5b)) のエタノール溶液 (200 μ L) に40%水酸化ナトリウム水溶液 (130 μ L) を加えた。反応混合液を110度で15.5時間攪拌し、反応混合物を室温まで冷ましたのち、反応混合液を減圧留去により有機溶媒を除いた。水を適量加えたのち、50%リン酸水溶液を用いてpH3に合わせた。分液ロートに移し、クロロホルム (10 mL) を用いて3回抽出した。合わせた有機 (クロロホルム) 層は硫酸マグネシウムを適量加え乾燥させ、その後、硫酸マグネシウムをろ過で取り除いた。乾燥後の有機層を減圧留去により有機溶媒を除いた。得られた粗生成物は薄層クロマトグラフィー (展開溶媒: 5%メタノール/クロロホルム) により精製し、目的とする1-エトキシ-1H-ピロール-2-カルボン酸 (化合物 (6b)) を褐色固体として2段階収率49% (7.0 mg) 得た。

[0146] 物性データ

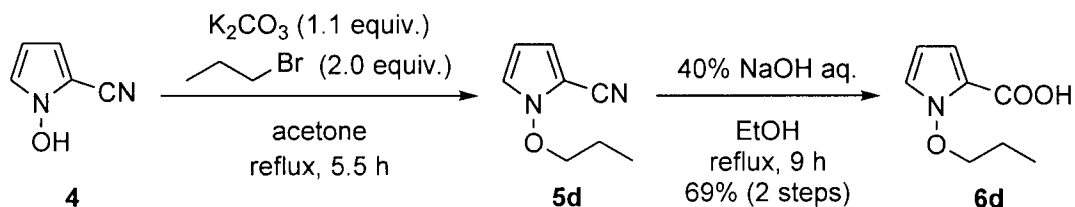
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.02 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 6.91 (dd, $J = 1.3$, 2.3 Hz, 1H), 6.04 (dd, $J = 2.8$, 2.4 Hz, 1H), 4.33 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.37 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 164.3, 124.3,

117.6, 116.0, 104.8, 76.4, 13.5; ESI-MS m/z 156 $[M+H]^+$, 154 $[M-H]^-$

[0147] [実施例 4]

下記スキームに従い、1-プロポキシ-1H-ピロール-2-カルボン酸
(化合物 (6 d)) を合成した。

[0148] [化16]



[0149] (I-4) 化合物 (4) の合成

化合物 (4) は、実施例 1 の (I-1) ~ (III-1) と同様にして得た。

[0150] (II-4) 1-プロポキシ-1H-ピロール-2-カルボニトリル (1-propoxy-1H-pyrrole-2-carbonitrile、化合物 (5 d)) の合成

[0151] アルゴン雰囲気下、化合物 (4) (50 mg, 0.46 mmol) のアセトン溶液 (2.0 mL) に炭酸カリウム (70 mg, 0.51 mmol) と 1-ブromopropane (84 μL , 0.93 mmol) を加えた。反応混合液を 70 度で 5.5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷ましたのち、ろ過により反応系内の固形物を取り除いた。この際、アセトンで反応混合物を溶出した。集めたる液の有機溶媒を減圧留去し、分液ロートに移し、ジエチルエーテル (10 mL) を用いて 3 回抽出した。合わせた有機 (ジエチルエーテル) 層は硫酸マグネシウムを適量加え乾燥させ、その後、硫酸マグネシウムをろ過で取り除いた。乾燥後の有機層を減圧留去により有機溶媒を除き、粗生成物 (化合物 (5 d)) を得た。得られた粗生成物 (化合物 (5 d)) はそのまま次の反応へ用いた。

[0152] (III-4) 1-プロポキシ-1H-ピロール-2-カルボン酸 (1-propoxy-1H-pyrrole-2-carboxylic acid

d、化合物（6 d））の合成

[0153] 上記（11-4）で得られた粗生成物（化合物（5 d））のエタノール溶液（980 μ L）に40%水酸化ナトリウム水溶液（630 μ L）を加えた。反応混合液を110度で9時間攪拌し、反応混合物を室温まで冷ましたのち、反応混合液を減圧留去により有機溶媒を除く。水を適量加えたのち、50%リン酸水溶液を用いてpH3に合わせた。分液ロートに移し、クロロホルム（10 mL）を用いて3回抽出した。合わせた有機（クロロホルム）層は硫酸マグネシウムを適量加え乾燥させ、その後、硫酸マグネシウムをろ過で取り除いた。乾燥後の有機層を減圧留去により有機溶媒を除いた。得られた粗生成物はシリカゲルクロマトグラフィー（展開溶媒：1%メタノール／クロロホルム）により精製し、目的とする1-プロポキシ-1H-ピロール-2-カルボン酸（化合物（6 d））を褐色固体として2段階収率69%（54 mg）得た。

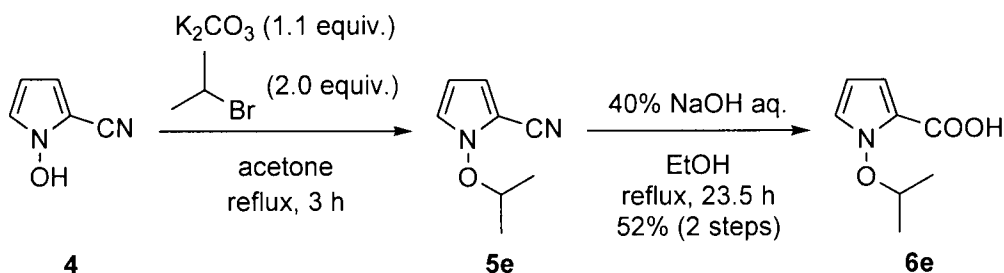
[0154] 物性データ

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.02–7.01 (m, 1H), 6.92 (dd, $J = 2.5, 2.3$ Hz, 1H), 6.05–6.03 (m, 1H), 4.22 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.79 (sext, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.05 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 164.6, 124.2, 117.6, 116.0, 104.8, 82.2, 21.4, 10.3; ESI-MS m/z 170 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 168 $[\text{M}-\text{H}]^-$

[0155] [実施例5]

下記スキームに従い、1-イソプロポキシ-1H-ピロール-2-カルボン酸（化合物（6 e））を合成した。

[0156] [化17]



[0157] (I-5) 化合物(4)の合成

化合物(4)は、実施例1の(I-1)～(III-1)と同様にして得た。

[0158] (II-5) 1-イソプロポキシ-1H-ピロール-2-カルボニトリル (1-isopropoxy-1H-pyrrole-2-carbonitrile、化合物(5e))の合成

[0159] アルゴン雰囲気下、化合物(4) (74 mg, 0.68 mmol) のアセトン溶液 (3.0 mL) に炭酸カリウム (100 mg, 0.75 mmol) と 2-ブロモプロパン (130 μ L, 1.4 mmol) を加えた。反応混合液を 70 度で 3 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷ましたのち、ろ過により反応系内の固形物を取り除いた。この際、アセトンで反応混合物を溶出した。集めたろ液の有機溶媒を減圧留去し、分液ロートに移し、ジエチルエーテル (10 mL) を用いて 3 回抽出した。合わせた有機 (ジエチルエーテル) 層は硫酸マグネシウムを適量加え乾燥させ、その後、硫酸マグネシウムをろ過で取り除いた。乾燥後の有機層を減圧留去により有機溶媒を除き、粗生成物 (化合物(5e)) を得た。なお、得られた粗生成物 (化合物(5e)) はそのまま次の反応へ用いた。

[0160] (III-5) 1-イソプロポキシ-1H-ピロール-2-カルボン酸 (1-isopropoxy-1H-pyrrole-2-carboxylic acid、化合物(6e))の合成

[0161] 上記 (II-5) で得られた粗生成物 (化合物(5e)) のエタノール溶液 (1.5 mL) に 40% 水酸化ナトリウム水溶液 (940 μ L) を加えた。反応混合液を 110 度で 23.5 時間攪拌し、反応混合物を室温まで冷ましたのち、反応混合液を減圧留去により有機溶媒を除いた。水を適量加えたのち、50% リン酸水溶液を用いて pH 3 に合わせた。分液ロートに移し、クロロホルム (10 mL) を用いて 3 回抽出した。合わせた有機 (クロロホルム) 層は硫酸マグネシウムを適量加え乾燥させ、その後、硫酸マグネシウムをろ過で取り除いた。乾燥後の有機層を減圧留去により有機溶媒を除いた。

。得られた粗生成物はシリカゲルクロマトグラフィー（展開溶媒：１％メタノール／クロロホルム）により精製し、目的とする１－イソプロポキシ－１Ｈ－ピロール－２－カルボン酸（化合物（６e））を褐色固体として２段階収率５２％（６０mg）得た。

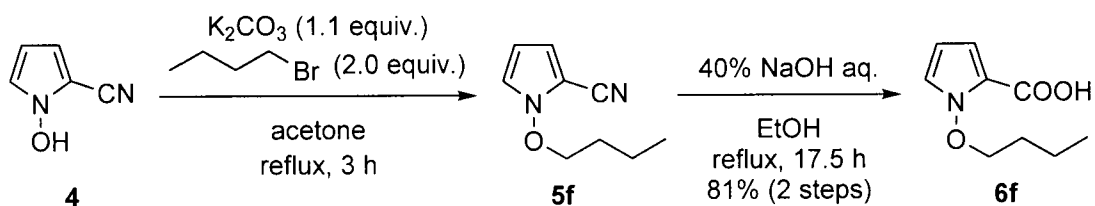
[0162] 物性データ

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 6.97 (t, $J = 2.8$ Hz, 1H), 6.93 (dd, $J = 2.0$, 4.5 Hz, 1H), 6.03 (dd, $J = 2.8$, 4.8 Hz, 1H), 4.58 (sept, $J = 6.2$ Hz, 1H), 1.32 (d, $J = 3.0$ Hz, 6H), ; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 164.4, 125.6, 117.9, 116.2, 104.4, 82.0, 20.5; ESI-MS m/z 170 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 168 $[\text{M}-\text{H}]^-$

[0163] [実施例 6]

下記スキームに従い、１－ブトキシ－１Ｈ－ピロール－２－カルボン酸（化合物（６f））を合成した。

[0164] [化18]



[0165] (I-6) 化合物（４）の合成

化合物（４）は、実施例１の（I-1）～（III-1）と同様にして得た。

[0166] (II-6) １－ブトキシ－１Ｈ－ピロール－２－カルボニトリル（１-butoxy-1H-pyrrole-2-carbonitrile、化合物（５f））の合成

[0167] アルゴン雰囲気下、化合物（４）（４０mg, ０.３７mmol）のアセトン溶液（１.６mL）に炭酸カリウム（５６mg, ０.４１mmol）と１－ブロモブタン（７９ μ L, ０.７４mmol）を加えた。反応混合液を７０度で３時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷ましたのち、ろ過により

反応系内の固形物を取り除いた。この際、アセトンで反応混合物を溶出した。集めたる液の有機溶媒を減圧留去し、分液ロートに移し、ジエチルエーテル（10 mL）を用いて3回抽出した。合わせた有機（ジエチルエーテル）層は硫酸マグネシウムを適量加え乾燥させ、その後、硫酸マグネシウムをろ過で取り除いた。乾燥後の有機層を減圧留去により有機溶媒を除き、粗生成物（化合物（5 f））を得た。なお、得られた粗生成物（化合物（5 f））はそのまま次の反応へ用いた。

[0168] (111-6) 1-ブトキシ-1H-ピロール-2-カルボン酸（1-butoxy-1H-pyrrole-2-carboxylic acid、化合物（6 f））の合成

[0169] 上記（111-6）で得られた粗生成物（化合物（5 f））のエタノール溶液（790 μ L）に40%水酸化ナトリウム水溶液（510 μ L）を加えた。反応混合液を110度で17.5時間攪拌し、反応混合物を室温まで冷ましたのち、反応混合液を減圧留去により有機溶媒を除いた。水を適量加えたのち、50%リン酸水溶液を用いてpH3に合わせた。分液ロートに移し、クロロホルム（10 mL）を用いて3回抽出した。合わせた有機（クロロホルム）層は硫酸マグネシウムを適量加え乾燥させ、その後、硫酸マグネシウムをろ過で取り除いた。乾燥後の有機層を減圧留去により有機溶媒を除いた。得られた粗生成物はシリカゲルクロマトグラフィー（展開溶媒：1%メタノール／クロロホルム）により精製し、目的とする1-ブトキシ-1H-ピロール-2-カルボン酸（化合物（6 f））を淡褐色固体として2段階収率81%（55 mg）得た。

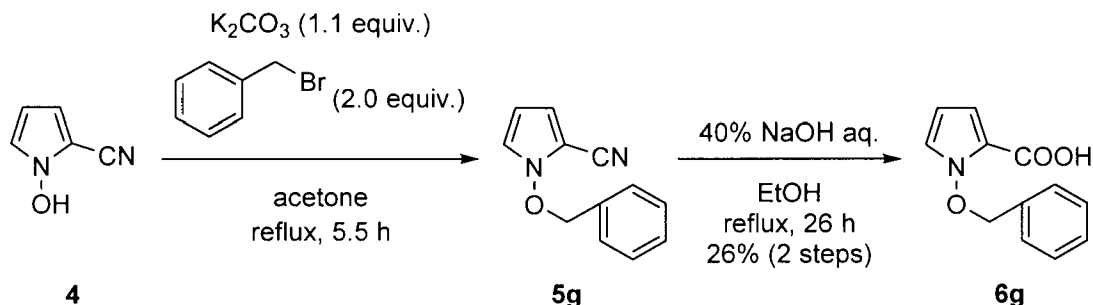
[0170] 物性データ

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.02-7.01 (m, 1H), 6.93-6.91 (m, 1H), 6.05-6.04 (m, 1H), 4.27 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 1.75 (quint, J = 7.1 Hz, 2H), 1.50 (sext, J = 7.4 Hz, 2H), 0.98 (t, J = 7.5 Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 164.5, 124.2, 117.6, 116.0, 104.8, 80.6, 30.1, 19.0, 14.0; ESI-MS m/z 184 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 182 $[\text{M}-\text{H}]^-$

[0171] [実施例 7]

下記スキームに従い、1-(ベンジロキシ)-1H-ピロール-2-カルボン酸(化合物(6g))を合成した。

[0172] [化19]



[0173] (I-7) 化合物(4)の合成

化合物(4)は、実施例1の(I-1)~(III-1)と同様にして得た。

[0174] (II-7) 1-(ベンジロキシ)-1H-ピロール-2-カルボニトリル
(1-(benzyloxy)-1H-pyrrole-2-carbonitrile) (5g)の合成

[0175] アルゴン雰囲気下、化合物(4) (20mg, 0.19mmol)のアセトン溶液(800 μ L)に炭酸カリウム(28mg, 0.20mmol)とベンジルブロミド(44 μ L, 0.37mmol)を加えた。反応混合液を70度で5.5時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷ましたのち、ろ過により反応系内の固形物を取り除いた。この際、アセトンで反応混合物を溶出した。集めたる液の有機溶媒を減圧留去し、分液ロートに移し、ジエチルエーテル(10mL)を用いて3回抽出した。合わせた有機(ジエチルエーテル)層は硫酸マグネシウムを適量加え乾燥させ、その後、硫酸マグネシウムをろ過で取り除いた。乾燥後の有機層を減圧留去により有機溶媒を除き、粗生成物(化合物(5g))を得た。なお、得られる粗生成物(化合物(5g))はそのまま次の反応へ用いた。

