(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4257205号
(P4257205)

(45)発行日　平成21年4月22日(2009.4.22)　(24)登録日　平成21年2月6日(2009.2.6)

(51)Int.Cl.		F I	
C07C 317/14	(2006.01)	C07C 317/14	
A01N 25/04	(2006.01)	A01N 25/04	101
A01N 25/12	(2006.01)	A01N 25/04	102
A01N 25/14	(2006.01)	A01N 25/12	
A01N 37/18	(2006.01)	A01N 25/14	

請求項の数 6　(全 35 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号	特願2003-526886(P2003-526886)
(86)(22)出願日	平成14年9月4日(2002.9.4)
(65)公表番号	特表2005-506327(P2005-506327A)
(43)公表日	平成17年3月3日(2005.3.3)
(86)国際出願番号	PCT/EP2002/009876
(87)国際公開番号	WO2003/022810
(87)国際公開日	平成15年3月20日(2003.3.20)
審査請求日	平成17年9月1日(2005.9.1)
(31)優先権主張番号	101 44 529.6
(32)優先日	平成13年9月11日(2001.9.11)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者　302063961
バイエル・クロツプサイエンス・アクチエンゲゼルシヤフト
ドイツ４０７８９モンハイム・アルフレート－ノベル－シユトラーセ５０
(74)代理人　100091731
弁理士　高木　千嘉
(74)代理人　100127926
弁理士　結田　純次
(74)代理人　100105290
弁理士　三輪　昭次
(72)発明者　トーマス・ザイツ
ドイツ連邦共和国６８５１９フィアーンハイム．エーミール－ノルデ－シュトラーセ１０
最終頁に続く

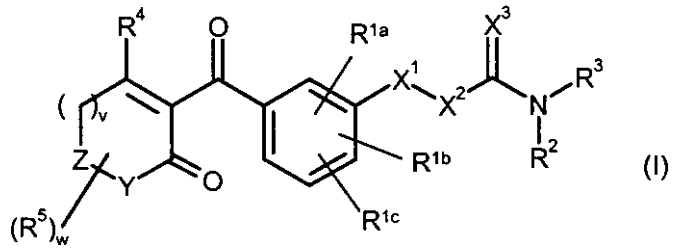
(54)【発明の名称】除草剤として使用することができる３－アミノカルボニル－置換ベンゾイルシクロヘキサンジオン

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

式（Ｉ）

【化１】



(I)

［式中、

X^1は、二価単位Ｏであり；

X^2は、直鎖又は分枝（C_1－C_6）－アルキレン、（C_2－C_6）－アルケニレン又は（C_2－C_6）－アルキニレン鎖であり；

X^3は、酸素であり；

R^{1a}、R^{1b}、R^{1c}は、互いに独立して、水素、（C_1－C_6）－アルキル－$S(O)_n$、（C_1－C_6）－アルキル－$(D)_p$；

Ｄは、酸素又は硫黄であり；

R^2及びR^3は、互いに独立して、水素、（C_1－C_6）－アルキル、（C_2－C_6）－アルケニル、（C_3－C_9）－シクロアルキル、（C_1－C_6）－アルキル－（C_3－C_9）－シクロアルキル、直鎖又は分枝$[O-C(R^6)_2]_w-[O-C(R^6)_2]_x-R^6$、フェニル（ハロゲンからなる群より選ばれるｖ個の基によって置換されている）、ベンジルであり；または
R^2及びR^3は、それらが結合している窒素原子と共に酸素及び窒素からなる群より選ばれるｍ個のヘテロ原子を含む５又は６員の、飽和、部分的に不飽和の環を形成し、該５又は６員環は、場合によりフェニル環にベンゾ縮合しており；
R^4は、OR^7、（C_2－C_4）－アルケニルチオ、フェニルチオであり；
R^5は、水素、（C_1－C_4）－アルキルであり；
R^6は、水素であり；
R^7は、水素、（C_1－C_4）－アルキル、フェニルであり；
Ｙは、二価単位CHR^5であり；
Ｚは、二価単位CHR^6であり；
ｍ及びｎは、各場合、互いに独立して０、１又は２であり；
ｐは、０であり，
ｖは、独立して０、１又は２であり；
ｗ及びｘは、各場合、互いに独立して０、１又は２であるが、但し、ｗ及びｘが同時にゼロであることはない］
の化合物又はその塩。

【請求項２】
請求項１記載の少なくとも１つの式（Ｉ）の化合物の除草活性含量を含む、除草組成物。

【請求項３】
製剤助剤との混合物としての、請求項２に記載の除草組成物。

【請求項４】
請求項１記載の式（Ｉ）の少なくとも１つの化合物又は請求項２もしくは３に記載の除草剤組成物の有効量を、望ましくない植物又はその植生の場所に適用することからなる、望ましくない植物の防除方法。

【請求項５】
望ましくない植物が有用植物の栽培中にある、請求項４記載の望ましくない植物の防除方法。

【請求項６】
有用植物がトランスジェニック有用植物である、請求項５記載の望ましくない植物の防除方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、除草剤の技術分野、特に有用植物の作物、特にイネ作物における広葉雑草及びイネ科雑草の選択的防除のための、ベンゾイルシクロヘキサンジオンの群からの除草剤の技術分野に関する。

【背景技術】
【０００２】
ある種のベンゾイルシクロヘキサンジオンが除草性を有することは様々な刊行物に開示されている。従って、ＥＰ－Ａ ０ ３１９ ０７５、ＷＯ ９２／０７８３７及びＷＯ ９６／２２９５８は、フェニル環の３位にハロアルコキシ基を有するベンゾイルシクロヘキサンジオンを開示している。ＷＯ ９８／４２６４８は、３位に付いた様々なアミノ基を有するベンゾイルシクロヘキサンジオンを記載している。ＷＯ ９９／１０３２７及びＷＯ ０１／３２６３６は、酸素－炭素橋を経て結合された３位に複素環式置換基を有する除草活性なベンゾイル－シクロヘキサンジオンを記載している。

【０００３】

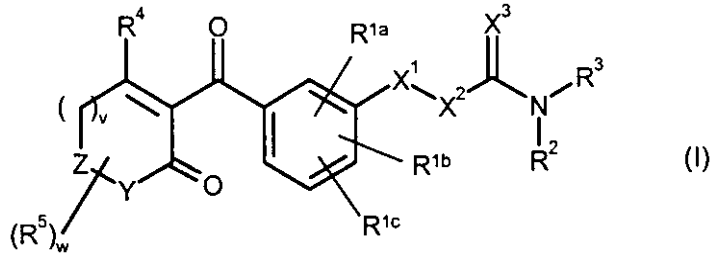
しかし、これらの刊行物から知られている化合物の除草活性は、しばしば不十分である。従って、本発明の目的は、除草性が先行技術に開示された化合物よりも改善された除草活性化合物を提供することである。

【発明の開示】

【０００４】

ここで、フェニル環が、酸素、硫黄及び窒素からなる群より選ばれる原子を経てフェニル環に結合した３位に付いたアミノカルボニルアルキル基からのある種の基を有するベンゾイルシクロヘキサンジオンの誘導体は、特に除草剤として適切であることが見出された。従って、本発明は、式(Ｉ)

【化１】



(I)

〔式中、X^1は、Ｏ、$S(O)_n$、Ｎ－Ｈ及びＮ－R^2からなる群より選ばれる二価単位であり；

X^2は、ハロゲン、シアノ及びニトロからなる群より選ばれるｗ個の基によって及びｖ個の基R^2によって置換された直鎖又は分枝（C_1－C_6）アルキレン、（C_2－C_6）－アルケニレン又は（C_2－C_6）－アルキニレン鎖であり；

X^3は、酸素又は硫黄であり；

【０００５】

R^{1a}、R^{1b}、R^{1c}は、互いに独立して、水素、メルカプト、ニトロ、ハロゲン、シアノ、チオシアナト、（C_1－C_6）－アルキル－ＣＯ－Ｏ、（C_1－C_6）－アルキル－$S(O)_n$－Ｏ、（C_1－C_6）－アルキル－$S(O)_n$、ジ－（C_1－C_6）－アルキル－ＮＨ－SO_2、（C_1－C_6）－アルキル－SO_2－ＮＨ、（C_1－C_6）－アルキル－ＮＨ－ＣＯ、（C_1－C_6）－アルキル－SO_2－[（C_1－C_6）－アルキル]アミノ、（C_1－C_6）－アルキル－ＣＯ－[（C_1－C_6）－アルキル]アミノ、１,２,４－トリアゾール－１－イル、（C_1－C_6）－アルキル－Ｏ－CH_2、（C_1－C_6）－アルキル－$S(O)_n$－CH_2、（C_1－C_6）－アルキル－ＮＨ－CH_2、１,２,４－トリアゾール－１－イル－CH_2又は（C_1－C_6）－アルキル－$(D)_p$、（C_2－C_6）－アルケニル－$(D)_p$、（C_2－C_6）－アルキニル－$(D)_p$、（C_3－C_9）－シクロアルキル－$(D)_p$、（C_3－C_9）－シクロアルケニル－$(D)_p$、（C_1－C_6）－アルキル－シクロアルキル－$(D)_p$、（C_1－C_6）－アルキル－シクロアルケニル－$(D)_p$であり、これらのそれぞれは、シアノ、ニトロ及びハロゲンからなる群より選ばれるｖ個の基によって置換されており；

Ｄは、酸素又は硫黄であり；

【０００６】

R^2、R^3は、互いに独立して、水素、（C_1－C_6）－アルキル、（C_2－C_6）－アルケニル、（C_2－C_6）－アルキニル、（C_3－C_9）－シクロアルキル、（C_3－C_9）－シクロアルケニル、（C_1－C_6）－アルキル－（C_3－C_9）－シクロアルキル、（C_1－C_6）－アルキル－（C_3－C_9）－シクロアルケニル、（C_2－C_6）－アルケニル－（C_3－C_9）－シクロアルキル、（C_2－C_6）－アルケニル－（C_3－C_9）－シクロアルケニル、（C_2－C_6）－アルキニル－（C_3－C_9）－シクロアルキル、（C_2－C_6）－アルキニル－（C_3－C_9）－シクロアルケニル、直鎖又は分枝$[O-C(R^6)_2]_w-[O-C(R^6)_2]_x-R^6$、（$C_1$－$C_6$）－アルキルアリール、（$C_2$－$C_6$）－アルケニルアリール、（$C_2$－$C_6$）－アルキニルアリール、直鎖又は分枝$[O-C(R^6)_2]_w-[O-C(R^6)_2]_x$－アリール（上記炭素含有基は、シアノ、ニトロ及びハロゲンからなる群より選ばれるｖ個の基によっ