[0176] (III-7) 1-(ベンジロキシ)-1H-ピロール-2-カルボン酸(

1-(benzyloxy)-1H-pyrrole-2-carboxylic acid) (6 g) の合成

[0177] 上記(11-7)で得られた粗生成物(化合物(5 g))のエタノール溶液(400 μ L)に40%水酸化ナトリウム水溶液(260 μ L)を加える。反応混合液を110度で20時間攪拌し、反応混合物を室温まで冷ましたのち、反応混合液を減圧留去により有機溶媒を除いた。水を適量加えたのち、50%リン酸水溶液を用いてpH3に合わせた。分液ロートに移し、クロロホルム(10 mL)を用いて3回抽出した。合わせた有機(クロロホルム)層は硫酸マグネシウムを適量加え乾燥させ、その後、硫酸マグネシウムをろ過で取り除いた。乾燥後の有機層を減圧留去により有機溶媒を除いた。得られた粗生成物はシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒: 1%メタノール/クロロホルム→5%メタノール/クロロホルム)により精製し、目的とする1-(ベンジロキシ)-1H-ピロール-2-カルボン酸(化合物(6 g))を褐色固体として2段階収率26%(11 mg)得た。

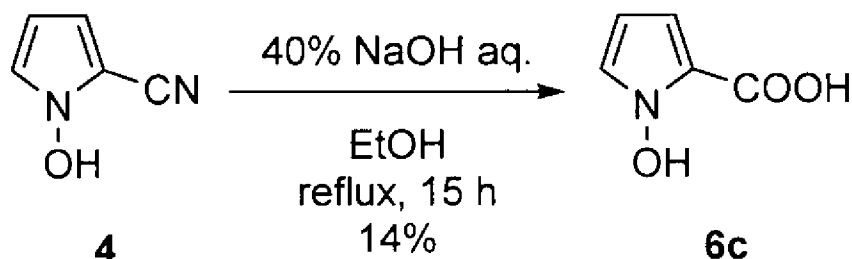
[0178] 物性データ

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.42–7.40 (m, 5H), 6.96 (s, 1H), 6.75 (s, 1H), 5.97 (s, 1H), 5.25 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 164.4, 134.1, 130.3, 130.1, 129.4, 128.8, 128.6, 124.9, 117.5, 116.3, 104.6, 82.3; ESI-MS m/z 218 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 216 $[\text{M}-\text{H}]^-$

[0179] [比較例1]

下記スキームに従って、1-ヒドロキシ-1H-ピロール-2-カルボン酸(化合物(6c))を合成した。

[0180] [化20]



[0181] (I-8) 化合物(4)の合成

化合物(4)は、実施例1の(I-1)～(III-1)と同様にして得た。

[0182] (II-8) 1-ヒドロキシ-1H-ピロール-2-カルボン酸(1-hydroxy-1H-pyrrole-2-carboxylic acid、化合物(6c))の合成

[0183] 化合物(4) (9.7 mg, 93 μ mol)のエタノール溶液(200 μ L)に40%水酸化ナトリウム水溶液(130 μ L)を加えた。反応混合液を110度で15時間攪拌し、反応混合物を室温まで冷ましたのち、反応混合液を減圧留去により有機溶媒を除いた。水を適量加えたのち、50%リン酸水溶液を用いてpH3に合わせた。分液ロートに移し、クロロホルム(10 mL)を用いて3回抽出した。合わせた有機(クロロホルム)層は硫酸マグネシウムを適量加え乾燥させ、その後、硫酸マグネシウムをろ過で取り除いた。乾燥後の有機層を減圧留去により有機溶媒を除いた。得られた粗生成物は薄層クロマトグラフィー(展開溶媒: 20%メタノール/クロロホルム)により精製し、目的とする1-ヒドロキシ-1H-ピロール-2-カルボン酸(化合物(6c))を淡褐色固体として2段階収率14%(1.6 mg)得た。

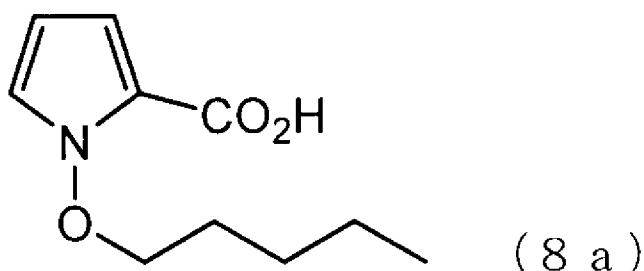
[0184] 物性データ

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.06 (s, 1H), 6.82 (s, 1H), 6.06 (s, 1H); ESI-MS m/z 126 $[\text{M-H}]^-$

[0185] [実施例8]

上記と同様の方法で、以下に示す化合物を合成した。

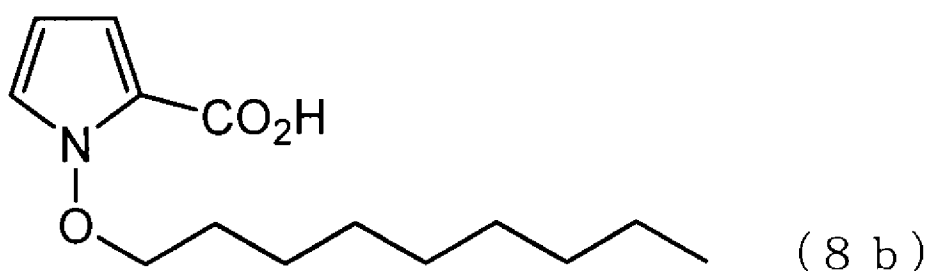
[0186] [化21]



[0187] 物性データ

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.02 (t, $J = 2.8$ Hz, 1H), 6.92 (dd, $J = 2.5$, 2.8 Hz, 1H), 6.04 (dd, $J = 2.8$, 4.8 Hz, 1H), 4.26 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.77 (quin, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.48–1.36 (m, 4H), 0.94 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 164.6, 124.2, 117.6, 116.0, 104.8, 80.9, 27.9, 27.7, 22.6, 14.1

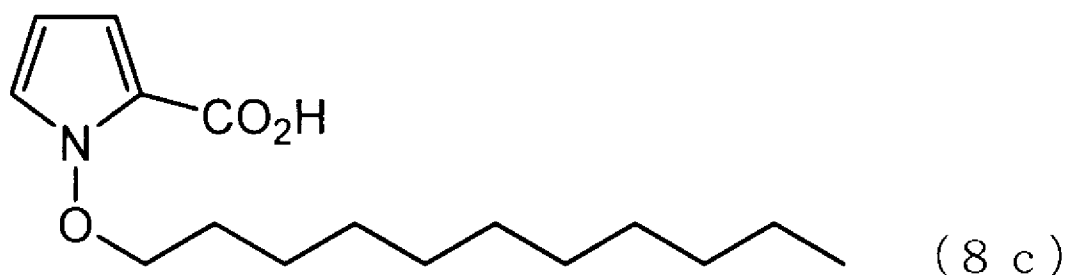
[0188] [化22]



[0189] 物性データ

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.01 (t, $J = 2.3$ Hz, 1H), 6.92 (dd, $J = 2.3$, 4.8 Hz, 1H), 6.04 (q, $J = 2.3$ Hz, 1H), 4.25 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.76 (quin, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.46 (quin, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.36–1.23 (m, 10H), 0.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 164.5, 124.1, 117.7, 115.9, 104.7, 80.9, 32.0, 29.6, 29.5, 29.4, 28.0, 25.8, 22.8, 14.2

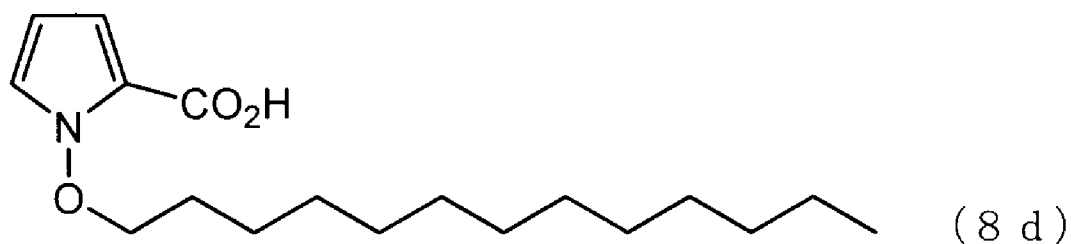
[0190] [化23]



[0191] 物性データ

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.01 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 6.92 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 6.04 (dd, $J = 1.5, 2.8$ Hz, 1H), 4.26 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H), 1.76 (quin, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.46 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.28 (s, 14H), 0.89 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 164.7, 124.1, 117.6, 116.0, 104.7, 80.8, 32.0, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 28.0, 25.8, 22.8, 14.2

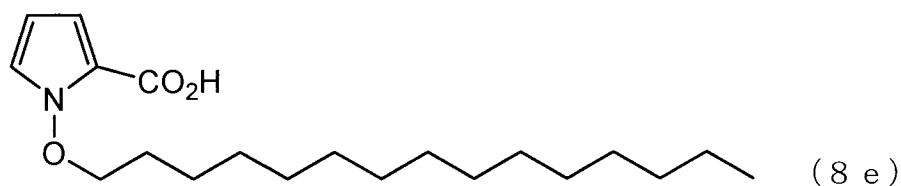
[0192] [化24]



[0193] 物性データ

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.01 (t, $J = 2.3$ Hz, 1H), 6.92 (dd, $J = 1.8, 4.3$ Hz, 1H), 6.04 (dd, $J = 2.5, 4.0$ Hz, 1H), 4.26 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.76 (quin, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.46 (quin, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.27 (s, 18H), 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 164.6, 124.2, 117.6, 116.0, 104.7, 80.9, 32.1, 29.8–29.5 (7C), 28.0, 25.8, 22.8, 14.2; ESI-MS m/z 289 $[\text{M-H}]^-$

[0194] [化25]

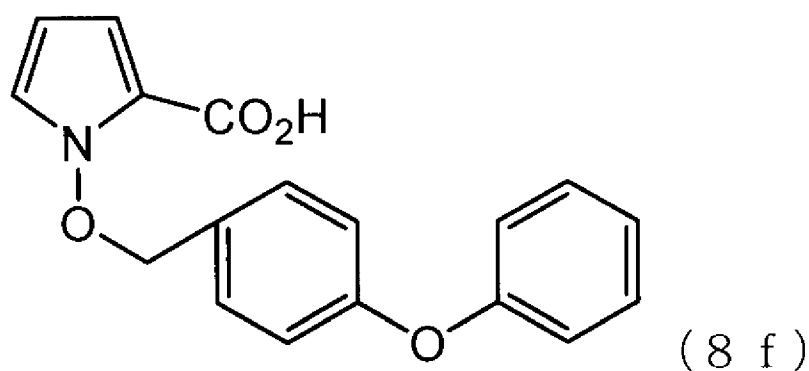


[0195] 物性データ

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.01 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 6.91 (dd, $J = 2.5$

, 4.5 Hz, 1H), 6.04 (dd, $J = 3.0, 4.5$ Hz, 1H), 4.25 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.76 (quin, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.45 (quin, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.31–1.26 (m, 22H), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 163.7, 124.1, 117.5, 115.9, 104.8, 81.0, 32.1, 29.9–29.5 (9C), 28.0, 25.8, 22.8, 14.3

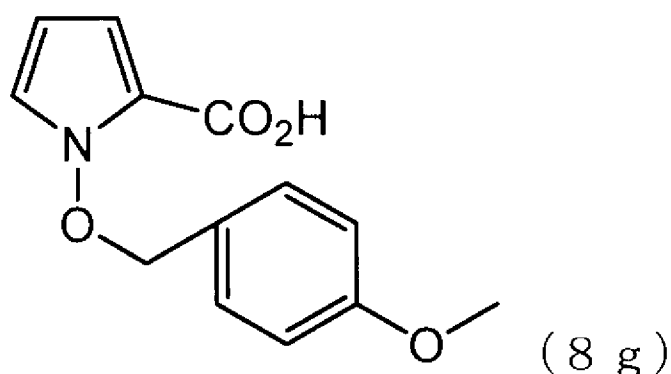
[0196] [化26]



[0197] 物性データ

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.39–7.34 (m, 4H), 7.14 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.03 (dd, $J = 8.3, 12.3$ Hz, 4H), 6.97 (dd, $J = 2.0, 4.5$ Hz, 1H), 6.81 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 6.00 (dd, $J = 2.5, 4.0$ Hz, 1H), 5.22 (s, 2H); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 164.6, 158.5, 156.8, 131.8, 130.0, 128.6, 124.9, 123.8, 119.4, 118.7, 117.5, 116.3, 104.7, 81.8

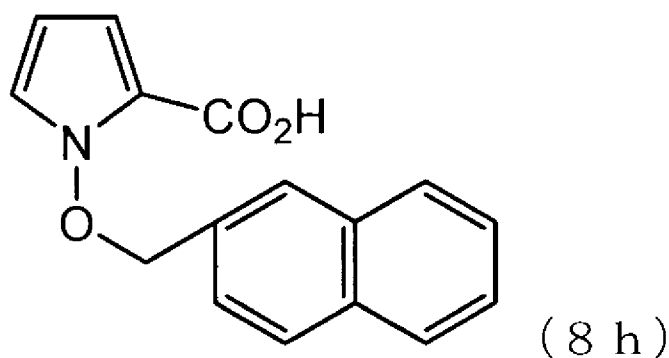
[0198] [化27]



[0199] 物性データ

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.34 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 6.96 (dd, $J = 1.8$, 4.8 Hz, 1H), 6.90 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 6.73 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 5.96 (dd, $J = 3.0$ Hz, 1H), 5.19 (s, 2H), 3.82 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 164.5, 160.5, 131.7, 126.2, 125.0, 117.5, 116.2, 114.1, 104.5, 81.9, 55.4

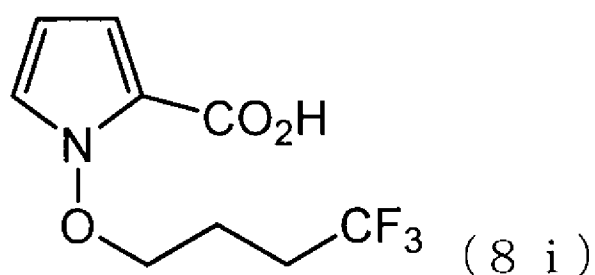
[0200] [化28]



[0201] 物性データ

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.88–7.82 (m, 4H), 7.59 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.51 (quin, $J = 6.5$ Hz, 2H), 6.93 (dd, $J = 1.3$, 4.3 Hz, 1H), 6.72 (t, $J = 2.3$ Hz, 1H), 5.93 (dd, $J = 3.0$, 4.5 Hz, 1H), 5.41 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 163.4, 133.7, 133.2, 132.2, 131.6, 129.7, 128.7, 128.3, 127.9, 127.1, 126.8, 126.5, 124.9, 116.1, 104.6, 82.4; ESI-MS m/z 266 $[\text{M-H}]^-$

[0202] [化29]



[0203] 物性データ

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 2.0–2.1(m, 2H), 2.3–2.45(m, 2H), 4.33(t, 2H), 6.05–6.07(m, 1H), 6.61–6.62(m, 1H), 6.94–6.95(m, 1H).

[0204] [評価1] 植物に対する活性

[評価1 – 1]

実施例1で合成した化合物(6a)について、植物に対する活性を評価した。評価は下記(1 – 1) ~ (1 – 3)の手順に従って行った。

[0205] (1 – 1) 植物生育培地の作成

ムラシゲ・スクーグ培地用混合塩類(日本製薬株式会社)、1% (w/v) sucrose、0.05% (w/v) MESを混合し、水酸化カリウムを用いてpHを5.7に合わせた。混合液に1.5% (w/v) Agarを加え、オートクレーブで120℃、20分間滅菌した。試験する化合物(化合物(6a))及び対照区であるDMSOはこの段階で添加し、混和した。なお、化合物(6a)は、添加濃度が図1に記載の濃度になるように調整して用いた。培地を50mlずつ滅菌2号角シャーレ(栄研化学株式会社)に分注し寒天培地を作成した。

[0206] (1 – 2) 植物の育成

植物材料はシロイヌナズナ野生株であるCol-0を用いた。

種子を表面殺菌した後、寒天培地上に播種し、4℃、16時間、春化处理を行った。植物の育成はグロースチャンバ(SANYO MLR-351)を用い、照度3、23℃、constant light条件で行った。チャンバ内に寒天培地を垂直に立てて7日間育てた。

[0207] (1 – 3) 評価

試験に用いたシャーレのふたを開け、スキャナを使って試験結果を記録し、スキャンした画像を用いて、

[0208] 結果を図1に示す。図1に示すように、化合物(6a)を添加すると、根の表皮細胞が左曲がりになじれ、根の伸長方向の異常が観察された。また、

添加する化合物（6 a）の濃度を濃くしていくと、はっきりと植物伸長阻害の効果が確認できた。

[0209] また、図2に、実体顕微鏡による観察写真を示す。実体顕微鏡による観察は全て根端を下方に向けて行った。化合物（6 a）を添加した系では、根の表皮細胞が左上がりにねじれていることが確認できた。

[0210] [評価1－2]

実施例2で合成した化合物（7）について、評価1－1と同様の評価をした。結果を図3に示す。図3に示すように、化合物（7）を添加すると、根の表皮細胞が左曲がりにねじれ、根の伸長方向の異常が観察された。

[0211] [評価1－3]

実施例3で合成した化合物（6 b）について、評価1－1と同様の評価をした。結果を図4に示す。図4に示すように、化合物（6 b）を添加すると、根の表皮細胞が左曲がりにねじれ、根の伸長方向の異常が観察された。

[0212] [評価1－4]～[評価1－7]

実施例4～7で合成した化合物（化合物（6 d）～（6 g））について、評価1－1と同様の評価をした。結果を図5～図8に示す。図5～図8に示すように、化合物（6 d）～化合物（6 g）を添加することで、根の伸長方向に異常や伸長阻害、成長阻害が観察された。化合物（6 d）および化合物（6 e）では、1000 μ Mの濃度では、発芽が見られなかった。また、化合物（6 f）では、500 μ Mの濃度でもほぼ発芽がなく、1000 μ Mの濃度では、発芽が見られなかった。化合物（6 g）についても、化合物（6 d）～（6 f）以上の植物成長抑制効果が確認された。

[0213] [評価1－8]

比較例1で合成した比較化合物（6 c）について、評価1－1と同様の評価をした。結果を図9に示す。図9に示すように、比較化合物（6 c）では、活性は見られなかった。

[0214] [評価1－9]

ポジティブコントロールとして、プロピザミドおよびオリザリンを用い、

評価 1 - 1 と同様の評価をした。結果を図 10 に示す。図 10 に示すように、プロピザミドおよびオリザリンを添加した系でも、根の伸長方向異常が確認された。

[0215] また、実施例 1 の化合物 (6 a) および実施例 2 の化合物 (7) について、[評価 2] ~ [評価 5] にて、動物細胞に対する活性を評価した。なお、評価に用いた 50% エタノール (50% EtOH) は、50% volume / volume エタノールの意味で、100% 無水エタノールを等量の水で希釈した 50% 濃度エタノール水溶液のことである。50% エタノールは化合物 (6 a) 又は化合物 (7) を溶解した溶媒であり、溶媒が増殖に与える影響を観察するコントロールとして用いた。

[0216] [評価 2] ヒト培養がん細胞 (HeLa 細胞) の増殖阻害活性の評価

実施例 1 の化合物 (6 a) および実施例 2 の化合物 (7) のヒト培養がん細胞 (HeLa 細胞) の増殖阻害活性を評価した。

HeLa 細胞を、5% 炭酸ガス、37°C の培養条件下で、ダルベッコ改変イーグル培地 (DMEM) に化合物 (6 a) 又は化合物 (7) (最終濃度 200 μ M)、50% エタノール (最終濃度 1%)、又はスタウロsporin (最終濃度 1 μ M) を添加し、96 穴プレートにて 32 時間培養した。培養開始後、8 時間おきに Cell counting kit (同仁化学) を用いて生細胞数を測定した。

なお、スタウロsporin は増殖を阻害する化合物のコントロールとして用いた。

[0217] 結果を図 11 に示す。なお、図中の No-Treat は、ダルベッコ改変イーグル培地 (DMEM) に、何も添加しなかった場合の結果である。

[0218] 図 11 に示すように、スタウロsporin では細胞死が誘発されている。一方で、化合物 (6 a) 及び化合物 (7) では、200 μ M でも影響は全くなく、ヒト培養細胞 (HeLa 細胞) の増殖率に影響を与えないことが確認された。

[0219] [評価 3] 分裂酵母の増殖阻害活性の評価

化合物（６a）又は化合物（７）の分裂酵母（*Schizosaccharomyces pombe*）の増殖阻害活性を評価した。

分裂酵母（野生型株 972）を植菌した YE 培地に、化合物（６a）又は化合物（７）（最終濃度 100 μ M）又は 50%エタノール（最終濃度 0.5%）を添加し、30℃で震盪培養した。培養開始後、6、12、18、24、30 時間後に培養液の濁度（OD 600）を分光光度計で測定し、化合物（６a）又は化合物（７）、50%エタノールが分裂酵母細胞の増殖に与える影響を解析した。

[0220] 結果を図 12 に示す。なお、図中の No-Treat は、分裂酵母（野生型株 972）を植菌した YE 培地に、何も添加しなかった場合の結果である。

[0221] 図 12 に示すように、化合物（６a）又は化合物（７）は、分裂酵母の増殖を阻害しないことが確認された。なお、50%エタノールも同様に、分裂酵母の増殖を阻害しないことが確認された。

[0222] [評価 4] 出芽酵母の増殖阻害活性の評価

化合物（６a）又は化合物（７）の出芽酵母（*Saccharomyces cerevisiae*）の増殖阻害活性を評価した。

出芽酵母（BY4741 株）を植菌した YPD 培地に、化合物（６a）又は化合物（７）（最終濃度 10 μ M もしくは 100 μ M）、又は 50%エタノール（最終濃度 0.05% もしくは 0.5%）を添加し、30℃で震盪培養した。培養開始後、4、8、16、24 時間後に培養液の濁度（OD 600）を分光光度計で測定し、化合物（６a）又は化合物（７）、50%エタノールが出芽酵母細胞の増殖に与える影響を解析した。

[0223] 結果を図 13 に示す。なお、図中の No-Treat は、出芽酵母（BY4741 株）を植菌した YPD 培地に、何も添加しなかった場合の結果である。

[0224] 図 13 に示すように、化合物（６a）又は化合物（７）は、分裂酵母の増殖を阻害しないことが確認された。なお、50%エタノールも同様に、出芽

酵母の増殖を阻害しないことが確認された。

[0225] [評価5] 大腸菌の増殖阻害活性の評価

化合物(6a)又は化合物(7)の化合物の大腸菌の増殖阻害活性を評価した。

大腸菌(DH5 α 株)を植菌したLB培地に、化合物(6a)又は化合物(7)(最終濃度10 μ Mもしくは100 μ M)、50%エタノール(最終濃度0.05%もしくは0.5%)、アンピシリン(Amp、最終濃度50 μ g/ml)を添加し、37 $^{\circ}$ Cで震盪培養した。培養開始後、1、2、4、6時間後に培養液の濁度(OD600)を分光光度計で測定し、化合物(6a)又は化合物(7)、50%エタノール、アンピシリンが大腸菌細胞の増殖に与える影響を解析した。

なお、アンピシリンは増殖を阻害する化合物のコントロールとして用いた。

[0226] 結果を図14に示す。なお、図中のNo-Treatは、大腸菌(DH5 α 株)を植菌したLB培地に、何も添加しなかった場合の結果である。

[0227] 図14に示すように、コントロールのアンピシリンでは大腸菌の増殖阻害が見られるが、化合物(6a)又は化合物(7)は、大腸菌の増殖を阻害しないことが確認された。なお、50%エタノールも同様に、大腸菌の増殖を阻害しないことが確認された。

[0228] 以上、図11～図14に示すように、実施例1の化合物(6a)および実施例2の化合物(7)は、植物に対しては成長阻害活性を有する一方で、動物細胞の増殖を阻害しないことが確認された。

[0229] [評価6] 植物に対する活性

化合物(8a)～(8h)について、評価1-1と同様の評価をした。結果を図15～図22に示す。なお、それぞれの化合物について、添加濃度はいずれも50 μ Mである。いずれの化合物とも植物成長抑制効果が確認された。

[0230] [評価7] ヒト培養がん細胞(HeLa細胞)に対する細胞毒性の評価

化合物（８ｂ）および化合物（８ｆ）について、ヒト培養がん細胞（ＨｅＬａ細胞）に対する細胞毒性を評価した。

ＨｅＬａ細胞を、５％炭酸ガス、３７℃の培養条件下で、ダルベッコ改変イーグル培地（ＤＭＥＭ）を用いて９６穴プレートにて培養した。化合物（８ｂ）（最終濃度 ５０μＭ）、化合物（８ｆ）（最終濃度 ５０μＭ）、ＤＭＳＯ（最終濃度 ０．２５％）、Actinomycin D（最終濃度 ５μｇ／ｍｌ）又はNocodazole（最終濃度 １００ｎｇ／ｍｌ）を、培養開始後０（化合物処理４８時間サンプル）、１２（化合物処理３６時間サンプル）、２４（化合物処理２４時間サンプル）、３６（化合物処理１２時間サンプル）、４８時間後（化合物処理０時間サンプル）に添加した。全てのサンプルについて、培養開始後４８時間後に Cell counting kit（同仁化学）を用いて生細胞数を測定し、化合物処理０時間サンプルの計測値で各処理時間サンプルの計測値を割ることで相対生存率を算出した。

なお、転写阻害剤 Actinomycin D および チューブリン重合阻害剤 Nocodazole は細胞毒性を有する（細胞死を誘発する）化合物のコントロールとして用いた。ＤＭＳＯは、化合物（８ｂ）又は化合物（８ｆ）を溶解した溶媒であり、溶媒が細胞に与える影響を観察するコントロールとして用いた。

[0231] 結果を図２３に示す。Actinomycin D および Nocodazoleは細胞死を誘発したが、化合物（８ｂ）および化合物（８ｆ）はヒト培養がん細胞（HeLa細胞）の生存能力に影響を与えないことが確認された。

[0232] [評価８] 植物に対する活性

化合物（８ｂ）、化合物（８ｆ）、および化合物（８ｉ）について次の手法による評価を行った。

（８－１）植物生育培地の作成

０．４４％（ｗ／ｖ）ムラシゲ・スクーグ培地用混合塩類（ＳＩＧＭＡ）、１％（ｗ／ｖ）sucrose、０．０５％（ｗ／ｖ）MESを混合し、水酸化カリウムを用いてｐＨを５．７に合わせた。混合液に１．５％（ｗ／ｖ）Agarを加え、オートクレーブで１２０℃、２０分間滅菌した。試験

する化合物及び対照区であるポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート 1. 5%を含有するジメチルホルムアミドはこの段階で添加し、混和した。なお、化合物は、添加濃度が200 μ Mになるように調整して用いた。培地を4 mlずつ滅菌済みガラス試験管（日電理化硝子株式会社）に分注し、寒天培地を作成した。

[0233] (8-2) 植物の育成

植物材料はシロイヌナズナ野生株であるC o l - 0を用いた。

種子を表面殺菌した後、寒天培地上に播種し、植物インキュベータ（CFH-405）を用い、照度3、23℃、constant light条件で行った。チャンバ内に寒天培地を8日間育てた。

[0234] (8-3) 評価

化合物の植物伸長阻害効果は、下記の調査基準に従って指数換算することで評価した。

植物伸長阻害効果の指数

0：効果無し

1：根部伸長を対無処理区50%以下阻害した。

2：根部伸長を対無処理区50%以上阻害した。

3：根部伸長をほぼ阻害した。

4：発芽を阻害した。

[0235] 試験の結果、化合物（8 b）は指数「4」を示した。化合物（8 f）は指数「3」、化合物（8 i）は指数「2」を示した。

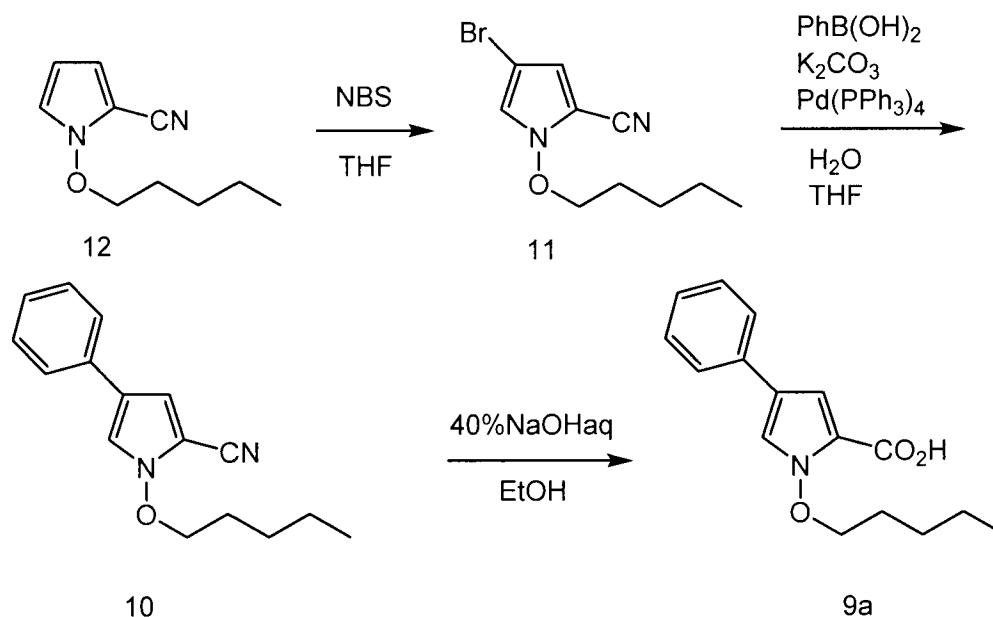
[0236] さらに以下に示す方法により本発明の化合物を合成した。

[実施例9]