て置換されている）、アリール、ヘテロシクリル又はヘテロアリール（これらのそれぞれは、シアノ、ニトロ、ハロゲン、（C_1－C_6）－アルキル－$(D)_p$及びハロ－（C_1－C_6）－アルキル－$(D)_p$からなる群より選ばれるｖ個の基によって置換されている）であるか、又は

R^2及びR^3は、それらが付いている窒素原子と共に酸素及び窒素からなる群より選ばれるｍ個のヘテロ原子を含む５又は６員の、飽和、部分的に又は完全に不飽和の環を形成し、５又は６員環は、場合によりフェニル環にベンゾ縮合しており、そしてシアノ、ニトロ、ハロゲン、（C_1－C_6）－アルキル－$(D)_p$及びハロ－（C_1－C_6）－アルキル－$(D)_p$からなる群より選ばれるｖ個の基によって置換されており、そして縮合フェニル環は、シアノ、ニトロ及びハロゲンからなる群より選ばれるｖ個の基によって置換されており；

【０００７】

R^4は、OR^7、（C_1－C_4）－アルキルチオ、ハロ－（C_1－C_4）－アルキルチオ、（C_2－C_4）－アルケニルチオ、ハロ－（C_2－C_4）－アルケニルチオ、（C_2－C_4）－アルキニルチオ、ハロ－（C_2－C_4）－アルキニルチオ、（C_1－C_4）－アルキルスルフィニル、ハロ－（C_1－C_4）－アルキルスルフィニル、（C_2－C_4）－アルケニルスルフィニル、ハロ－（C_2－C_4）－アルケニルスルフィニル、（C_2－C_4）－アルキニルスルフィニル、ハロ－（C_2－C_4）－アルキニルスルフィニル、（C_1－C_4）－アルキルスルホニル、ハロ－（C_1－C_4）－アルキルスルホニル、（C_2－C_4）－アルケニルスルホニル、ハロ－（C_2－C_4）－アルケニルスルホニル、（C_2－C_4）－アルキニルスルホニル、ハロ－（C_2－C_4）－アルキニルスルホニル、ハロゲン、シアノ、シアナト、チオシアナト又はフェニルチオであり；

【０００８】

R^5は、水素、テトラヒドロピラン－３－イル、テトラヒドロピラン－４－イル、テトラヒドロチオピラン－３－イル、（C_1－C_4）－アルキル、（C_1－C_8）－シクロアルキル、（C_1－C_4）－アルコキシ、（C_1－C_4）－アルコキシ－（C_1－C_4）－アルキル、（C_1－C_4）－アルコキシカルボニル、（C_1－C_4）－アルキルチオ、フェニル（最後に記載された８個の基は、ハロゲン、（C_1－C_4）－アルキルチオ及び（C_1－C_4）－アルコキシからなる群より選ばれるｖ個の基によって置換されている）であり、又は

隣接する炭素原子に結合した２個の基R^5は、OCH_2CH_2O、$OCH_2CH_2CH_2O$、SCH_2CH_2S及び$SCH_2CH_2CH_2S$からなる群より選ばれる鎖を形成し、この鎖は、ｗ個のメチレン基によって置換されており、又は隣接する炭素原子に直接結合した２個の基R^5は、それらが付いた炭素原子と共に３～６員環を形成し 、これは、ハロゲン、（C_1－C_4）－アルキル、（C_1－C_4）－アルキルチオ及び（C_1－C_4）－アルコキシからなる群より選ばれるｗ個の基によって置換されており；

【０００９】

R^6は、水素、ハロゲン、シアノ又はニトロ、（C_1－C_4）－アルキル、ハロ－（C_1－C_4）－アルキルであり；

R^7は、水素、（C_1－C_4）－アルキル、ハロ－（C_1－C_4）－アルキル、（C_1－C_4）－アルコキシ－（C_1－C_4）－アルキル、ホルミル、（C_1－C_4）－アルキルカルボニル、（C_1－C_4）－アルコキシカルボニル、（C_1－C_4）－アルキルアミノカルボニル、ジ－（C_1－C_4）－アルキルアミノカルボニル、（C_1－C_4）－アルキルスルホニル、ハロ－（C_1－C_4）－アルキルスルホニル、フェニル、ベンゾイル又はフェニルスルホニル（最後に記載された３個の基は、（C_1－C_4）－アルキル、ハロ－（C_1－C_4）－アルキル、（C_1－C_4）－アルコキシ、ハロ－（C_1－C_4）－アルコキシ、ハロゲン、シアノ及びニトロからなる群より選ばれるｖ個の基によって置換されている）であり；

【００１０】

Ｙは、Ｏ、Ｓ、Ｎ－Ｈ、Ｎ－（C_1－C_6）－アルキル、CHR^5及び$C(R^5)_2$からなる群より選ばれる二価単位であり；

Ｚは、直接結合又はＯ、Ｓ、ＳＯ、SO_2、Ｎ－Ｈ、Ｎ－アルキル、CHR^6もしくは$C(R^6)_2$からなる群より選ばれる二価単位であり；

ｍ及びｎは、各場合、互いに独立して０、１又は２であり；
ｐは、独立して０又は１であり；
ｖは、独立して０、１、２又は３であり；
ｗ及びｘは、各場合、互いに独立して、０、１、２、３又は４であるが、但し、ｗ及びｘが同時にゼロであることはない〕
の化合物又はその塩に関する。

【００１１】

R^4がＯＨである場合、本発明の式(Ｉ)の化合物は、外部条件、例えば溶媒及びｐＨに応じて異なる互変異性体の構造で存在することができる。置換基の性質に応じて、式(Ｉ)の化合物は、酸性プロトンを含み、これは、例えば塩基との反応によって除去することができる。適切な塩基の例は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウムの水素化物、水酸化物及び炭酸塩、そしてまた、アンモニア及び有機アミン、例えばトリエチルアミン及びピリジンである。同様に、本発明は、このような塩に関する。

【００１２】

式(Ｉ)及び全ての後式において、２個を超える炭素原子を有するアルキル基は、直鎖又は分枝であることができる。アルキル基は、例えばメチル、エチル、ｎ又はｉ－プロピル、ｎ－、ｉ－、ｔ－又は２－ブチル、ペンチル、ヘキシル、例えばｎ－ヘキシル、ｉ－ヘキシル及び１,３－ジメチルブチルである。同様に、炭素鎖X^2は、それを含む炭素原子数に応じて直鎖又は分枝であることができる。それに結合した基は、この鎖の任意の所望の位置にあることができる。

【００１３】

基が、基によって多置換される場合、これは、この基は、同じか又は異なることができる１個またはそれ以上の上記基によって置換されていることを意味するものとして理解される。

【００１４】

シクロアルキルは、３～８個の炭素原子を有する炭素環式飽和環系、例えばシクロプロピル、シクロペンチル又はシクロヘキシルである。同様に、シクロアルケニルは、３～８個の炭素環員を有する単環式アルケニル基、例えばシクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンチル及びシクロヘキセニルであり、二重結合が任意の所望の位置にあることが可能である。シクロアルキルアルケニルのような複合基の場合、最初に記載された基が、２番目に記載された基の任意の所望の位置にあることができる。

【００１５】

ジアルキルアミノのような二置換されたアミノ基の場合、これらの２個の置換基は、同じか又は異なることができる。

【００１６】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素である。ハロアルキル、－アルケニル及び－アルキニルは、それぞれ、ハロゲンによって、好ましくはフッ素、塩素及び／又は臭素によって、特にフッ素又は塩素によって部分的に又は完全に置換されたアルキル、アルケニル又はアルキニル、例えばOF_3、CHF_2、CH_2F、CF_3CF_2、CH_2FCHCl、CCl_3、$CHCl_2$、CH_2CH_2Clであり；ハロアルコキシは、例えばOCF_3、$OCHF_2$、OCH_2F、CF_3CF_2O、OCH_2CF_3及びOCH_2CH_2Clであり；これは、ハロアルケニル及び他のハロゲン置換された基にも、同様に適用される。

【００１７】

用語ヘテロシクリルは、酸素、窒素及び硫黄からなる群より選ばれる１～３個のヘテロ原子を含む３～６員の飽和又は部分的に不飽和の単又は多環式複素環を意味するものとして理解される。化学的に可能ならば、結合は、複素環の任意の所望の位置で実施することができる。例としては、オキシラニル、３－テトラヒドロフラニル、２－テトラヒドロチエニル、３－テトラヒドロチエニル、１－ピロリジニル、２－ピロリジニル、３－ピロリジニル、３－イソキサゾリジニル、４－イソキサゾリジニル、５－イソキサゾリジニル、