下記スキームに従い、1-ペンチルオキシ-4-フェニル-1H-ピロール-2-カルボン酸（化合物（9 a））を合成した。

[0237]

[化30]



[0238] 0.82g (4.6mmol) の1-ペンチルオキシ-1H-ピロール-2-カルボニトリル (化合物12) を20mLのTHFに溶解した。この溶液に0.86g (4.83mmol) のN-ブロモスクシンイミドを添加し、2時間室温にて攪拌した。

有機溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒; ヘキサン: 酢酸エチル=9:1 (v/v)) により精製し、4-ブromo-1-ペンチルオキシ-1H-ピロール-2-カルボニトリル (化合物11) (1.05g、収率89%) を得た。

[0239] 得られた4-ブromo-1-ペンチルオキシ-1H-ピロール-2-カルボニトリル0.26g (1.0mmol) を5mLのTHFに溶解し、順次フェニルボロン酸 (0.13g; 1.1mmol)、炭酸カリウム (0.15g; 1.1mmol)、 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.13g; 0.11mmol)、蒸留水5mLを加え、7時間、加熱還流を行った。

反応混合物を室温まで冷却後、水に加え、酢酸エチルにて2回抽出を行った。得られた有機層を飽和食塩水にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。これを減圧濃縮し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液; ヘキサン: 酢酸エチル=9:1 (v/v)) により精製し、1-ペンチルオキシ-4-フェニル-1H-ピロール-2-カルボニト

リル（化合物 10）（0.14g、収率55%）を得た。

[0240] 得られた 1-ペンチルオキシ-4-フェニル-1H-ピロール-2-カルボニトリル（0.13g；0.51mmol）を2mLのエタノールに溶解し、40%水酸化ナトリウム水溶液を1mL加え、反応混合液を24時間撹拌した。

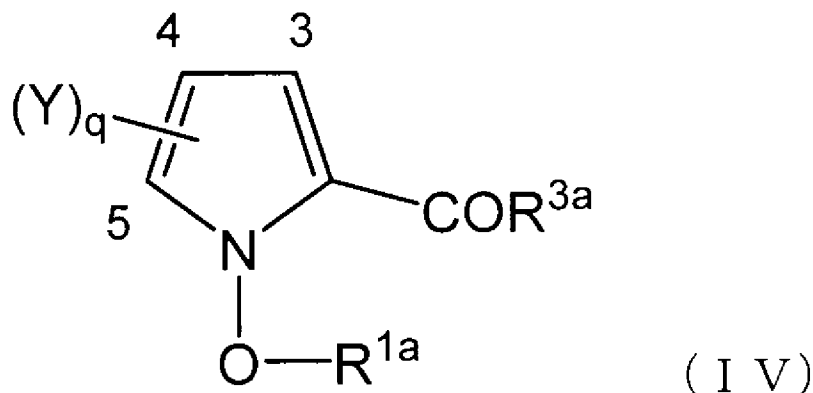
反応混合物を室温まで冷却後、濃塩酸にてpHを3に合わせ、酢酸エチルにて2回抽出した。得られた有機層を飽和食塩水にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。これを減圧濃縮し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液；クロロホルム：メタノール＝9：1（v/v））により精製し、目的とする 1-ペンチルオキシ-4-フェニル-1H-ピロール-2-カルボン酸（化合物（9a））（0.067g、収率48%）を得た。

得られた化合物（9a）の融点は、97－98℃であった。

[0241] 上記と同様の方法で、以下の表1に示す化合物を合成した。

なお、表中のMeはメチル基を、ⁿPenはn-ペンチル基を、ⁿNonはn-ノニル基を、Bnはベンジル基を示す。得られた化合物の物性値も併せて示す。物性値の欄が、*である化合物についてはNMRデータを示す。

[0242] [化31]



[0243]

[表1]

化合物番号	(Y) _q	R ^{3a}	R ^{1a}	物性値
9b	4-Cl	OH	ⁿ Non	m.p. 76-79°C
9c	4-Me	OH	ⁿ Non	m.p. 58-59°C
9d	-	NHMe	ⁿ Non	*
9e	-	NHBn	ⁿ Non	*
9f	-	NHCH ₂ CF ₃	ⁿ Non	*
9g	-	NMe ₂	ⁿ Non	*
9h	-	Morpholin-4-yl	ⁿ Non	*
9i	4-(Pyridin-3-yl)	OH	ⁿ Pen	*
9j	4-(Thiophen-3-yl)	OH	ⁿ Pen	m.p. 127-129°C
9k	-	OEt	ⁿ Non	*

[0244] 9 d

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ 0.86(t, 3H), 1.15-1.45(m, 12H), 1.65-1.80(m, 2H), 2.95(d, 3H), 4.17(t, 2H), 5.98-6.00(m, 1H), 6.6-6.75(m, 2H), 6.82-6.83(m, 1H).

[0245] 9 e

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ 0.88(t, 3H), 1.15-1.35(m, 12H), 1.45-1.6(m, 2H), 4.10(t, 2H), 4.60(d, 2H), 6.00-6.03(m, 1H), 6.74-6.77(m, 1H), 6.83-6.84(m, 1H), 7.03(bs, 1H), 7.2-7.35(m, 5H).

[0246] 9 f

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ 0.87(t, 3H), 1.15-1.45(m, 12H), 1.65-1.8(m, 2H), 4.05-4.15(m, 2H), 4.19(t, 2H), 6.04-6.06(m, 1H), 6.78-6.80(m, 1H), 6.88-6.90(m, 1H), 7.07(bs, 1H).

[0247] 9 g

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ 0.86(t, 3H), 1.15-1.45(m, 12H), 1.6-1.75(m, 2H), 3.06(s, 6H), 4.23(t, 2H), 5.95-5.98(m, 1H), 6.17-6.20(m, 1H), 6.79-6.80(m, 1H).

[0248] 9 h

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 0.87(t, 3H), 1.15–1.45(m, 12H), 1.6–1.75(m, 2H), 3.55–3.75(m, 8H), 4.21(t, 2H), 5.96–6.00(m, 1H), 6.18–6.20(m, 1H), 6.80–6.81(m, 1H).

[0249] 9 i

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) σ 0.92(t, 3H), 1.2–1.5(m, 4H), 1.7–1.9(m, 2H), 4.33(t, 2H), 7.18(s, 1H), 7.3–7.4(m, 2H), 7.79–7.81(m, 1H), 8.48–8.49(m, 1H), 8.80(bs, 1H)

[0250] 9 k

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) σ 0.87(t, 3H), 1.2–1.5(m, 15H), 1.7–1.8(m, 2H), 4.22(t, 2H), 4.29(q, 2H), 5.96–5.99(m, 1H), 6.74–6.76(m, 2H), 6.92–6.93(m, 1H)

[0251] [評価9] 植物に対する活性

化合物 (9 a) ~ (9 j) について、前記の評価8と同様の手法による評価を行った。

評価結果を以下の表2に示す。

[表2]

化合物番号	濃度 (μM)	指数
9a	200	4
9b	200	3
9c	200	3
9d	200	3
9e	200	2
9f	200	2
9g	200	3
9h	200	3
9i	200	2
9j	200	2

[0252] [評価10] 植物に対する活性

化合物(8b)、化合物(8i)、化合物(9a)～(9f)について次の手法による評価を行った。

(10-1) 試験用乳剤の調製

POAアリルフェニルエーテル(4.1重量部)、POE-POPグリコール(1重量部)、POEソルビタンラウレート(0.8重量部)、グリセリン(2.6重量部)、ジメチルホルミアミド(65.9重量部)、N-メチルピロリドン(5.1重量部)、シクロヘキサノン(15.4重量部)、芳香族炭化水素(5.1重量部)を混合し溶解させて、乳剤を調製した。この乳剤(100 μL)に対し、本発明化合物(4mg)を溶解させて、試験用乳剤を調製した。なお、POAは「ポリオキシアルキレン」を、POEは「ポリオキシエチレン」を、POPは「ポリオキシプロピレン」を意味する。

[0253] (10-2) 散布液の調製

上記の試験用乳剤400 μ Lを、水7600 μ Lで希釈し、試験用散布液とした。

また、上記の試験用乳剤400 μ Lを、1%Tween20水溶液1600 μ Lで希釈し、試験用少水量散布液とした。

対照薬剤として30%ペンディメタリン乳剤（ゴーゴサン乳剤：BASFジャパン社製）53 μ Lを、水7947 μ Lで希釈し、比較用散布液とした。

また、30%ペンディメタリン乳剤53 μ Lを、水1947 μ Lで希釈し、比較用少量散布液とした。

なお、本発明化合物を含まない散布液もそれぞれ、調製し、溶媒対照とした。

[0254] (10-3) 茎葉散布処理

150cm²のポットに土壌を充填し、表層にイヌビユ、アキノエノコロ、メヒシバ、およびイチビの各種子を播き、軽く覆土後温室内で生育させた。各植物が2～9cmの草丈に生育した時点で、試験用散布液を用いて、ヘクタール当たりの有効成分量が2000g、散布水量は1000Lになるように小型噴霧器にて茎葉部に散布した。

同様に、試験用少水量散布液を用いて、ヘクタール当たりの有効成分量が2000g、散布水量は250Lになるように小型噴霧器にて茎葉部に散布した。

[0255] (10-4) 評価

2週間後に、雑草ごとに、無処理区の地上部生草重と処理区の地上部生草重を測定して、下記の算出式により殺草率を算出した。

(a) 殺草率の算出式

殺草率(%) = (無処理区の地上部生草重 - 処理区の地上部生草重) / (無処理区の地上部生草重) × 100

(b) 殺草指数

得られた殺草率は、殺草率が100%である場合殺草指数「10」と評価し、以

下、99%～90%を「9」、89%～80%を「8」、79%～70%を「7」、69%～60%を「6」、59%～50%を「5」、49%～40%を「4」、39%～30%を「3」、29%～20%を「2」、19%～10%を「1」、9%～0%を「0」と評価した。

(c) 評価結果

評価結果を以下の表3に示す。

[0256] [表3]

化合物番号	散布水量	イシビユ	アキ/エコロ	メシバ	イチビ
葉齢(L)		1.5-2	2.5-3	3-3.5	2-2.5
草丈(cm)		2-4	5-8	6-8	8-9
8 b	1000L/ha	3	5	4	0
	250L/ha	8	5	2	6
8 i	1000L/ha	0	3	2	0
	250L/ha	0	1	2	0
9 a	250L/ha	8	3	2	3
9b	250L/ha	10	3	2	2
9c	1000L/ha	0	3	5	0
	250L/ha	1	2	3	5
9 d	1000L/ha	0	1	2	0
	250L/ha	0	2	3	3
9 e	1000L/ha	0	2	2	0
	250L/ha	0	2	2	2
9 f	1000L/ha	0	1	3	0
	250L/ha	0	2	2	0
pendimethalin	1000L/ha	0	-	6	4
	250L/ha	6	6	6	5
溶媒対照	1000L/ha	0	0	1	0
	250L/ha	0	0	0	1
無処理		0	0	0	0

[0257] [評価 1 1] 植物に対する活性

化合物 (8 b)、化合物 (8 f)、化合物 (9 a)、化合物 (9 b)、化合物 (9 d) ~ 化合物 (9 j) について次の手法による評価を行った。

(1 1 - 1) 試験用薬液の調製

本発明化合物 (2 m g) を 1. 5 % Tween ジメチルホルムアミド溶液 (1 0 0 μ L) に溶解し、試験用薬液とした。

(1 1 - 2) 種子処理

チェリーカップ (1 0 0 ϕ $\times$ 4 5 m m) 内にろ紙を敷き滅菌水 8 m L を注入後、滅菌水 8 1. 1 μ L を取り除き、試験用薬液 8 1. 1 μ L を添加し、化合物の最終濃度が 8 0 0 μ M となるようにした。

また、同様に化合物の最終濃度が 2 0 0 μ M となるチェリーカップも用意した。

以下の表 4 に添加する試験用薬液の量 (取り除く滅菌水の量でもある。) を化合物ごとに示す。

[0258]

[表4]

化合物番号	800 μ M	200 μ M
8b	81.1 μ L	20.3 μ L
8f	99 μ L	24.7 μ L
9a	-	21.9 μ L
9b	-	23 μ L
9d	-	21.3 μ L
9e	-	27.4 μ L
9f	-	26.8 μ L
9g	89.7 μ L	22.4 μ L
9h	103.2 μ L	25.8 μ L
9i	87.8 μ L	21.9 μ L
9j	89.4 μ L	22.3 μ L

[0259] チェリーカップ内のろ紙上に種子（ヒエ：3粒、イチビ：6粒、ブタクサ：8粒、アサガオ：2粒）を播種後、植物の育成は、恒温室内で、25℃、明期12時間、暗期12時間の明暗サイクル下で6日間行った。

なお、化合物（9a）および化合物（9b）については7日間行った。

（11-3）評価

化合物の植物伸長阻害効果は、下記の調査基準に従って指数換算すること
で評価した。

植物伸長阻害効果の指数

0：効果無し

1：茎葉部伸長を対無処理区10%以上、もしくは根部伸長のみを対無処理区20%

以上阻害した。

2：茎葉部伸長を対無処理区20%以上、もしくは根部伸長のみを対無処理区40%以上阻害した。

3：茎葉部伸長を対無処理区30%以上、もしくは根部伸長のみを対無処理区60%以上阻害した。

4：茎葉部伸長を対無処理区40%以上、もしくは根部伸長のみを対無処理区80%以上阻害した。

5：茎葉部伸長を対無処理区50%以上、もしくは根部伸長のみを対無処理区100%阻害した。

6：茎葉部伸長を対無処理区60%以上阻害した。

7：茎葉部伸長を対無処理区70%以上阻害した。

8：茎葉部伸長を対無処理区80%以上阻害した。

9：茎葉部伸長を対無処理区90%以上阻害した。

10：発芽を阻害した。

[0260] 評価結果を表5に示す。

[0261]

[表5]

化合物番号	濃 度 (μ M)	ヒエ	イチビ	ブタクサ	アサガオ
8b	800	10	8	9	8
	200	3	0	3	3
8f	800	4	5	5	0
	200	3	0	0	0
9a	200	3	0	0	0
9b	200	0	0	0	3
9d	200	3	0	3	0
9e	200	3	0	0	0
9f	200	3	0	5	3
9g	800	4	3	7	0
	200	3	3	5	0
9h	800	6	5	6	4
	200	3	3	0	0
9i	800	4	6	4	10
	200	3	0	0	0
9j	800	3	5	9	5
	200	4	0	8	3

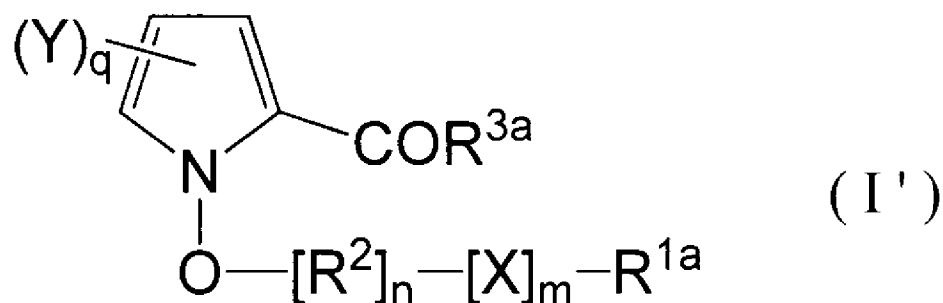
産業上の利用可能性

[0262] 本発明の植物成長抑制剤は、植物に対しては成長阻害活性を有する一方で、動物細胞に対する毒性は高いことから、安全な農薬として利用できる可能性があり、産業上有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (I') で表される化合物及びその塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を有効成分として含有する植物成長抑制剤。

[化1]



(ただし、式 (I') において、

R^{1a} は、置換若しくは無置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基、置換若しくは無置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ アリール基、置換若しくは無置換の $\text{C}_3 \sim \text{C}_{13}$ ヘテロアリール基、置換若しくは無置換の $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アリールアルキル基、又は置換若しくは無置換の $\text{C}_4 \sim \text{C}_{30}$ ヘテロアリールアルキル基を表し、

R^2 は、置換若しくは無置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキレン基、置換若しくは無置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ アリーレン基、置換若しくは無置換の $\text{C}_3 \sim \text{C}_{13}$ ヘテロアリーレン基、又はこれらの組合せからなる2価の連結基を表し、

R^{3a} は、 OH 、置換若しくは無置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシ基、又は式： $\text{N}(\text{R}^4)_2$ で表される基（式中、 R^4 は、水素原子又は置換若しくは無置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基を表し、二つの R^4 が一緒になって2価の有機基を形成してもよい）を表し、

X は、酸素原子を表し、

Y は、置換基を表し、

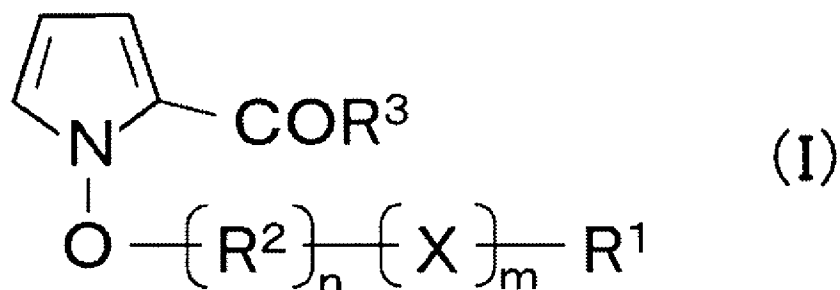
q は0～3のいずれかの整数を表し、

n は0又は1であり、

mは0又は1である。)

[請求項2] 式(1')で表される化合物が、下記式(I)で表される化合物である請求項1に記載の植物成長抑制剤。

[化2]



(ただし、式(I)において、

R¹は、置換若しくは無置換のC₁～C₂₀アルキル基、置換若しくは無置換のC₆～C₁₄アリール基、置換若しくは無置換のC₃～C₁₃ヘテロアリール基、置換若しくは無置換のC₇～C₃₀アリールアルキル基、又は置換若しくは無置換のC₄～C₃₀ヘテロアリールアルキル基を表し、

R²は、置換若しくは無置換のC₁～C₂₀アルキレン基、置換若しくは無置換のC₆～C₁₄アリーレン基、置換若しくは無置換のC₃～C₁₃ヘテロアリーレン基、又はこれらの組合せからなる2価の連結基を表し、

、

R³は、OH又はNH₂を表し、

Xは、酸素原子を表し、

nは0又は1であり、

mは0又は1である。)

[請求項3] 式(I)において、R³はOHである請求項2に記載の植物成長抑制剤。

[請求項4] 式(I)において、R¹は置換若しくは無置換のC₁～C₂₀アルキル基、置換若しくは無置換のC₆～C₁₄アリール基又は置換若しくは無置

換の $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基である請求項 2 又は 3 に記載の植物成長抑制剤。

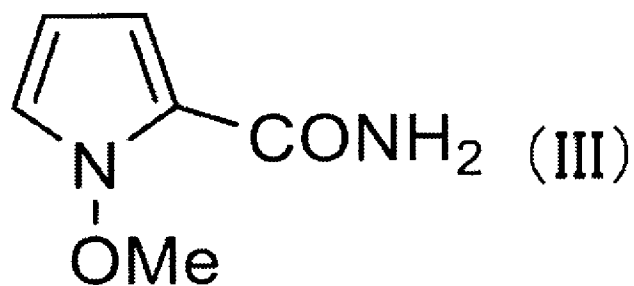
[請求項5] 式 (I) において、 R^1 は置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基又は置換若しくは無置換の $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基であり、 R^3 は OH である請求項 2 から 4 のいずれかに記載の植物成長抑制剤。

[請求項6] 式 (I) において、 n は 0 であり、 m は 0 である請求項 2 から 5 のいずれかに記載の植物成長抑制剤。

[請求項7] 式 (I) において、 R^1 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基又はベンジル基である請求項 6 に記載の植物成長抑制剤。

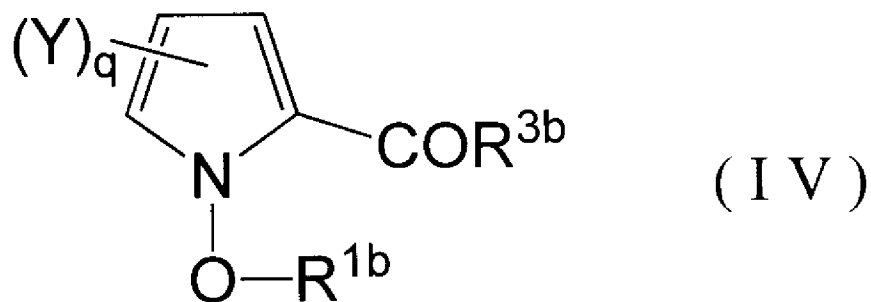
[請求項8] 下記式 (III) で表される化合物又はその塩。

[化3]



[請求項9] 下記式 (IV) で表される化合物又はその塩。

[化4]



(ただし、式 (IV) において、

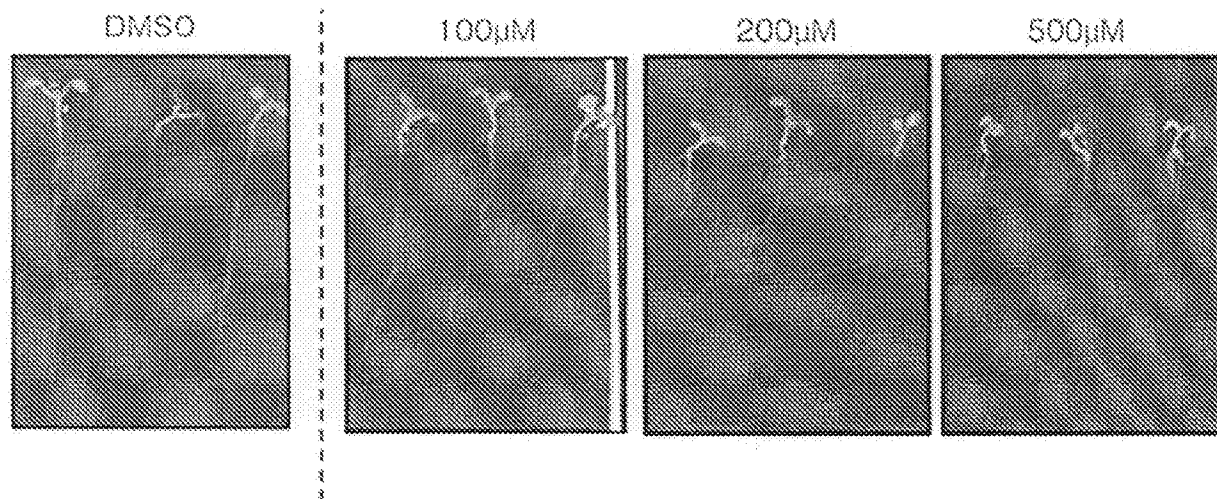
R^{1b} は、置換若しくは無置換の $C_2 \sim C_{20}$ アルキル基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、置換若しくは無置換の5～10員ヘテロアリール基、置換若しくは無置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリール $C_1 \sim C_6$ アルキル基、又は置換若しくは無置換の5～10員ヘテロアリール $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、

R^{3b} は、OH、置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、又は式： $N(R^4)_2$ で表される基（式中、 R^4 は、水素原子又は置換若しくは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、二つの R^4 が一緒になって2価の有機基を形成してもよい。）を表し、

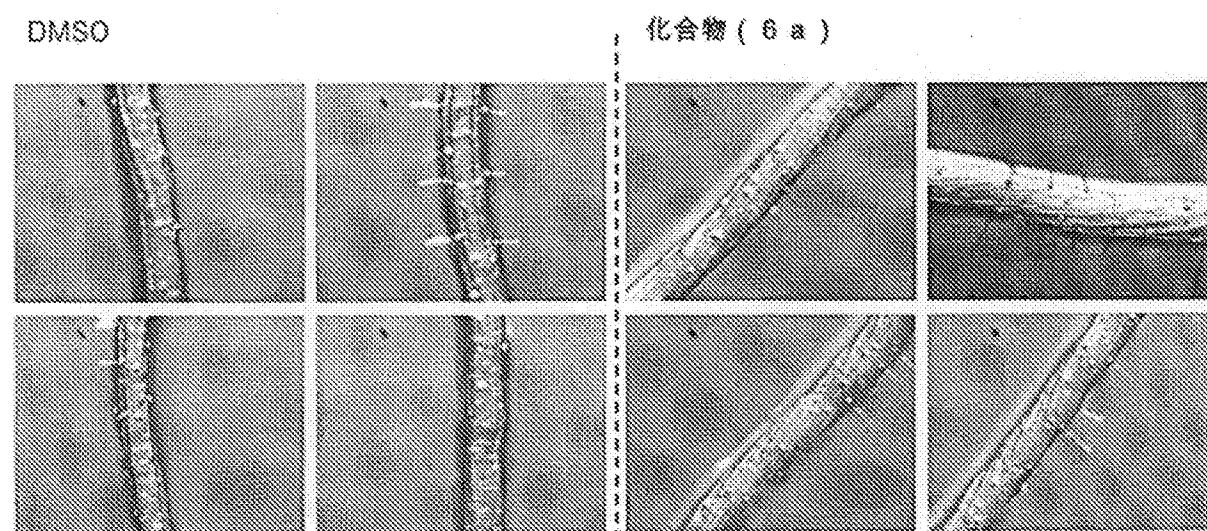
Yは、置換基を表し、

qは0～3のいずれかの整数を表す。）

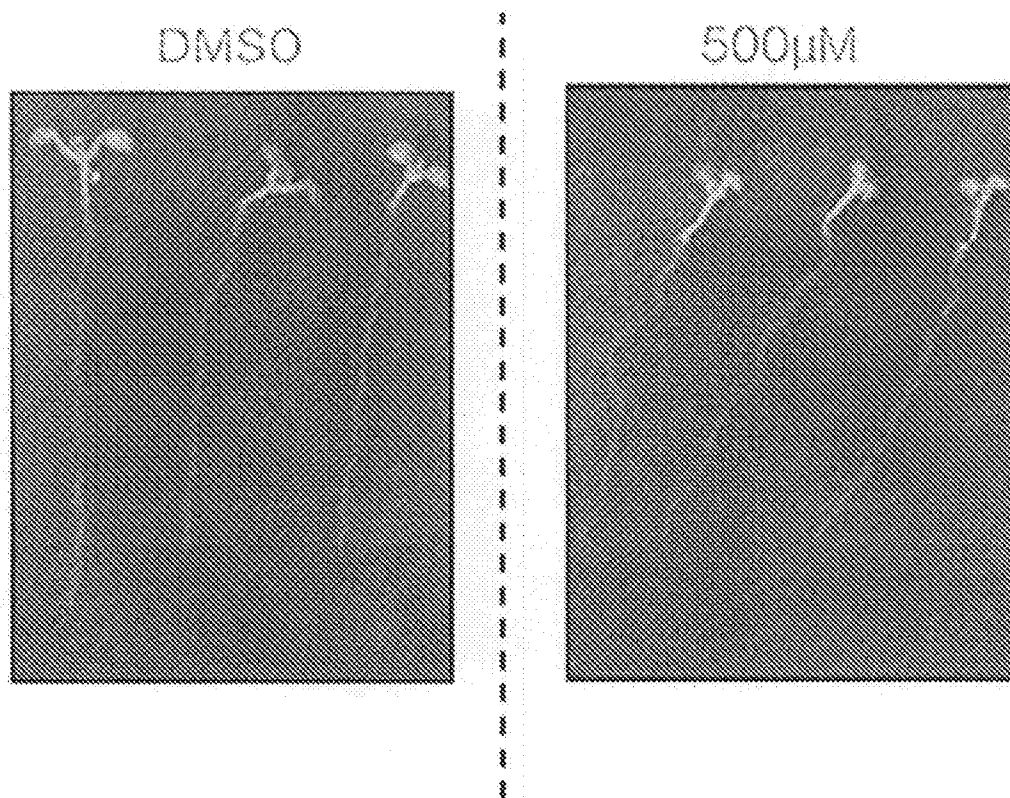
[図1]