３－イソチアゾリジニル、４－イソチアゾリジニル、５－イソチアゾリジニル、１－ピラゾリジニル、３－ピラゾリジニル、４－ピラゾリジニル、５－ピラゾリジニル、２－オキサゾリジニル、４－オキサゾリジニル、５－オキサゾリジニル、２－チアゾリジニル、４－チアゾリジニル、５－チアゾリジニル、２－イミダゾリジニル、４－イミダゾリジニル、１，２，４－オキサジアゾリジン－３－イル、１，２，４－オキサジアゾリジン－５－イル、１，２，４－チアジアゾリジン－３－イル、１，２，４－チアジアゾリジン－５－イル、１，２，４－トリアゾリジン－３－イル、１，３，４－オキサゾリジン－２－イル、１，３，４－チアジアゾリジン－２－イル、１，３，４－トリアゾリジン－２－イル、２，３－ジヒドロフラ－２－イル、２，３－ジヒドロフラ－３－イル、２，３－ジヒドロフラ－４－イル、２，３－ジヒドロフラ－５－イル、２，５－ジヒドロフラ－２－イル、２，５－ジヒドロフラ－３－イル、２，３－ジヒドロチエン－２－イル、２，３－ジヒドロチエン－３－イル、２，３－ジヒドロチエン－４－イル、２，３－ジヒドロチエン－５－イル、２，５－ジヒドロチエン－２－イル、２，５－ジヒドロチエン－３－イル、２，３－ジヒドロピロール－２－イル、２，３－ジヒドロピロール－３－イル、２，３－ジヒドロピロール－４－イル、２，３－ジヒドロピロール－５－イル、２，５－ジヒドロピロール－２－イル、２，５－ジヒドロピロール－３－イル、２，３－ジヒドロイソオキサゾール－３－イル、２，３－ジヒドロイソオキサゾール－４－イル、２，３－ジヒドロイソオキサゾール－５－イル、４，５－ジヒドロイソオキサゾール－３－イル、４，５－ジヒドロイソオキサゾール－４－イル、４，５－ジヒドロイソオキサゾール－５－イル、２，５－ジヒドロイソチアゾール－３－イル、２，５－ジヒドロイソチアゾール－４－イル、２，５－ジヒドロイソチアゾール－５－イル、２，３－ジヒドロイソピラゾール－３－イル、２，３－ジヒドロイソピラゾール－４－イル、２，３－ジヒドロイソピラゾール－５－イル、４，５－ジヒドロイソピラゾール－３－イル、４，５－ジヒドロイソピラゾール－４－イル、４，５－ジヒドロイソピラゾール－５－イル、２，５－ジヒドロイソピラゾール－３－イル、２，５－ジヒドロイソピラゾール－４－イル、２，５－ジヒドロイソピラゾール－５－イル、２，３－ジヒドロオキサゾール－３－イル、２，３－ジヒドロオキサゾール－４－イル、２，３－ジヒドロオキサゾール－５－イル、４，５－ジヒドロオキサゾール－３－イル、４，５－ジヒドロオキサゾール－４－イル、４，５－ジヒドロオキサゾール－５－イル、２，５－ジヒドロオキサゾール－３－イル、２，５－ジヒドロオキサゾール－４－イル、２，５－ジヒドロオキサゾール－５－イル、２，３－ジヒドロチアゾール－２－イル、２，３－ジヒドロチアゾール－４－イル、２，３－ジヒドロチアゾール－５－イル、４，５－ジヒドロチアゾール－２－イル、４，５－ジヒドロチアゾール－４－イル、４，５－ジヒドロチアゾール－５－イル、２，５－ジヒドロチアゾール－２－イル、２，５－ジヒドロチアゾール－４－イル、２，５－ジヒドロチアゾール－５－イル、２，３－ジヒドロイミダゾール－２－イル、２，３－ジヒドロイミダゾール－４－イル、２，３－ジヒドロイミダゾール－５－イル、４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イル、４，５－ジヒドロイミダゾール－４－イル、４，５－ジヒドロイミダゾール－５－イル、２，５－ジヒドロイミダゾール－２－イル、２，５－ジヒドロイミダゾール－４－イル、２，５－ジヒドロイミダゾール－５－イル、１－モルホリニル、２－モルホリニル、３－モルホリニル、１－ピペリジニル、２－ピペリジニル、３－ピペリジニル、４－ピペリジニル、３－テトラヒドロピリダジニル、４－テトラヒドロピリダジニル、２－テトラヒドロ－ピリミジニル、４－テトラヒドロピリミジニル、５－テトラヒドロピリミジニル、２－テトラヒドロピラジニル、１，３，５－テトラヒドロトリアジン－２－イル、１，２，４－テトラヒドロトリアジン－３－イル、１，３－ジヒドロオキサジン－２－イル、１，３－ジチアン－２－イル、２－テトラヒドロピラニル、１，３－ジオキソラン－２－イル、３，４，５，６－テトラヒドロピリジン－２－イル、４Ｈ－１，３－チアジン－２－イル、４Ｈ－３，１－ベンゾチアジン－２－イル、１，３－ジチアン－２－イル、１，１－ジオキソ－２，３，４，５－テトラヒドロチエン－２－イル、２Ｈ－１，４－ベンゾチアジン－３－イル、２Ｈ－１，４－ベンゾオキサジン－３－イル、１，３－ジヒドロオキサジン－２－イルである。

【００１８】

アリールは、芳香族の単又は多環式炭化水素基、例えばフェニル、ナフチル、ビフェニル及びフェナントリル、好ましくはフェニルである。原則として、結合はアリールの任意の所望の位置で実施することができる。

【００１９】

ヘテロアリールは、炭素環員に加えて、１～４個の窒素原子又は１～３個の窒素原子及び１個の酸素又は１個の硫黄原子又は酸素又は硫黄原子を含む芳香族単、二又は三環式基である。化学的に可能ならば、結合は、アリールの任意の所望の位置で実施することができる。５員ヘテロアリールの例は、２－ピロリル、３－ピロリル、１－ピラゾリル、３－ピラゾリル、４－ピラゾリル、５－ピラゾリル、２－イミダゾリル、４－イミダゾリル、１,２,４－トリアゾール－３－イル、１,３,４－トリアゾール－２－イル、２－フリル、３－フリル、２－チエニル、３－チエニル、２－ピロリル、３－ピロリル、３－イソオキサゾリル、４－イソオキサゾリル、５－イソオキサゾリル、３－イソチアゾリル、４－イソチアゾリル、５－イソチアゾリル、３－ピラゾリル、４－ピラゾリル、５－ピラゾリル、２－オキサゾリル、４－オキサゾリル、５－オキサゾリル、２－チアゾリル、４－チアゾリル、５－チアゾリル、２－イミダゾリル、１,２,４－オキサジアゾール－３－イル、１,２,４－オキサジアゾール－５－イル、１,２,４－チアジアゾール－３－イル、１,２,４－チアジアゾール－５－イル、１,２,４－トリアゾール－３－イル、１,３,４－オキサジアゾール－２－イル、１,３,４－チアジアゾール－２－イル、１,３,４－トリアゾール－２－イルである。６員ヘテロアリールの例は、２－ピリジニル、３－ピリジニル、４－ピリジニル、３－ピリダジニル、４－ピリダジニル、２－ピリミジニル、４－ピリミジニル、５－ピリミジニル、２－ピラジニル、１,３,５－トリアジン－２－イル、１,２,４－トリアジン－３－イル及び１,２,４,５－テトラジン－３－イルである。縮合５員ヘテロアリールの例は、ベンゾチアゾール－２－イル及びベンゾオキサゾール－２－イルである。ベンゾ縮合６員ヘテロアリールの例は、キノリン、イソキノリン、キナゾリン及びキノキサリンである。

【００２０】

基が多置換される場合、これは、異なる置換基を組合わせる場合、化合物の構造の一般原則が保たれていなければならない、すなわち、化学的に不安定な又は不可能な当業者に知られている化合物を形成してはならないということを意味するものとして理解される。

【００２１】

置換基のタイプ及び結合に応じて、式(Ｉ)の化合物は、立体異性体として存在することができる。例えば、一つ以上の不斉炭素原子がある場合、鏡像異性体及びジアステレオマーが生じる可能性がある。立体異性体は、製造により生じた混合物から慣用の分離法、例えばクロマトグラフィの分離法によって得ることができる。同様に、立体異性体は、立体選択的反応及び光学活性な出発物質及び／又は補助剤を用いて選択的に製造することができる。また、本発明は、式(Ｉ)によって包含されるが、具体的には定義されない立体異性体及びそれらの混合物の全てに関する。

【００２２】

有益であることがわかっている式(Ｉ)の化合物は、

R^2、R^3が互いに独立して、水素、（C_1－C_6）－アルキル、（C_2－C_6）－アルケニル、（C_2－C_6）－アルキニル、（C_3－C_9）－シクロアルキル、（C_3－C_9）－シクロアルケニル、（C_1－C_6）－アルキル－（C_3－C_9）－シクロアルキル、（C_1－C_6）－アルキル－（C_3－C_9）－シクロアルケニル、（C_2－C_6）－アルケニル－（C_3－C_9）－シクロアルキル、（C_2－C_6）－アルケニル－（C_3－C_9）－シクロアルケニル、（C_2－C_6）－アルキニル－（C_3－C_9）－シクロアルキル、（C_2－C_6）－アルキニル－（C_3－C_9）－シクロアルケニル、直鎖又は分枝$[O-C(R^6)_2]_w-[O-C(R^6)_2]_x-R^6$（最後に記載された１２個の基は、シアノ、ニトロ及びハロゲンからなる群より選ばれるｖ個の基によって置換されている）、アリール（これは、シアノ、ニトロ、ハロゲン、（C_1－C_6）－アルキル－$(D)_p$及びハロ－（C_1－C_6）－アルキル－$(D)_p$からなる群より選ばれるｖ個の基によって置換されている）であるか、又は

R^2及びR^3は、それらが結合している窒素原子と共に、酸素及び窒素からなる群より選ばれるｍ個のヘテロ原子を含む、５又は６員の、飽和、部分的に又は完全に不飽和の環を形成し、この環は、シアノ、ニトロ、ハロゲン、（C_1－C_6）－アルキル－$(D)_p$及びハロ－（C_1－C_6）－アルキル－$(D)_p$からなる群より選ばれるｖ個の基によって置換されており；

【００２３】

R^7は、水素、（C_1－C_4）－アルキルスルホニル、ハロ－（C_1－C_4）－アルキルスルホニル、フェニル、ベンゾイル又はフェニルスルホニルであり、最後に記載された３個の基は、（C_1－C_2）－アルキル、ハロ－（C_1－C_2）－アルキル、（C_1－C_2）－アルコキシ、ハロ－（C_1－C_2）－アルコキシ、ハロゲン、シアノ及びニトロからなる群より選ばれるｖ個の基によって置換されており；

Ｙは、Ｏ、Ｎ－Ｈ、Ｎ－（C_1－C_6）－アルキル、ＣＨR^5及び$O(R^5)_2$からなる群より選ばれる二価単位であり、そして

Ｚは、Ｏ、Ｓ、SO_2、（C_1－C_6）－アルキル、ＣＨR^6又は$O(R^6)_2$からなる群より選ばれる二価単位であるものである。

【００２４】

同様に、R^2が、（C_1－C_6）－アルキルであり、そして

R^3は、シアノ、ニトロ及びハロゲンからなる群より選ばれるｖ個の基によって置換されたベンジルであるか、又は

R^2及びR^3は、それらが結合している窒素原子と共に、２，３－ジヒドロインドール－１－イル、ベンゾ[ｃ]ピロリジン－２－イル、１，２，３，４－テトラヒドロキノリン－１－イル及び１，２，３，４－テトラヒドロイソキノリン－２－イルからなる群より選ばれる基を形成し、これらのそれぞれは、シアノ、ニトロ及びハロゲンからなる群より選ばれるｖ個の基によって置換されている、式(Ｉ)の化合物は有益である。

【００２５】

さらに、式(Ｉ)の有益な化合物は、X^3が酸素であり；R^{1c}は、水素であり、そしてR^6は、水素、（C_1－C_4）－アルキル又はハロ－（C_1－C_4）－アルキルであるものである。