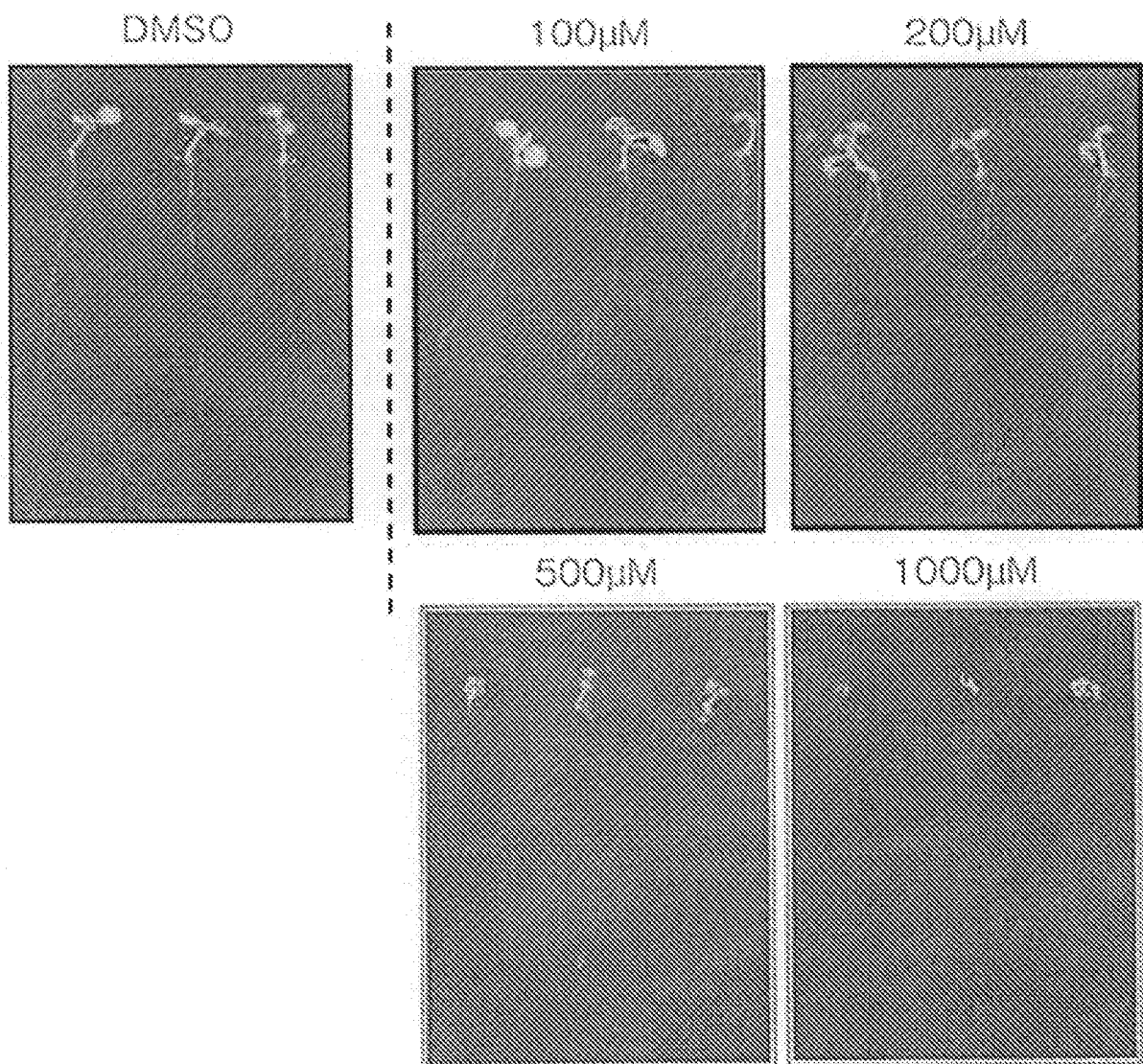
[図2]



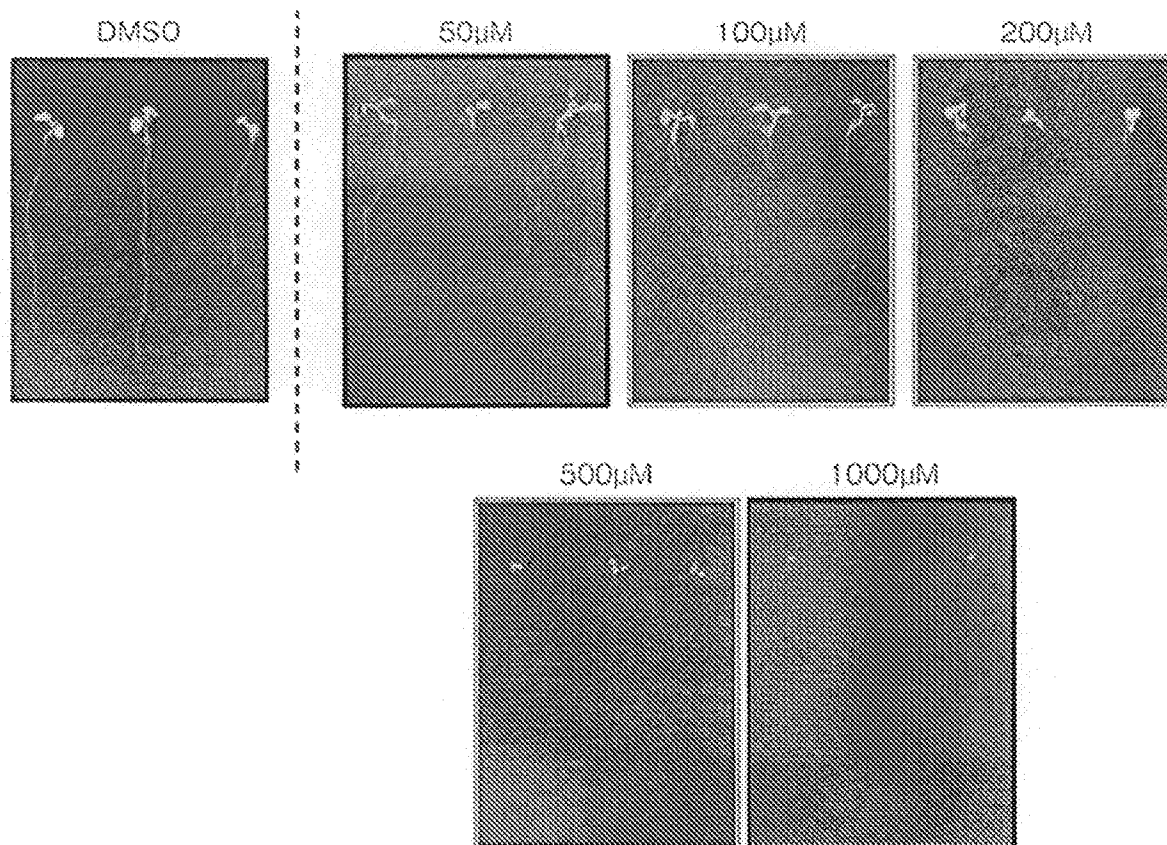
[図3]



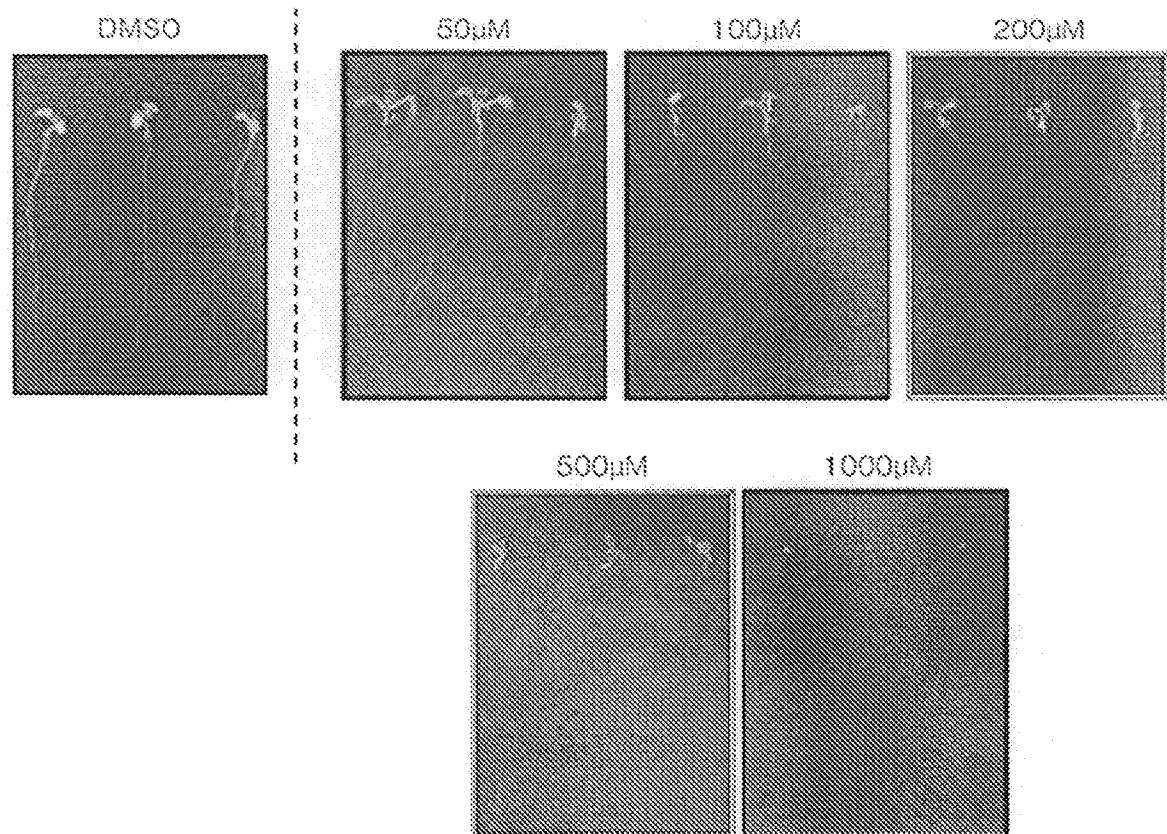
[図4]



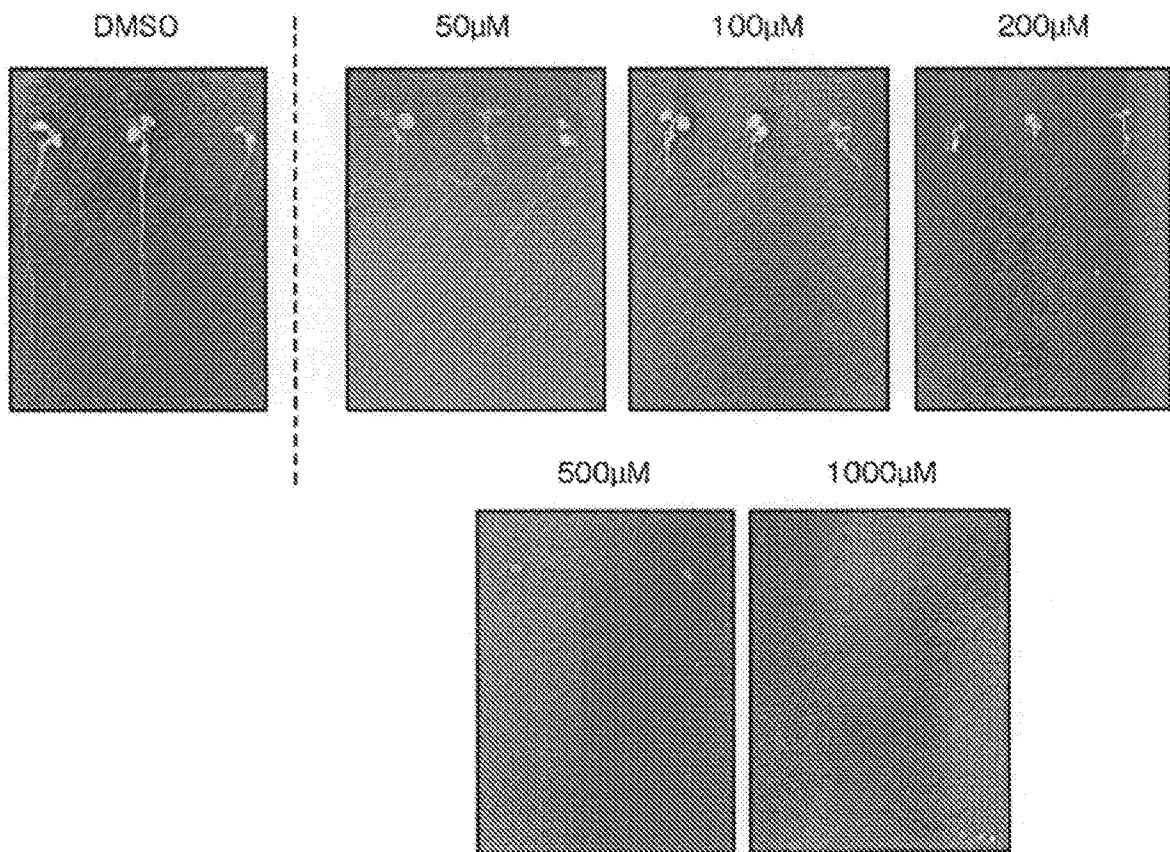
[図5]



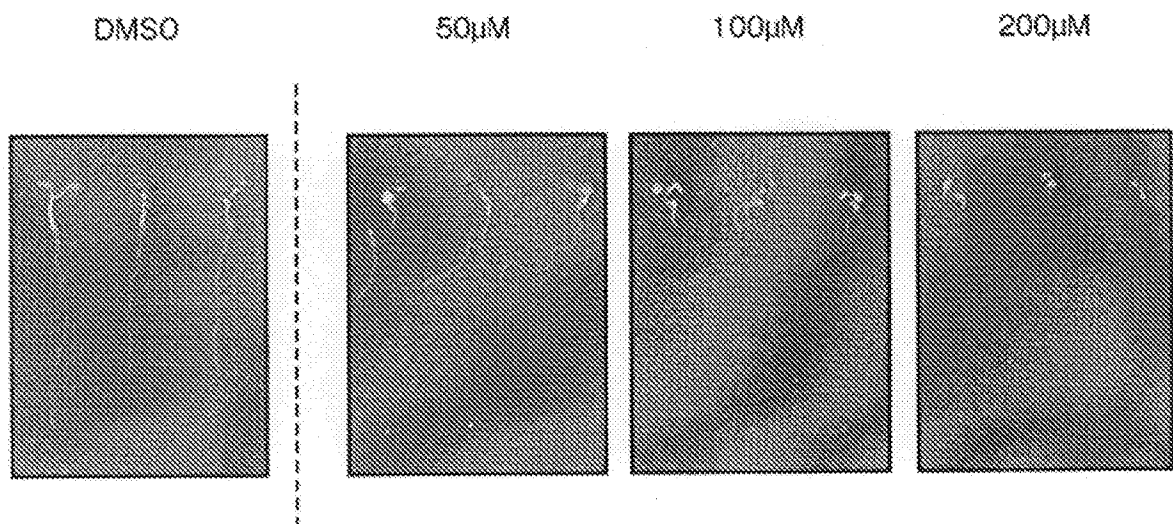
[図6]