【００２６】

式(Ｉ)の好ましい化合物は、

X^1が、酸素であり；

R^{1a}及びR^{1b}は、各場合、臭素、塩素、フッ素、メチル、メチルチオ、メトキシ、メチルスルホニル、エチルスルホニル又はトリフルオロメチルであり、そして

R^2、R^3は、互いに独立して、水素、（C_1－C_6）－アルキル、（C_2－C_6）－アルケニル、（C_2－C_6）－アルキニル、（C_3－C_9）－シクロアルキル、（C_1－C_6）－アルキル－（C_3－C_9）－シクロアルキル、直鎖又は分枝$[O-C(R^6)_2]_w-[O-C(R^6)_2]_x-R^6$（ここで、最後に記載された６個の基は、シアノ、ニトロ及びハロゲンからなる群より選ばれるｖ個の基によって置換されている）、アリール（これは、シアノ、ニトロ、ハロゲン、（C_1－C_6）－アルキル－$(D)_p$及びハロ－（C_1－C_6）－アルキル－$(D)_p$からなる群より選ばれるｖ個の基によって置換されている）であるか、又はR^2及びR^3は、それらが結合している窒素原子と共に酸素及び窒素からなる群より選ばれるｍ個のヘテロ原子を含む５又は６員の、飽和、部分的に又は完全に不飽和の環を形成し、この環は、シアノ、ニトロ、ハロゲン、（C_1－C_6）－アルキル－$(D)_p$及びハロ－（C_1－C_6）－アルキル－$(D)_p$からなる群より選ばれるｖ個の基によって置換されているものである。

【００２７】

式(Ｉ)の他の好ましい化合物は、R^4が、ＯR^7、（C_1－C_4）－アルキルチオ、（C_2－C_4）－アルケニルチオ、（C_1－C_4）－アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、シアナト、チオシアナト又はフェニルチオであり、そしてR^5は、水素、（C_1－C_4）－アルキル、（C_1－C_8）－シクロアルキル、（C_1－C_4）－アルコキシ、（C_1－C_4）－アルキルチオ、フェニルであるか、又は隣接する炭素原子に直接結合した２個の基R^5は、

それらが結合している炭素原子と共に、置換された３～６員環を形成するものである。

【００２８】

式(Ｉ)の特に好ましい化合物は、置換基R^{1a}が、フェニル環の２位にあり、そして置換基R^{1b}は、フェニル環の４位にある化合物である。

【００２９】

式(Ｉ)のきわめて好ましい化合物は、R^4がOR^7であり；Ｄは、酸素であり；Ｙ及びＺは、基CH_2であり、そしてｖ及びｗは、各場合、互いに独立して０、１又は２であるものである。

【００３０】

同様に、式(Ｉ)のきわめて好ましい化合物は、塩形態ではないものである。

【００３１】

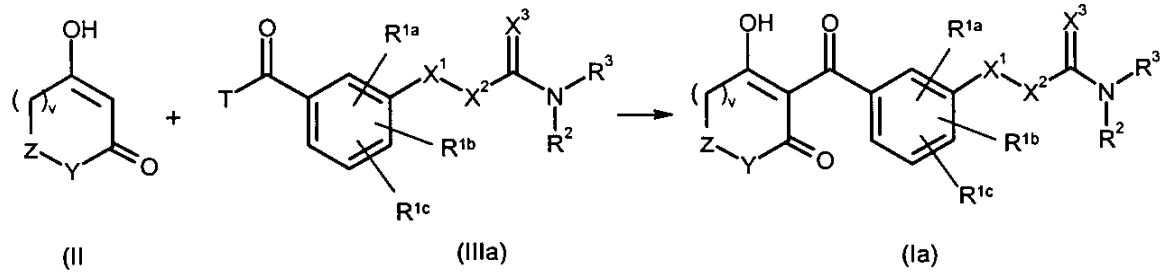
以下に記載される全ての式において、置換基及び記号は、特記しない限り、式(Ｉ)の下で定義されたのと同様の意味を有する。

【００３２】

R^7が水素である本発明の化合物は、例えばスキーム１に示した方法に従って、塩基触媒を用いて、式(IIIａ)（式中、Ｔは、ハロゲン、ヒドロキシル又はアルコキシである）の化合物をシアニド源の存在下でシクロヘキサンジオン(II)と反応させることによって製造することができる。このような方法は、例えばＥＰ－Ａ ０ １８６ １１７に記載されている。

【化２】

スキーム 1:



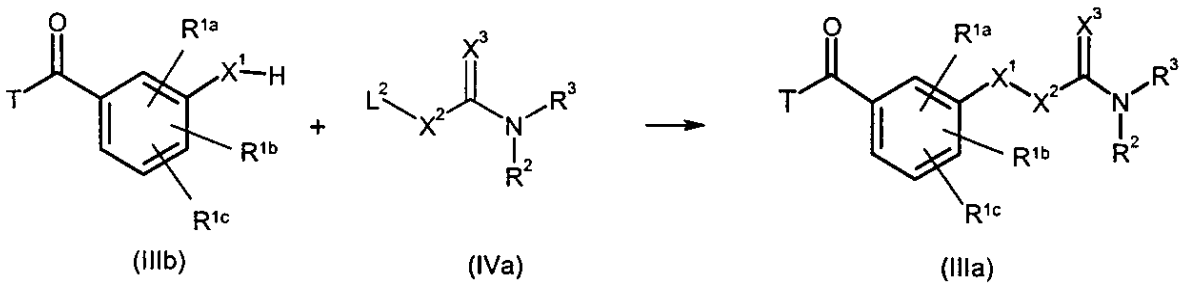
(II (IIIa) (Ia)

【００３３】

式(IIIａ)の化合物は、例えばスキーム２に従って、式(IIIｂ)及び(IVａ)（式中、L^2は、脱離基、例えばハロゲン、メシル、トシル又はトリフレートである）の化合物から、それ自体知られている方法によって製造することができる。このような方法は、例えばHouben-Weyl 第6/3巻，第54～69頁，第9巻，第103～115頁 及び第11巻，第97頁から知られている。

【化３】

スキーム２:



(IIIb) (IVa) (IIIa)

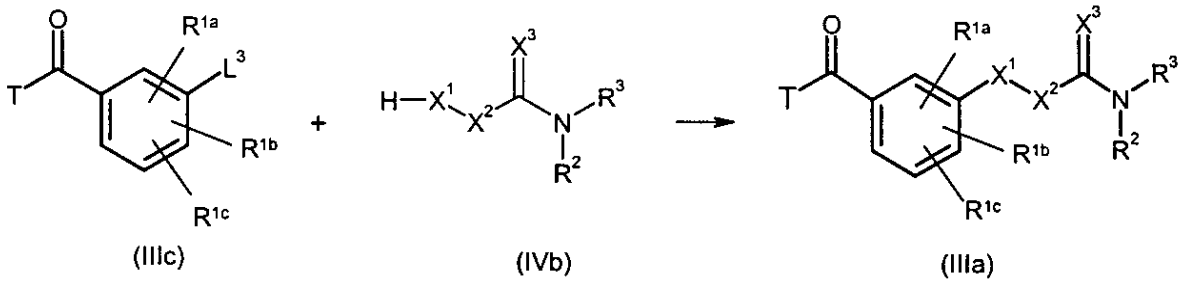
【００３４】

また、式(IIIａ)の化合物は、スキーム３に従って、式(IIIｃ)（式中、L^3は、脱離基

、例えばトリフレート又はノナフレートである）の化合物を式(IVｂ)の化合物と反応させることによって製造することができる。このような方法は、例えばＷＯ ９８／４２６４８、Houben-Weyl 第6/3巻，第75～78頁，及び第9巻，第103～105頁から知られている。

【化４】

スキーム３：

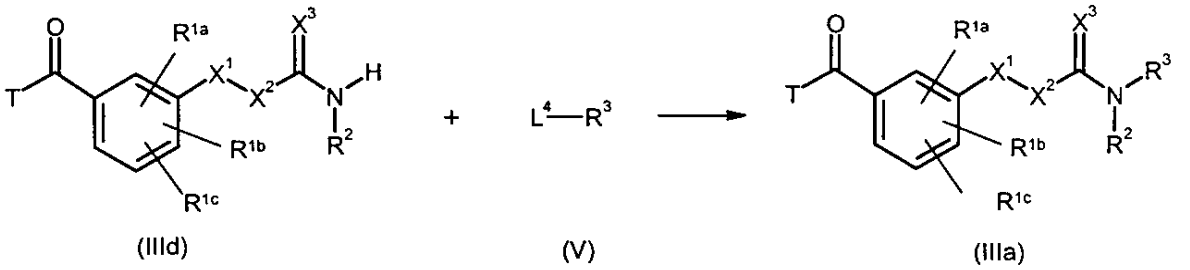


【００３５】

同様に、式(IIIａ)の化合物は、スキーム４に従って、式(IIIｄ)の化合物を式(Ｖ)（式中、Ｌ4は、脱離基、例えばハロゲン、メシル、トシル又はトリフレートである）の化合物と反応させることによって製造することができる。このような方法は、例えばHouben-Weyl 第8巻，第708～709頁，第9巻，第E 5/2巻，第998～1001頁及び第1213～1216頁から知られている。

【化５】

スキーム４:

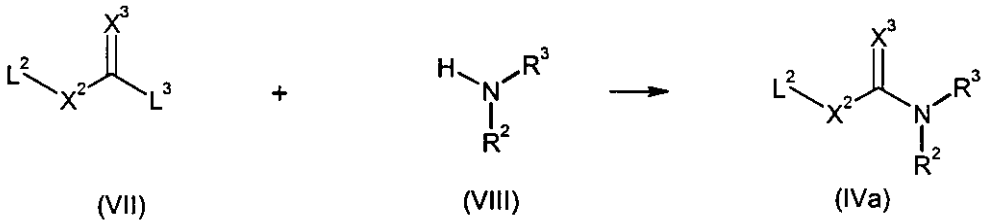


【００３６】

式(IVａ)の化合物は、例えばスキーム５に従って、それ自体で知られている方法によって、式(VII)（式中、L^3は、塩素又はアルコキシのような基であり、そしてL^2は、塩素、臭素、メシル又はトシルのような基である）の化合物を式(VIII)のアミンと反応させることによって製造することができる。このような方法は、例えばHouben-Weyl 第8巻，第647～660頁，第11/2巻，第1～73頁（特に第10～14頁及び第20～23頁），第E 5/2巻，第934～1135頁，及びJ．Org．Chem．39（1974）第2607～2612から知られている。

【化６】

スキーム５：



【００３７】

式(IVｂ)の化合物は、例えばＵＳ ４，２６４，５２０、ＤＥ ３ ２２２ ２２９及びJ．M

ed. Chem. 39 (1996) 26, 第5236～5245頁に記載された方法によって製造することができる。

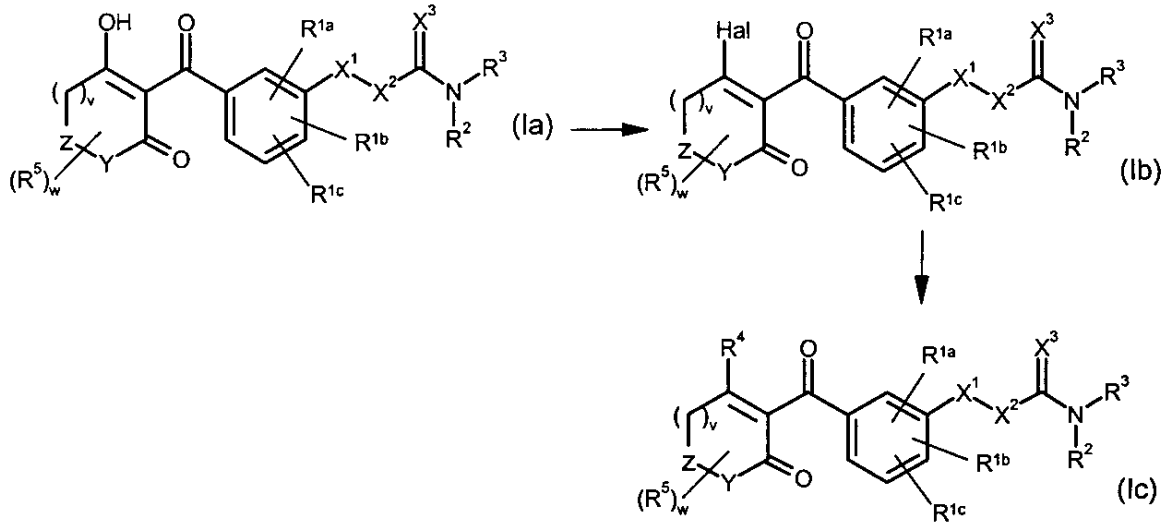
【００３８】

R^4がヒドロキシル以外の基を表す本発明の式(Ｉ)の化合物は、例えばスキーム４に従って製造することができる。このスキームに示されている式(Ｉａ)の化合物とハロゲン化試薬、例えば塩化オキサリル又は臭化オキサリルとの反応により、本発明の式(Ｉｂ)の化合物を得、これを、必要に応じて塩基触媒を用いて、アルカリ金属シアニド、アルカリ金属シアネート、アルカリ金属チオシアネート、アルキルチオアルコール及びチオフェノールとの反応によって、本発明の式(Ｉｃ)（式中、R^4は、アルキルチオ、ハロアルキルチオ、アルケニルチオ、ハロアルケニルチオ、アルキニルチオ、ハロアルキニルチオ、場合により置換されたフェニルチオ、シアノ、シアナト、チオシアナト又はOR^7である）の化合物に転化することができる。このような反応は、例えばSynthesis 12, 1287 (1992)に記載されている。酸化剤、例えばｍ－クロロ過安息香酸、過酢酸、過酸化水素及びカリウムペルオキシモノスルフェートとの反応により、本発明の式(Ｉｃ)（式中、R^4は、アルキルスルフィニル、ハロアルキルスルフィニル、アルケニルスルフィニル、ハロアルケニルスルフィニル、アルキニルスルフィニル、ハロアルキニルスルフィニル、アルキルスルホニル、ハロアルキルスルホニル、アルケニルスルホニル、ハロアルケニルスルホニル、アルキニルスルホニル、場合により置換されたフェニルチオ又はハロアルキニルスルホニルである）の化合物を得る。このような反応は、例えばJ. Org. Chem. 53, 532 (1988), Tetrahedron Lett. 21, 1287 (1981)に記載されている。

【００３９】

【化７】

スキーム６：



【００４０】

本発明の式(Ｉ)の化合物は、広範囲の経済的に重要な単子葉植物及び双子葉植物の有害植物に対して優れた除草活性を示す。活性物質は、根茎、根株又は他の多年生器官から苗条を生じ、容易に防除することができない多年生雑草を同様によく防除する。これに関して、物質を播種前、発生前又は発生後に適用するかは問題ではない。本発明の化合物によって防除することができる単子葉植物及び双子葉植物の雑草植物相のいくつかの代表的なものについて個々に具体例として記載することができるが、これは、特定の種に制限するものではない。良好に防除される単子葉植物の雑草種は、例えば、一年生の群からは、Avena、Lolium、Alopecurus、Phalaris、Echinochloa、Digitaria、Setaria及びCyperus種、そして多年生種ではAgropyron、Cynodon、Imperata及び Sorghum、又はさらに多年生Cy

perus種である。双子葉植物の雑草種の場合、作用スペクトルは、例えば一年生の群ではGalium、Viola、Veronica、Lamium、Stellaria、 Amaranthus、Sinapis、Ipomoea、Sida、Matricaria及びAbutilon、そして多年生ではConvolvulus、Cirsium、Rumex及びArtemisiaといったような種にまで拡張される。また、イネの特定の栽培条件下で見られる有害植物、例えばEchinochloa、Sagittaria、Alisma、Eleocharis、Scirpus、及びCyperusは、本発明の活性物質によって著しく良好に防除される。本発明の化合物を、発芽前に土壌表面に適用する場合、雑草の実生の発生が完全に防止されるか、又は雑草は子葉期に達するまで成長するが、そこで成長は停止し、そして３～４週間後、最終的に植物は完全に枯死する。活性物質を植物の緑色部分に適用する場合も、処理直後に急激に成長が停止し、雑草は適用時の発育段階にとどまるか、又は一定期間後に完全に枯死し、その結果、作物植物に有害な雑草による競合が非常に初期の段階で持続的に取り除かれる。特に、本発明の化合物は、Amaranthus retroflexus、Avena sp.、Echinochloa sp.、Cyperus serotinus、Lolium multiflorum、Setaria viridis、Sagittaria pygmaea、Scirpus juncoides、Sinapis sp.及びStellaria mediaに対して顕著な作用を有する。

【００４１】

本発明の化合物は、単子葉植物及び双子葉の雑草に対して顕著な除草活性を示すが、経済的に重要な作物の作物植物、例えばコムギ、オオムギ、ライムギ、イネ、トウモロコシ、テンサイ、ワタ及び大豆に対する被害は、あってもごく僅かである。特に、本発明の化合物は、コムギ、トウモロコシ及びイネにおいて著しく良好に許容される。これは、本化合物が農業の有用植物又は観賞植物の植分において望ましくない植生の選択的防除に非常に適切である理由である。

【００４２】

また、活性物質は、その除草性のため、知られている植物又はまだ開発中の遺伝子操作植物の作物において有害植物を防除するために使用することができる。一般にトランスジェニック植物は、特定の有益な性質、例えばある種の農薬、特にある種の除草剤に対する耐性、植物の病気又は植物の病気の原因となる微生物、例えばある種の昆虫又は微生物、例えば真菌、細菌又はウイルスに対する耐性を有する。他の特定の性質は、例えば収穫物質の量、質、保存性、組成及び特定成分に関する。従って、高められたデンプン含量を有するもしくはデンプンの質が改良されたトランスジェニック植物、又は収穫物質中の脂肪酸構成が異なるものが知られている。

【００４３】

本発明の式(Ｉ)の化合物又はその塩は、有用植物及び観賞植物の経済的に重要なトランスジェニック作物、例えば穀物、例えばコムギ、オオムギ、ライムギ、カラスムギ、モロコシ及びキビ、イネ、キャッサバ及びトウモロコシ、又は他の作物、テンサイ、ワタ、大豆、油種子ナタネ、ジャガイモ、トマト、エンドウ及び他の野菜作物に使用するのが好ましい。式(Ｉ)の化合物は、耐性のある又は除草剤の薬害効果に対して遺伝子操作により耐性になった有用植物の作物において除草剤として好ましくは使用することができる。

【００４４】

既存の植物と比較して改良された性質を有する新規植物を生成する慣用の方法としては、例えば従来の育種方法及び突然変異体の生成がある。別法として、改良された性質を有する新規植物は、組換え法を用いて生成することができる（例えば、ＥＰ－Ａ－０２２１０４４、ＥＰ－Ａ－０１３１ ６２４参照）。例えば、以下のいくつかのケースが記載されている。

・植物中で合成されるデンプンを改良するための作物植物の組換え改良（例えばＷＯ９２／１１３７６、ＷＯ ９２／１４８２７及びＷＯ ９１／１９８０６）、

・グルホシネートタイプ（例えばＥＰ－Ａ－０２４２２３６、ＥＰ－Ａ－０２４２２４６参照）又はグリホセートタイプ（ＷＯ ９２／００３７７）、又はスルホニル尿素タイプ（ＥＰ－Ａ－０２５７９９３、ＵＳ－Ａ－５０１ ３６５９）のある種の除草剤に耐性を示すトランスジェニック作物植物、

・トランスジェニック作物植物、例えば、植物に対するある種の害虫に対する耐性を付

与されたBacillus thuringiensis毒素（Ｂｔ毒素）を製造する能力を有するワタ（ＥＰ－Ａ－０１４２９２４、ＥＰ－Ａ－０１９３２５９）、
・改良された脂肪酸構成を有するトランスジェニック作物植物（ＷＯ ９１／１３９７２）。

【００４５】
改良された性質を有する新規なトランスジェニック植物を生成することができる多くの分子生物学的技術は、原則として知られており、例えばSambrook等, 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 第2版 Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; 又は Winnacker“Gene und Klone”[Genes and Clones], VCH Weinheim, 第2版1996, 又はChristou, “Trends in Plant Science” 1(1996) 423-431)を参照のこと。

【００４６】
このような組換え操作を実施するため、プラスミドに核酸分子を導入することができ、これによりＤＮＡ配列の組換えによって突然変異生成又は配列の変更が可能となる。上記標準方法を用いることにより、例えば塩基置換を行う、一部の配列を除去する又は天然もしくは合成配列を加えることが可能である。断片には、ＤＮＡ断片を相互に結合するためのアダプター又はリンカーを取り付けることができる。

【００４７】
低下した活性を有する遺伝子生成物の植物細胞は、例えば、少なくとも一つの対応するアンチセンスＲＮＡ、共抑制効果を得るためのセンスＲＮＡを発現することによって、又は上記遺伝子生成物の転写産物を特異的に切断する、適切に構成された少なくとも一つのリボザイムを発現することによって得ることができる。

【００４８】
このために、一方では、遺伝子生成物の存在しうるすべての隣接配列を含めた全コード配列を含むＤＮＡ分子を使用することが可能であるが、コード配列の一部分（この部分は、細胞においてアンチセンス効果を生じるのに十分長い必要がある）しか含まないＤＮＡ分子を使用することも可能である。別の可能性としては、遺伝子生成物のコード配列に対して高度な相同性を有するが、完全に同じではないＤＮＡ配列の使用である。