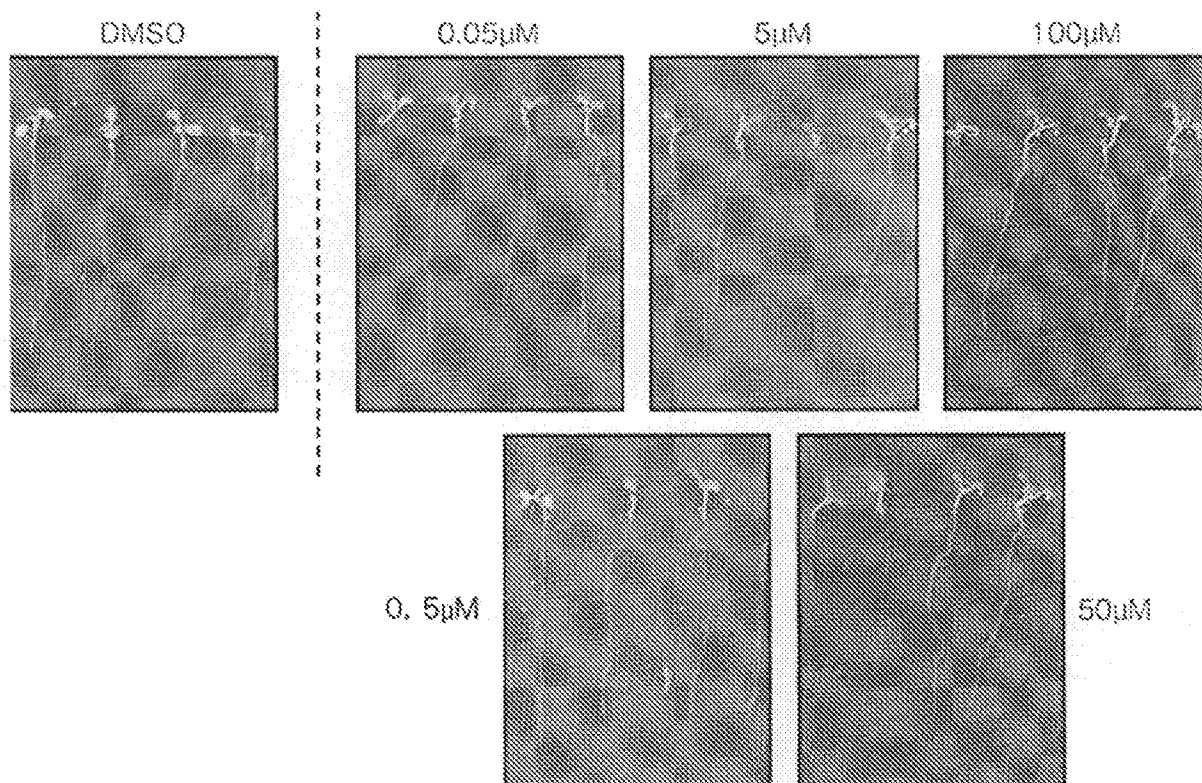
[図7]



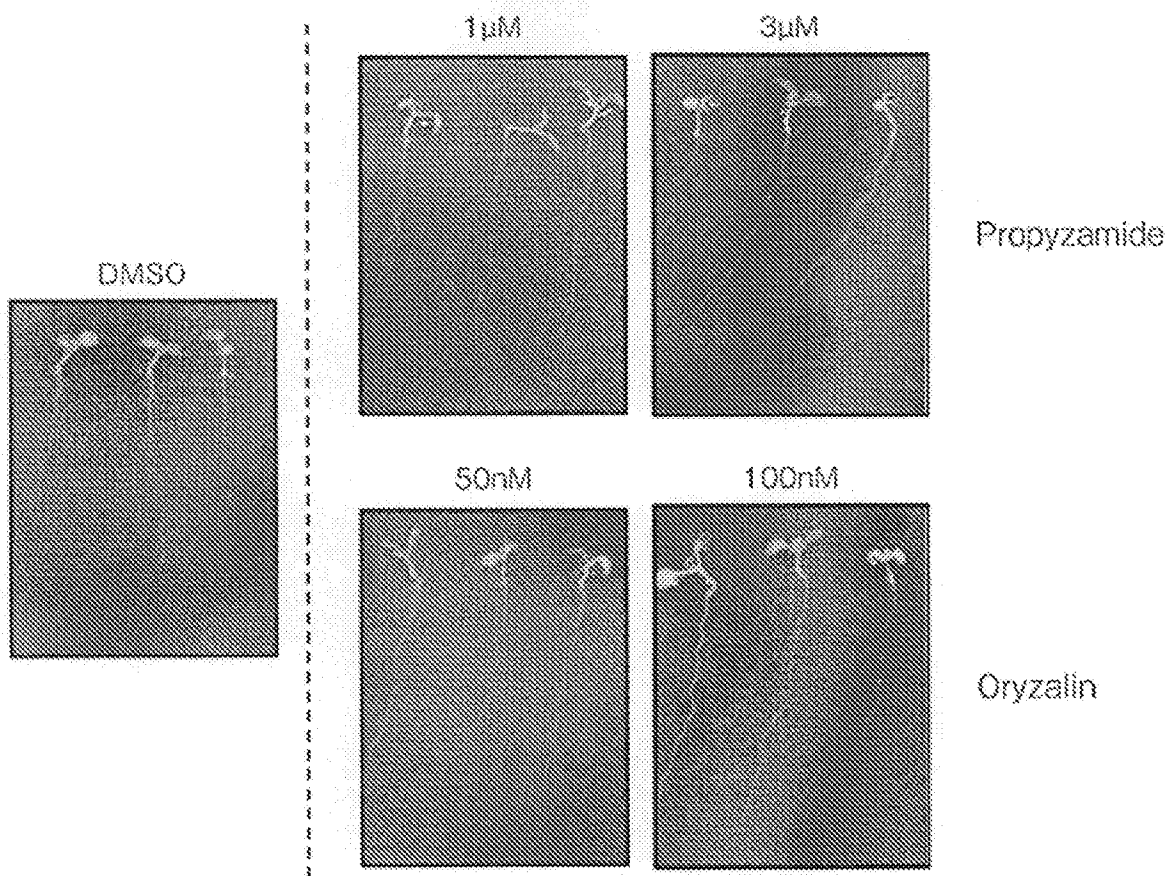
[図8]



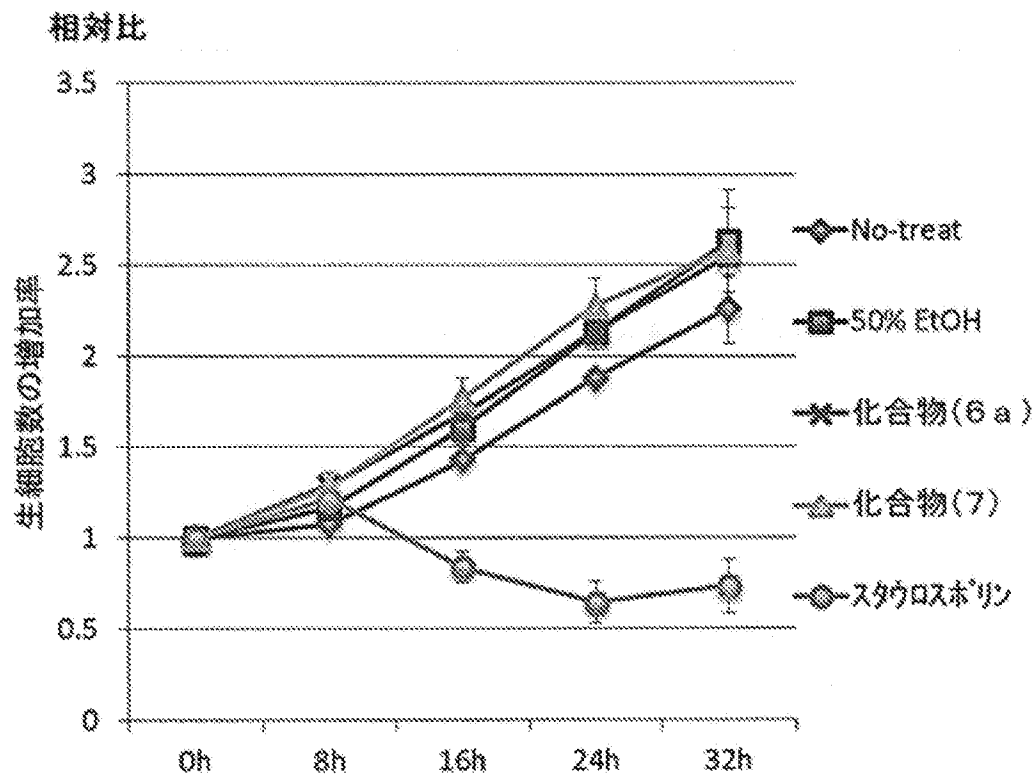
[図9]



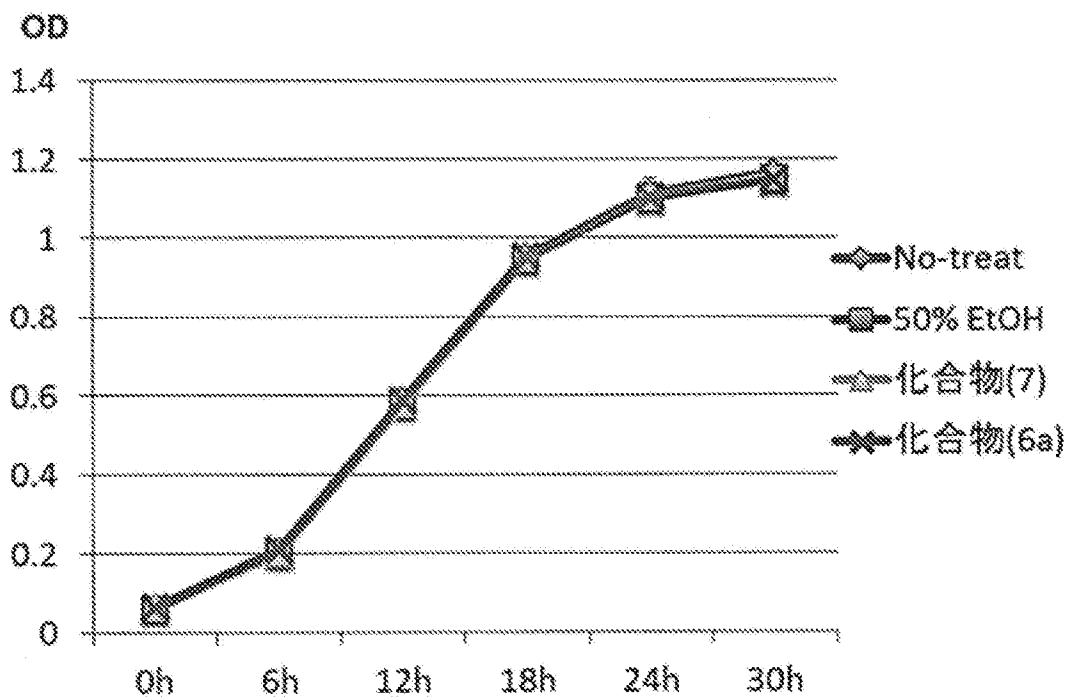
[図10]



[図11]



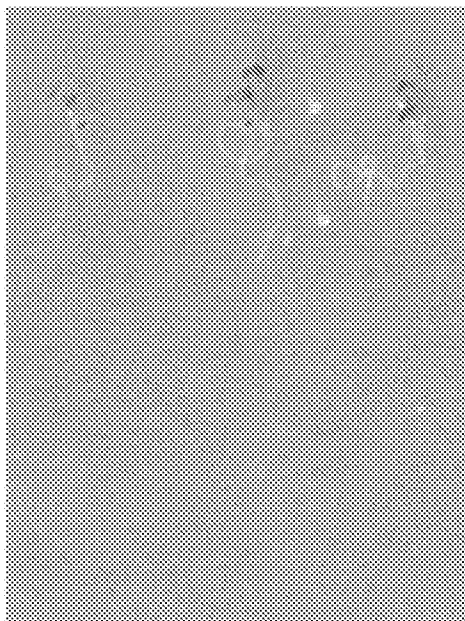
[図12]



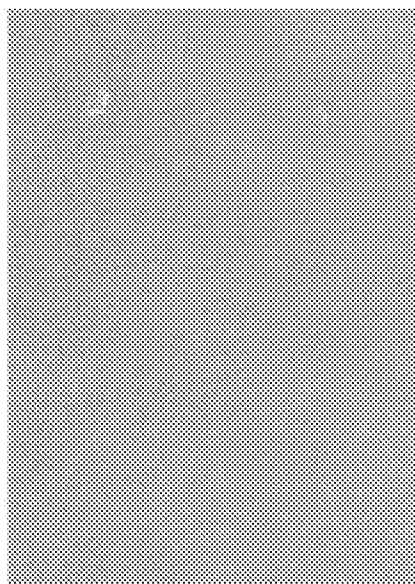
[illegible]

Time (h)	No-treat	5μL 50%EtOH	50μL 50%EtOH	10μM 化合物(6a)	100μM 化合物(6a)	10μM 化合物(7)	100μM 化合物(7)	50μg/mL Amp
0h	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
1h	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
2h	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.45
4h	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	0.15
6h	1.85	1.95	2.15	1.90	1.90	1.90	1.90	0.15

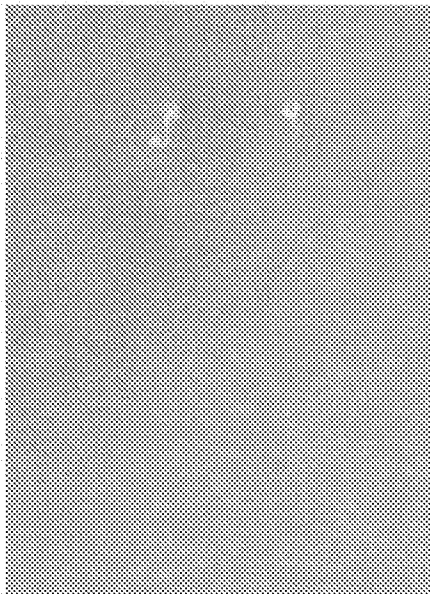
[図15]



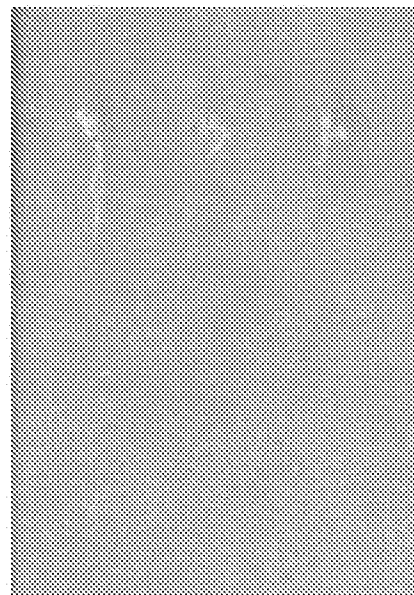
[図16]



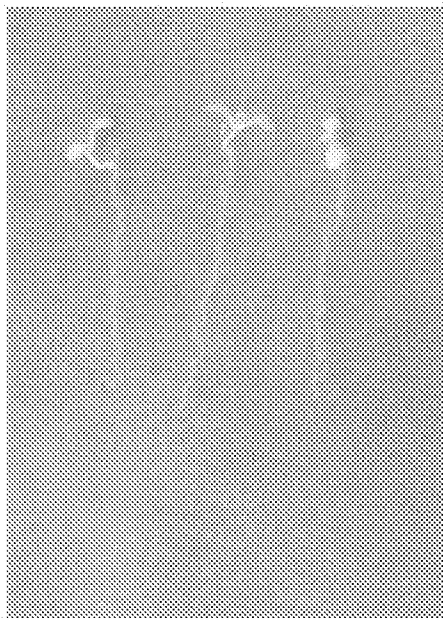
[図17]



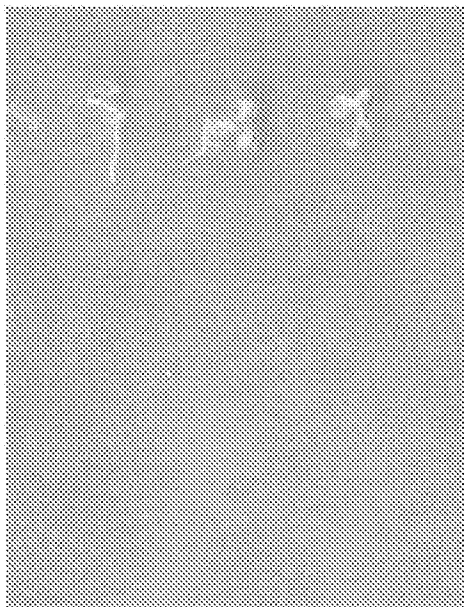
[図18]