【００４９】
植物中に核酸分子を発現する際、合成されたタンパク質は、植物細胞のいずれか所望の区画に局在化させることができる。しかしながら、特定の区画における局在化を実施するには、例えばコード領域を、特定の区画における局在化を保証するＤＮＡ配列に結合させることができる。このような配列は、当業者に知られている（例えば、Braun等, EMBO J. 11(1992), 3219-3227; Wolter 等, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald 等, Plant J. 1(1991), 95-106参照）。

【００５０】
トランスジェニック植物細胞は、知られている技術によって再生させて完全な植物を得ることができる。トランスジェニック植物は、原則として、すべての所望の植物種の植物、すなわち単子葉植物及び双子葉植物の両方であることができる。

【００５１】
このようにして、過剰発現、抑制又は相同性（＝自然型）遺伝子もしくは遺伝子配列の阻害によって、又は非相同（外来）遺伝子もしくは遺伝子配列の発現によって改良された性質を示すトランスジェニック植物を得ることができる。

【００５２】
本発明の活性物質をトランスジェニック作物に用いる場合、他の作物で観察される有害植物に対する効果に付随して、当該トランスジェニック作物における適用に特有の効果、例えば防除することできる雑草スペクトルが改良されるか又は具体的には広くなる、適用に使用することができる適用量が改良される、好ましくはトランスジェニック作物が耐性である除草剤との適合性が良好となる、そしてトランスジェニック作物植物の成長及び収穫量における影響といった効果がしばしばみられる。従って、また、本発明は、トランス

ジェニック作物植物において有害植物を防除するための除草剤として本発明の化合物の使用を提供する。

【００５３】

また、本発明の物質は、さらに作物植物において顕著な成長調節性を有する。本発明の物質は、植物の代謝を調節するような形で係わり、従って植物成分を標的設定して防除するため、そして収穫を促進するため、例えば乾燥や発育阻害成長を引き起こすために使用することができる。さらに、また、本発明の物質は、生産過程の植物を破壊することなく望ましくない植物成長を全般的に防除して阻害するのに適している。

【００５４】

植物成長の阻害は、これによって倒伏を減らす又は完全に防止することができるため、多くの単子葉及び双子葉植物の作物において重要な役割を果たしている。

【００５５】

本発明の化合物は、慣用の製剤において水和剤、乳剤、散布液、粉剤又は粒剤の形態で使用することができる。従って、本発明は、さらに式（Ｉ）の化合物を含んでなる除草組成物に関する。式（Ｉ）の化合物は、慣用の生物学的及び／又は物理化学的パラメータに応じて種々のやり方で処方することができる。使用可能な適切な製剤の例は、水和剤（ＷＰ）、水溶剤（ＳＰ）、濃厚水溶剤、乳剤（ＥＣ）、エマルション（ＥＷ）、例えば水中油型エマルション及び油中水型エマルション、散布液、懸濁製剤（ＳＣ）、油又は水ベースのディスパージョン、油溶剤、カプセルサスペンション（ＣＳ）、粉剤（ＤＰ）、種子粉衣製品、散布及び土壌処理用粒剤、微粒剤、噴霧粒剤、被覆粒剤及び吸着粒剤の形態の粒剤（ＧＲ）、顆粒水和剤（ＷＧ）、水溶性粒剤（ＳＧ）、微量散布剤、マイクロカプセル並びにロウである。これらの個々の製剤タイプは、原則として知られており、例えばWinnacker-Kuchler,“Chemische Technologie”[Chemical Technology], 第7巻, C. Hauser Verlag Munich, 第4版 1986;Wade van Valkenburg,“Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973;K. Martens,“Spray Drying Handbook”第3版 1979, G. Goodwin Ltd. Londonに記載されている。

【００５６】

また、必要な製剤補助剤、例えば不活性物質、界面活性剤、溶媒及びさらなる添加剤は、同様に知られており、例えば、Watkins,“Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers”, 第2版, Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, “Introduction to Clay Colloid Chemistry”, 第2版., J. Wiley & Sons, N.Y.;C. Marsden,“Solvents Guide”, 第2版, Interscience, N.Y. 1963;McCutcheon's “Detergents and Emulsifiers Annual”, MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.;Sisley and Wood,“Encyclopedia of Surface Active Agents”Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964;Schofeldt,“Grenzflachenaktive Athylenoxidaddukte”[Surface-active Ethylene Oxide Adducts], Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976;Winnacker-Kuchler,“Chemische Technologie”[Chemical Engineering], 第7巻, C. Hauser Verlag Munich, 第4版 1986に記載されている。

【００５７】

水和剤は、水中に均一に分散することができ、活性物質の他に、希釈剤又は不活性物質に加えて、イオン性及び／又は非イオン性界面活性剤（湿展剤、分散剤）、例えばポリオキシエチル化アルキルフェノール、ポリオキシエチル化脂肪族アルコール、ポリオキシエチル化脂肪族アミン、脂肪族アルコール、ポリグリコールエーテルスルフェート、アルカンスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、ナトリウム２,２'－ジナフチルメタン－６,６' －ジスルホネート、ナトリウムリグノスルホネート、ナトリウムジブチルナフタレンスルホネート又は他にナトリウムオレオイルメチルタウレートを含む製剤である。水和剤を製造するには、除草活性物質を、例えば慣用の装置、例えばハンマーミル、ブローミル及びエアジェットミル中で微粉砕し、そして同時に又は続いて製剤補助剤と共に混合する。

【００５８】

乳剤は、活性物質を有機溶媒、例えばブタノール、シクロヘキサノン、ジメチルホルム

アミド、キシレン又は他に比較的高沸点の芳香族もしくは炭化水素、又は有機溶媒の混合物中に溶解し、１種またはそれ以上のイオン性及び／又は非イオン性界面活性剤（乳化剤）を添加して製造することができる。使用することができる乳化剤の例は、カルシウムアルキルアリールスルホネート、例えばカルシウムドデシルベンゼンスルホネート、又は非イオン性乳化剤、例えば脂肪酸ポリグリコールエステル、アルキルアリールポリグリコールエーテル、脂肪族アルコールポリグリコールエーテル、プロピレンオキシド／エチレンオキシド縮合物、アルキルポリエーテル、ソルビタンエステル、例えばソルビタン脂肪酸エステル又はポリオキシエチレンソルビタンエステル、例えばポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルである。

【００５９】

粉剤は、活性物質を、微粉砕された固体物質、例えばタルク、天然クレー、例えばカオリン、ベントナイト及びピロフィライト又は珪藻土と共に粉砕することによって得る。

【００６０】

懸濁製剤は水又は油をベースにすることができる。懸濁製剤は、例えば慣用のビーズミルを用いて、必要に応じて、例えばすでに他の製剤タイプの場合に記載された界面活性剤を添加して湿式粉砕によって製造することができる。

【００６１】

エマルション、例えば水中油型エマルション（ＥＷ）は、水性有機溶媒、及び必要に応じて、例えば他の製剤タイプの場合にすでに上記された界面活性剤を用いて、例えば撹拌機、コロイドミル及び／又はスタティックミキサーによって製造することができる。

【００６２】

粒剤は、吸着、造粒された不活性物質上へ活性物質を噴霧することによって、又は担体、例えば砂、カオリナイト又は造粒された不活性物質の表面に、展着剤、例えばポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム又は他に鉱油を用いて濃厚活性物質を適用することによって製造することができる。また、肥料との混合物として望まれる場合、肥料粒剤の製剤に慣用の方法で適切な活性物質を造粒することができる。

【００６３】

顆粒水和剤は、一般に、慣用の方法、例えば噴霧乾燥、流動床造粒、ディスク造粒、高速度撹拌器での混合及び固体不活性物質なしの押出成形によって製造する。

【００６４】

ディスク粒剤、流動床粒剤、押出粒剤及び噴霧粒剤を製造するには、例えば“Spray-Drying Handbook”第3版 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, “Agglomeration”, Chemical and Engineering 1967, 第147頁以降;“Perry's Chemical Engineer's Handbook”第5版, McGraw-Hill, New York 1973, 第8-57頁を参照のこと。

【００６５】

作物保護製品の製剤のさらなる詳細については、例えばG.C. Klingman,“Weed Control as a Science”, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, 第81-96頁 及び J.D. Freyer, S.A. Evans,“Weed Control Handbook”, 第5版, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, 第101-103頁を参照のこと。

【００６６】

一般に、農薬製剤は、０.１～９９重量％、特に０.１～９５重量％の式（Ｉ）の活性化合物及び／又はその塩を含んでなる。水和剤では、活性物質の濃度は、例えば約１０～９０重量％であり、１００重量％までの残りは慣用の製剤成分からなる。乳剤の場合、活性物質の濃度は、約１～９０重量％、好ましくは５～８０重量％である。粉剤形態の製剤は、約１～３０重量％の活性物質、ほとんどの場合、好ましくは５～２０重量％の活性物質を含み、そして散布剤は、約０.０５～８０重量％、好ましくは２～５０重量％の活性物質を含む。顆粒水和剤の場合、活性物質の含量は、活性化合物が液体又は固体形態にあるかどうか、そして使用する造粒助剤、充填剤等に部分的に左右される。顆粒水和剤の場合、例えば、活性物質含量は、１～９５重量％の間、好ましくは１０～８０重量％の間である。

【００６７】
さらに、上記活性物質の製剤は、必要に応じて、各場合に慣用の補助剤、例えば固着剤、湿潤剤、分散剤、乳化剤、浸透剤、保存剤、不凍剤、溶媒、充填剤、担体、着色剤、消泡剤、蒸発抑制剤並びにｐＨ及び粘度調整剤を含む。
【００６８】
また、これらの製剤をベースにして、他の農薬活性物質、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、殺菌剤そしてまた、薬害軽減剤、肥料及び／又は成長調整剤との組合せを、例えばレディミックス又はタンクミックスの形態として製造することもできる。
【００６９】
混合製剤又はタンクミックス中の本発明による活性化合物と組合せて使用することができる活性化合物は、例えばWeed Research 26, 441-445 (1986) 又は“The Pesticide Manual”, 第11版, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 1997及びその中に引用された文献に記載されているような知られている活性物質である。記載しなければならない式(Ｉ)の化合物と組合せることができる除草剤は、以下の活性物質である（注：化合物は、国際標準化機構（ＩＳＯ）に従った化合物の一般名称又は化学名のいずれかを、必要に応じて慣用のコード番号と共に示した）：
【００７０】
アセトクロール；アシフルオルフェン；アクロニフェン；ＡＫＨ ７０８８、すなわち[[[１－[５－[２－クロロ－４－(トリフルオロメチル)フェノキシ]－２－ニトロフェニル]－２－メトキシエチリデン]－アミノ]－オキシ]－酢酸及びそのメチルエステル；アラクロール；アロキシジム；アメトリン；アミドスルフロン；アミトロール；ＡＭＳ、すなわちスルファミン酸アンモニウム；アニロホス；アスラム；アトラジン；アジムスルフロン（ＤＰＸ－Ａ８９４７）；アジプロトリン；バルバン；ＢＡＳ ５１６Ｈ、すなわち５－フルオロ－２－フェニル－４Ｈ－３,１－ベンゾオキサジン－４－オン；ベナゾリン；ベンフルラリン；ベンフレセート；ベンスルフロンメチル；ベンスリド；ベンタゾン；ベンゾフェナップ；ベンゾフルオル；ベンゾイルプロップ－エチル；ベンズチアズロン；ビアラホス；ビフェノックス；ブロマシル；ブロモブチド；ブロモフェノキシム；ブロモキシニル；ブロムロン；ブミナホス；ブソキシノン；ブタクロール；ブタミホス；ブテナクロール；ブチダゾール；ブトラリン；ブチレート；カフェンストロール（ＣＨ－９００）；カルベタミド；カフェントラゾン（ＩＣＩ－Ａ００５１）；ＣＤＡＡ、すなわち２－クロロ－Ｎ,Ｎ－ジ－２－プロペニルアセトアミド；ＣＤＥＣ、すなわち２－クロロアリルジエチルジチオカルバメート；クロメトキシフェン；クロランベン；クロラジホップ－ブチル；クロルメスロン（ＩＣＩ－Ａ００５１）；クロルブロムロン；クロルブファム；クロルフェナック；クロルフルレコール－メチル；クロリダゾン；クロリムロンエチル；クロルニトロフェン；クロロトルロン；クロロクスロン；クロルプロファム；クロルスルフロン；クロルタール－ジメチル；クロルチアミド；シンメチリン；シノスルフロン；クレソジム；クロジナホップ及びそのエステル誘導体（例えばクロジナホップ－プロパルギル）；クロマゾン；クロメプロップ；クロプロキシジム；クロピラリド；クミルロン（ＪＣ９４０）；シアナジン；シクロエート；シクロスルファムロン（ＡＣ １０４）；シクロキシジム；シクルロン；シハロホップ及びそのエステル誘導体（例えば、ブチルエステル、ＤＥＨ－１１２）；シペルコート；シプラジン；シプラゾール；ダイムロン；２,４－ＤＢ；ダラポン；デスメジファム；デスメトリン；ジ－アレート；ジカンバ；ジクロベニル；ジクロルプロップ；ジクロホップ及びそのエステル、例えばジクロホップ－メチル；ジエタチル；ジフェノクスロン；ジフェンゾコート；ジフルフェニカン；ジメフロン；ジメタクロル；ジメタメトリン；ジメテナミド（ＳＡＮ－５８２Ｈ）；ジメタゾン；クロマゾン；ジメチピン；ジメトラスルフロン；ジニトラミン；ジノセブ；ジノテルブ；ジフェナミド；ジプロペトリン；ジコート；ジチオピル；ジウロン；ＤＮＯＣ；エグリナジン－エチル；ＥＬ ７７、すなわち５－シアノ－１－（１,１－ジメチルエチル）－Ｎ－メチル－１Ｈ－ピラゾール－４－カルボキサミド；エンドタル；ＥＰＴＣ；エスプロカルブ；エタルフルラリン；エタメトスルフロン－メチル；エチジムロン；エチオジン；エトフメセ

ート；Ｆ５２３１、すなわちＮ－[２－クロロ－４－フルオロ－５－[４－（３－フルオロプロピル）－４,５－ジヒドロ－５－オキソ－１Ｈ－テトラゾール－１－イル]フェニル]エタンスルホンアミド；エトキシフェン及びそのエステル（例えばエチルエステル、ＨＮ－２５２）；エトベンザニド（ＨＷ５２）；フェノプロップ；フェノキサン、フェノキサプロップ及びフェノキサプロップ－Ｐ及びそれらのエステル、例えばフェノキサプロップ－Ｐ－エチル及びフェノキサプロップ－エチル；フェノキシジム；フェヌロン；フラムプロップ－メチル；フラザスルフロン；フルアジホップ及びフルアジホップ－Ｐ及びそれらのエステル、例えばフルアジホップ－ブチル及びフルアジホップ－Ｐ－ブチル；フルクロラリン；フルメツラム；フルメツロン；フルミクロラック及びそのエステル（例えばペンチルエステル、Ｓ－２３０３１）；フルミオキサジン（Ｓ－４８２）；フルミプロピン；フルポキサム（ＫＮＷ－７３９）；フルオロジフェン；フルオログリコフェン－エチル；フルプロパシル（ＵＢＩＣ－４２４３）；フルリドン；フルロクロリドン；フルロキシピル；フルルタモン；ホメサフェン；ホサミン；フリルオキシフェン；グルホシネート；グリホサート；ハロサフェン；ハロスルフロン及びそのエステル（例えばメチルエステル、ＮＣ－３１９）；ハロキシホップ及びそのエステル；ハロキシホップ－Ｐ（＝Ｒ－ハロキシホップ）及びそのエステル；ヘキサジノン；イマザピル；イマザメタベンズ－メチル；イマザキン及び塩、例えばアンモニウム塩；イオキシニル；イマゼタメタピル；イマゼタピル；イマゾスルフロン；イソカルバミド；イソプロパリン；イソプロツロン；イソウロン；イソキサベン；イソキサピリホップ；カルブチラート；ラクトフェン；レナシル；リヌロン；ＭＣＰＡ；ＭＣＰＢ；メコプロップ；メフェナセト；メフルイジド；メタミトロン；メタザクロル；メタム；メタベンズチアズロン；メタゾール；メトキシフェノン；メチルダイムロン；メタベンズロン；メトベンズロン；メトブロムロン；メトラクロル；メトスラム（ＸＲＤ ５１１）；メトクスロン；メトリブジン；メトスルフロン－メチル；ＭＨ；モリネート；モナリド；モノリヌロン；モヌロン；モノカルバミド硫酸二水素塩；ＭＴ １２８、すなわち６－クロロ－Ｎ－（３－クロロ－２－プロペニル）－５－メチル－Ｎ－フェニル－３－ピリダジン－アミン；ＭＴ ５９５０、すなわちＮ－［３－クロロ－４－（１－メチルエチル）－フェニル］－２－メチル－ペンタンアミド；ナプロアニリド；ナプロパミド；ナプタラム；ＮＣ ３１０、すなわち４－（２,４－ジクロロベンゾイル）－１－メチル－５－ベンジルオキシピラゾール；ネブロン；ニコスルフロン；ニピラクロフェン；ニトラリン；ニトロフェン；ニトロフルオルフェン；ノルフルラゾン；オルベンカルブ；オリザリン；オキサジアルギル（ＲＰ－０２０６３０）；オキサジアゾン；オキシフルオルフェン；パラコート；ペブレート；ペンジメタリン；ペルフルイドン；フェニソファム；フェンメジファム；ピクロラム；ピペロホス；ピリブチカルブ；ピリフェノップ－ブチル；プレチラクロル；プリミスルフロン－メチル；プロシアジン；プロジアミン；プロフルラリン；プログリナジン－エチル；プロメトン；プロメトリン；プロパクロール；プロパニル；プロパキザホップ及びそのエステル；プロパジン；プロファム；プロピソクロル；プロピザミド；プロスルファリン；プロスルホカルブ；プロスルフロン（ＣＧＡ－１５２００５）；プリナクロール；ピラゾリネート；ピラゾン；ピラゾスルフロン－エチル；ピラゾキシフェン；ピリデート；ピリチオバク（ＫＩＨ－２０３１）；ピロキソホップ及びそのエステル（例えばプロパルギルエステル）；キンクロラック；キンメラック；キノホップ及びそのエステル誘導体、キザロホップ及びキザロホップ－Ｐ及びそれらのエステル誘導体、例えばキザロホップ－エチル；キザロホップ－Ｐ－テフリル及び－エチル；レンリジュロン；リムスルフロン（ＤＰＸ－Ｅ９６３６）；Ｓ２７５、すなわち２－[４－クロロ－２－フルオロ－５－(２－プロピニルオキシ)フェニル]－４,５,６,７－テトラヒドロ－２Ｈ－インダゾール；セクブメトン；セトキシジム；シズロン；シマジン；シメトリン；ＳＮ １０６２７９、すなわち２－[[７－[２－クロロ－４－(トリフルオロメチル)フェノキシ]－２－ナフタレニル]オキシ]プロパン酸及びそのメチルエステル；スルフェントラゾン（ＦＭＣ－９７２８５、Ｆ－６２８５）；スルファズロン；スルホメツロン－メチル；スルホセート（ＩＣＩ－Ａ０２２４）；ＴＣＡ；テブタム（ＧＣＰ－５５４４）；テブチウロン；テルバシル；テルブカルブ；テルブクロル；テルブメトン

；テルブチラジン；テルブトリン；ＴＦＨ ４５０、すなわちN,N－ジエチル－３－[(２－エチル－６－メチルフェニル)スルホニル]－１Ｈ－１,２,４－トリアゾール－１－カルボキサミド；テニルクロル（ＮＳＫ－８５０）；チアザフルロン；チアゾピル（Ｍｏｎ－１３２００）；チジアジミン（ＳＮ－２４０８５）；チオベンカルブ；チフェンスルフロン－メチル；チオカルバジル；トラルコキシジム；トリ－アレート；トリアスルフロン；トリアゾフェンアミド；トリベヌロン－メチル；トリクロピル；トリジファン；トリエタジン；トリフルラリン；トリフルスルフロン及びそのエステル（例えばメチルエステル、ＤＰＸ－６６０３７）；トリメツロン；トシトデフ；ベルノレート；ＷＬ１１０５４７、すなわち５－フェノキシ－１－[３－（トリフルオロメチル)フェニル]－１Ｈ－テトラゾール；ＵＢＨ－５０９；Ｄ－４８９；ＬＳ ８２－５５６；ＫＰＰ－３００；ＮＣ－３２４；ＮＣ－３３０；ＫＨ－２１８；ＤＰＸ－Ｎ８１８９；ＳＣ－０７７４；ＤＯＷＣＯ－５３５；ＤＫ－８９１０；Ｖ－５３４８２；ＰＰ－６００；ＭＢＨ－００１；ＫＩＨ－９２０１；ＥＴ－７５１；ＫＩＨ－６１２７及びＫＩＨ－２０２３。

【００７１】

使用の際、商業的に入手可能な形態で存在する製剤は、必要に応じて、慣用の方法で、例えば水和剤、乳剤、ディスパージョン及び顆粒水和剤の場合、水を用いて希釈される。粉剤、土壌顆粒剤、散布用顆粒剤及び散布剤の形態の製剤は、通常、使用前に他の不活性物質でさらに希釈されることはない。式(Ｉ)の化合物に必要な適用量は、外部条件、例えばとりわけ温度、湿度及び使用する除草剤の性質により変化する。それは、広い限界内、例えば活性物質０.００１～１.０ｋｇ／ｈａ又はそれ以上で変化することができるが、好ましくは０.００５～７５０ｇ／ｈａの間である。