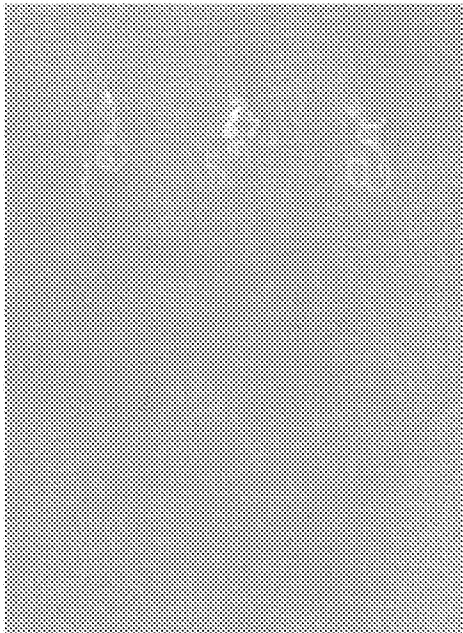
[図19]



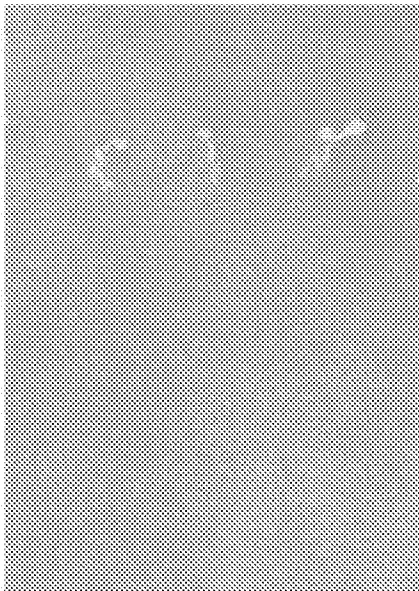
[図20]



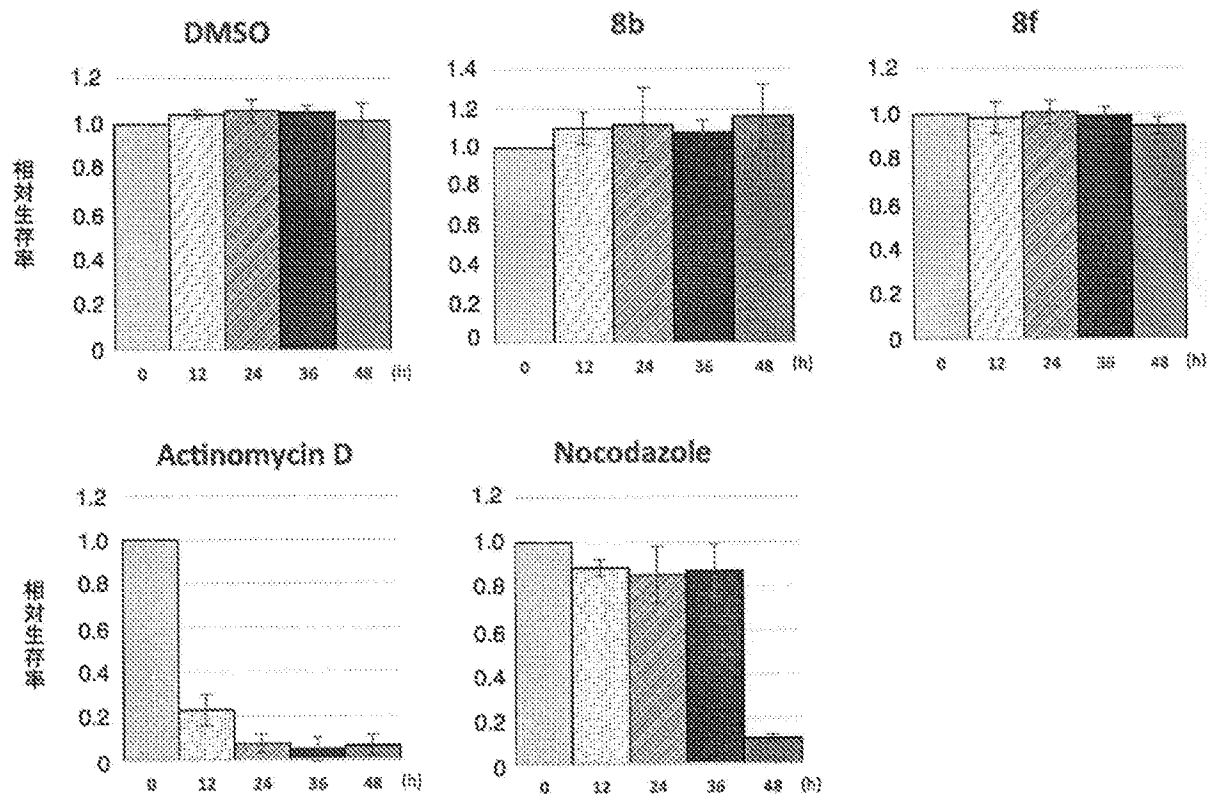
[図21]



[図22]



[図23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/004094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. A01N43/36 (2006.01) i, A01P13/02 (2006.01) i, A01P21/00 (2006.01) i,
C07D207/46 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. A01N43/36, A01P13/02, A01P21/00, C07D207/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2015/039073 A1 (KELLOGG, E. Glen et al.) 19 March 2015, claim 27, example no. 232A, 232B in page 131 & US 2016/0297757 A1	9 1-8
X A	BUDZIANOWSKI, J., "Caffeoylmalic and two pyrrole acids from <i>Parietaria officinalis</i> ", <i>Phytochemistry</i> , 1990, vol. 29, no. 10, pp. 3299-3301, fig. 1, compound 3	9 1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 April 2018 (18.04.2018)

Date of mailing of the international search report
01 May 2018 (01.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/004094

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	CAI, X. et al., "Manipulation of Regulatory Genes Reveals Complexity and Fidelity in Hormaomycin Biosynthesis", Chemistry & Biology, 2013, vol. 20, no. 6, pp. 839-846, fig. 3, HRM A ₆	9 1-8
X A	JP 2008-7455 A (ASTELLAS PHARMA INC.) 17 January 2008, claim 1, compound Q4-F in table 1, example 2 (Family: none)	9 1-8
A	CHOI, J-K. et al., "Chemistry of 1-methoxypyrrole-2-carboxylic acid", Bulletin of the Korean Chemical Society, 1989, vol. 10, no. 6, pp. 547-551, schemes 1-3, eqn. 1	1-9
A	HINO, M. et al., "FK409, a novel vasodilator isolated from the acid-treated fermentation broth of Streptomyces griseosporus II. Structure of FK409 and its precursor FR-900411", THE JOURNAL OF ANTIBIOTICS, 1989, vol. 42, no. 11, pp. 1584-1588, compound 4	1-9
A	ZLATOPOLSKIY, B. D. et al., "Convergent syntheses of N-Boc-protected (2S,4R)-4-(Z)-propenylproline and 5-chloro-1-(methoxymethoxy)pyrrol-2-carboxylic acid-two essential building blocks for the signal metabolite hormaomycin", European Journal of Organic Chemistry, 2004, vol. 2004, no. 21, pp. 4492-4502, scheme 4, compounds 26, 27, 28, 29	1-9
A	SUGIYAMA, Y. et al., "Surugapyrroles A and B, two new N-hydroxypyrroles, as DPPH radical-scavengers from Streptomyces sp. USF-6280 strain", Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2009, vol. 73, no. 1, pp. 230-232, fig. 1, compound 3	1-9
A	JP 3-251561 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 11 November 1991, claim 1, table 7 & US 5102904 A, claim 1, table 9 in example 9 & US 5347016 A & US 5399716 A & US 5232979 A & EP 434940 A2 & DE 69027191 C & AU 6787490 A & ES 2087110 T & BR 9006223 A & DK 434940 T & IL 96264 A & AT 138649 T & AU 638298 B & BR 1100420 A & BR 1100419 A & GR 3020238 T & KR 10-0160973 B	1-9
A	JP 2001-26577 A (ISAGRO RICERCA S.R.L.) 30 January 2001, claim 1, paragraph [0050], compound no. 59, 60 & US 6391827 B1, claim 1, column 16, compound no. 59, 60 & EP 1061072 A1 & DE 60002631 T & IT MI991347 A & BR 2767 A & AT 240294 T & ES 2193025 T & AR 24407 A & IT MI991347 DO	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/004094

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-320144 A (BASF AG.) 03 December 1993, claim 1, pp. 66-69 & EP 527378 A1 & DE 4126937 A & DE 59205450 C & DE 4126937 A1 & AT 134623 E & ES 2084225 T & HU 61750 A & AT 134623 T & CA 2075586 A & KR 10-0227006 B	1-9
A	US 5472933 A (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 05 December 1995, claim 1, index table & US 5585328 A & US 5723410 A & WO 1992/004319 A1 & EP 546082 A1 & DE 69123741 T & AU 647830 B & ES 2095955 T & ZA 9106854 A & AU 8549891 A & CA 2089765 A & CA 2089765 A1	1-9
P, X	吉村華夏 ほか, 放線菌由来新規 N-オキシピロール誘導体の単離・合成及び植物成長抑制活性, 日本化学会春季年会講演予稿集, vol. 97, 03 March 2017, 1C6-12, (Abstracts of the meeting, The Chemical Society of Japan Spring Annual Meeting), non-official translation (YOSHIMURA, Kaka et al., "Isolation and synthesis of actinomyces-derived N-Oxyppyrol derivative, and activation of plant growth inhibitory")	1-9
P, X	石川勇人, N-アルコキシピロール類の農薬としての展開, 熊本大学新技術説明会, [online], 01 August 2017, [search date 11 April 2018], internet: <URL:https://shingi.jst.go.jp/var/rev1/0000/1814/2017_kumamoto-u_3.pdf>, non-official translation (ISHIKAWA, Yuto, "Development of N-alkoxy pyrrole as agricultural pesticides", Kumamoto University, New Technology Presentation Meetings)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A01N43/36(2006.01)i, A01P13/02(2006.01)i, A01P21/00(2006.01)i, C07D207/46(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A01N43/36, A01P13/02, A01P21/00, C07D207/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2015/039073 A1 (KELLOGG, Glen, E. et al.) 2015.03.19, 請求 項27、131頁のEx. No. 232A, 232B & US 2016/0297757 A1	9 1-8
X A	BUDZIANOWSKI, J., Caffeoylmalic and two pyrrole acids from Parietaria officinalis, Phytochemistry, 1990, Vol. 29, No. 10, pp. 3299-3301, Fig 1, Compound 3	9 1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.04.2018

国際調査報告の発送日

01.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

早乙女 智美

4H

1197

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	CAI, X. et al., Manipulation of Regulatory Genes Reveals Complexity and Fidelity in Hormaomycin Biosynthesis, Chemistry & Biology, 2013, Vol. 20, No. 6, pp. 839-846, Figure 3, HRM A ₆	9 1-8
X A	JP 2008-7455 A (アステラス製薬株式会社) 2008.01.17, 請求項 1、表 1 の化合物 Q4-F、実施例 2 (ファミリーなし)	9 1-8
A	CHOI, J-K. et al., Chemistry of 1-methoxypyrrole-2-carboxylic acid, Bulletin of the Korean Chemical Society, 1989, Vol. 10, No. 6, pp. 547-551, Scheme 1-3、Eqn. 1	1-9
A	HINO, M. et al., FK409, a novel vasodilator isolated from the acid-treated fermentation broth of Streptomyces griseosporus II. Structure of FK409 and its precursor FR-900411, THE JOURNAL OF ANTIBIOTICS, 1989, Vol. 42, No. 11, pp. 1584-1588, Compound 4	1-9
A	ZLATOPOLSKIY, B. D. et al., Convergent syntheses of N-Boc-protected (2S, 4R)-4-(Z)-propenylproline and 5-chloro-1-(methoxymethoxy)pyrrol-2-carboxylic acid - two essential building blocks for the signal metabolite hormaomycin, European Journal of Organic Chemistry, 2004, Vol. 2004, No. 21, pp. 4492-4502, Scheme 4, Compounds 26, 27, 28, 29	1-9
A	SUGIYAMA, Y. et al., Surugapyrroles A and B, two new N-hydroxypyrroles, as DPPH radical-scavengers from Streptomyces sp. USF-6280 strain, Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2009, Vol. 73, No. 1, pp. 230-232, Fig. 1, Compound 3	1-9
A	JP 3-251561 A (アメリカン・サイアナミド・カンパニー) 1991.11.11, 請求項 1、表 7 & US 5102904 A, 請求項 1、EXAMPLE 9 の表 & US 5347016 A & US 5399716 A & US 5232979 A & EP 434940 A2 & DE 69027191 C & AU 6787490 A & ES 2087110 T & BR 9006223 A & DK 434940 T & IL 96264 A & AT 138649 T & AU 638298 B & BR 1100420 A & BR 1100419 A & GR 3020238 T & KR 10-0160973 B	1-9
A	JP 2001-26577 A (イサグロ、リチエルカ、ソシエタ、ア、レスポンサビリタ、リミタータ) 2001.01.30, 請求項 1、段落[0050]、化合物 No. 59, 60 & US 6391827 B1, 請求項 1、カラム 1 6、化合物 No.	1-9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	59, 60 & EP 1061072 A1 & DE 60002631 T & IT MI991347 A & BR 2767 A & AT 240294 T & ES 2193025 T & AR 24407 A & IT MI991347 D0 JP 5-320144 A (ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト) 1993. 12. 03, 請求項 1、66 頁ー69 頁 & EP 527378 A1 & DE 4126937 A & DE 59205450 C & DE 4126937 A1 & AT 134623 E & ES 2084225 T & HU 61750 A & AT 134623 T & CA 2075586 A & KR 10-0227006 B	1-9
A	US 5472933 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 1995. 12. 05, 請求項 1、INDEX TABLE & US 5585328 A & US 5723410 A & WO 1992/004319 A1 & EP 546082 A1 & DE 69123741 T & AU 647830 B & ES 2095955 T & ZA 9106854 A & AU 8549891 A & CA 2089765 A & CA 2089765 A1	1-9
P, X	吉村華夏 ほか, 放線菌由来新規 N-オキシピロール誘導体の単離・ 合成及び植物成長抑制活性, 日本化学会春季年会講演予稿集, Vol. 97, 2017. 03. 03, 1C6-12	1-9
P, X	石川勇人, N-アルコキシピロール類の農薬としての展開, 熊本大学 新技術説明会, [オンライン], 2017. 08. 01, [検索日 2018. 04. 11], インターネット: <URL: https://shingi.jst.go.jp/var/rev1/0000/1814/2017_kumamoto-u_3.pdf >	1-9