以下の実施例により、本発明を説明する。

【００７２】

Ａ．化学的実施例

出発化合物エチル２,４－ジブロモ－３－ヒドロキシベンゾエートは、米国特許第５,０２６,８９６号に記載された通り製造し、そして２－クロロ－３－ヒドロキシ－４－エチルスルホニル安息香酸は、ＥＰ－Ａ ０ １９５ ２４７に記載された通り製造した。

略語ＲＴは、室温を表す。R_fは、移動比である。

【００７３】

２－（２－クロロ－３－（N,N－ジエチルアミノカルボニルメトキシ）－４－エチルスルホニルベンゾイル）シクロヘキサン－１,３－ジオン（表に記載された実施例番号３.１０）の製造方法

工程１：メチル２－クロロ－３－ヒドロキシ－４－エチルスルホニルベンゾエート

２－クロロ－３－ヒドロキシ－４－エチルスルホニル安息香酸３３.０ｇ（１２４.７mmol）をメタノール１３００ｍｌに溶解した。濃H_2SO_4 １７４ｍｌ（３２６３mmol）を滴加し、混合物を５時間還流させた。反応混合物を濃縮し、残留物をCH_2Cl_2中に取った。生成物を水で洗浄し、Na_2SO_4で乾燥させて完全に濃縮した。これにより、メチル２－クロロ－３－ヒドロキシ－４－エチルスルホニルベンゾエートを黄色粘性油状物として得た。

収率：２８.２３ｇ（理論の８１％） R_f：（酢酸エチル）０.４５

^{1}H ＮＭＲ：δ[$CDCl_3$] 1.32 (t, 3H), 3.24 (q, 2H), 3.96 (s, 3H), 7.38 (d, 1H), 7.65 (d, 1H)

【００７４】

工程２：メチル２－クロロ－３－（N,N－ジエチルアミノカルボニルメトキシ）－４－エチルスルホニル－ベンゾエート

$K_2CO_3$０.９２２ｇ（７.２mmol）、ＫＩ ０.１７９ｇ（１.１０mmol）及びN,N－ジエチルクロロアセトアミド０.６４４ｇ（４.３mmol）を、ＤＭＦ ３０ｍｌ中に入れた。メチル２－クロロ－３－ヒドロキシ－４－エチルスルホニルベンゾエート１.０００ｇ（３.６mmol）を室温で加え、次いで混合物を１２０℃で７時間加熱した。それから、混合物を水中へ注ぎ、ジイソプロピルエーテルで抽出した。有機相を水で洗浄し、Na_2SO_4

で乾燥させて完全に濃縮した。シリカゲル上のクロマトグラフィ（溶出液：ｎ－ヘプタン／酢酸エチル１:１）により、メチル２－クロロ－３－（Ｎ,Ｎ－ジエチルアミノカルボニルメトキシ）－４－エチルスルホニルベンゾエートを無色粘性油状物として得た。
収率：０.５０ｇ（理論の３５％）
^{1}Ｈ ＮＭＲ：δ[ＣＤＣｌ$_3$] 1.07-1.29 (m, 9H), 3.16 (q, 2H), 3.45 (q, 2H), 3.69 (q, 2H), 3.96 (s, 3H), 4.90 (s, 2H), 7.68 (d, 1H), 7.92 (d, 1H)
【００７５】
工程３：２－クロロ－３－（Ｎ,Ｎ－ジエチルアミノカルボニルメトキシ）－４－エチルスルホニル安息香酸
メチル２－クロロ－３－（Ｎ,Ｎ－ジエチルアミノカルボニルメトキシ）－４－エチルスルホニルベンゾエート０.４００ｇ（１.００mmol）を、ＴＨＦ ２０ｍｌ及び水２０ｍｌの混合物中に溶解し、ＮａＯＨ ０.０８２ｇ（２.００mmol）を加えた。混合物を室温で１２時間撹拌し、完全に濃縮した。残留物を水中に取り、６Ｎ ＨＣｌを加え、混合物をCH_2Cl_2で抽出した。Na_2SO_4で乾燥し、有機相を濃縮して２－クロロ－３－（Ｎ,Ｎ－ジエチルアミノカルボニルメトキシ）－４－エチルスルホニルベンゾエートを無色粘性油状物として得た。
収率：０.３７ｇ（理論の９９％）
^{1}Ｈ ＮＭＲ：δ[ＣＤＣｌ$_3$] 1.13-1.27 (m, 9H), 3.18 (q, 2H), 3.45 (q, 2H), 3.64 (q, 2H), 4.91 (s, 2H), 7.80 (d, 1H), 7.93 (d, 1H)
【００７６】
工程４：３－オキソ－１－シクロヘキセニル２－クロロ－３－（Ｎ,Ｎ－ジエチルアミノカルボニルメトキシ）－４－エチルスルホニルベンゾエート
２－クロロ－３－（Ｎ,Ｎ－ジエチルアミノカルボニルメトキシ）－４－エチルスルホニル安息香酸０.５００ｇ（１.３０mmol）シクロヘキサン－１,３－ジオン０.１６３ｇ（１.５０mmol）、Ｎ'－(３－ジメチルアミノプロピル）－Ｎ－エチルカルボジイミド－塩酸塩０.２５９ｇ（１.３０mmol）及びＤＭＡＰ ０.００２ｇを、CH_2Cl_2 １５ｍｌ中、室温で１０時間撹拌した。続いて、混合物をCH_2Cl_2で希釈し、０.５Ｎ ＨＣｌ、飽和$NaHCO_3$溶液、水、そして再び水で洗浄した。有機相をNa_2SO_4で乾燥し、完全に濃縮した後、生成物を褐色樹脂の形態で得た。
収率：０.５００ｇ
^{1}Ｈ ＮＭＲ：δ[ＣＤＣｌ$_3$] 1.11-1.27 (m, 9H), 2.13 (m, 2H), 2.45 (m, 2H), 2.68 (m, 2H), 3.17 (q, 2H), 3.45 (q, 2H), 3.70 (q, 2H), 5.29 (s, 2H), 6.07 (m, 1H), 7.80 (d, 1H), 8.00 (d, 1H)
【００７７】
工程５：２－（２－クロロ－３－（Ｎ,Ｎ－ジエチルアミノカルボニルメトキシ）－４－エチルスルホニル－ベンゾイル）シクロヘキサン－１,３－ジオン
３－オキソ－１－シクロヘキセニル２－クロロ－３－（Ｎ,Ｎ－ジエチルアミノカルボニルメトキシ）－４－エチルスルホニルベンゾエート０.４５０ｇ（約１.００mmol）をアセトニトリル１０ｍｌ中に溶解した。アセトンシアノヒドリン３滴及びNEt_3 ０.１６４ｇ（１.６０mmol）を加えた。混合物を室温で２時間撹拌し、その後、ＫＣＮ ０.０１９ｇ（０.３０mmol）を加えた。室温でさらに１０時間後、混合物を濃縮し、生成物を水中に取り、６Ｎ ＨＣｌを加えた。次いで、混合物をCH_2Cl_2で抽出した。合わせた有機相をNa_2SO_4で乾燥し、完全に濃縮し、そして逆相シリカゲル上のクロマトグラフィー処理（溶出液：アセトニトリル／水の勾配）した後、（２－クロロ－３－（Ｎ,Ｎ－ジエチルアミノカルボニル－メトキシ）－４－エチルスルホニルベンゾイル）シクロヘキサン－１,３－ジオンを無色粘性油状物として得た。
収率：０.１８０ｇ（理論の約４０％）　　R_f：（酢酸エチル）：０.１０
^{1}Ｈ ＮＭＲ：δ[ＣＤＣｌ$_3$] 1.17 (t, 6H), 1.27 (t, 3H), 2.05 (m, 2H), 2.47-2.75 (m, 4H), 3.17(q, 2H), 3.45(q, 2H), 3.64(q, 2H), 4.87 (s, 2H), 7.11 (d, 1H), 7.91 (d, 1H)

【００７８】
２,４－ジブロモ－３－（アミノカルボニルメトキシ）シクロヘキサン－１,３－ジオン（表に記載された実施例番号３.２）の製造方法
工程１：エチル２,４－ジブロモ－３－（アミノカルボニルメトキシ）ベンゾエート
K_2CO_3 ０.８５３ｇ（６.２０mmol）、ＫＩ ０.１５４ｇ（０.９０mmol）及びエチル２,４－ジブロモ－３－ヒドロキシベンゾエート１.０００ｇ（３.１０mmol）を、ＤＭＦ１５ｍｌ中に入れた。クロロアセトアミド０.３４６ｇ（３.７０mmol）を、室温で加え、混合物を１２０℃で６時間加熱した。次いで、混合物を水中へ注ぎ、ジイソプロピルエーテルで抽出した。合わせた有機相を水で洗浄し、Na_2SO_4で乾燥し、そして完全に濃縮した。オイルポンプの真空下で乾燥させてエチル２,４－ジブロモ－３－（アミノカルボニルメトキシ）ベンゾエート）を褐色の油状物として得た。
収率：０.８０ｇ（理論の６８％）
^{1}H ＮＭＲ：δ[$CDCl_3$] 1.20 (t, 3H), 4.20 (q, 2H), 4.39 (s, 2H), 7.43 (d, 1H), 7.60 (d, 1H)
【００７９】
工程２：２,４－ジブロモ－３－（アミノカルボニルメトキシ）安息香酸
エチル２,４－ジブロモ－３－（アミノカルボニルメトキシ）ベンゾエート０.７００ｇ（１.８０mmol）をＴＨＦ １５ｍｌ及び水１５ｍｌ中に溶解し、ＮａＯＨ ０.１４７ｇ（３.７０mmol）を加えた。混合物を室温で１２時間撹拌し、完全に濃縮した。残留物を水中に取り、６Ｎ ＨＣｌを加えた。形成した沈澱を、吸引濾過して乾燥した。２,４－ジブロモ－３－（アミノカルボニル－メトキシ）安息香酸を、白色固形物として得た。
収率：０.５６０ｇ（理論の８８％）
^{1}H ＮＭＲ：[d6－ＤＭＳＯ] 4.51 (s, 2H), 7.43 (d, 1 H), 7.75 (d, 1 H)
【００８０】
工程３：３－オキソ－１－シクロヘキセニル２,４－ジブロモ－３－（アミノカルボニルメトキシ）ベンゾエート
２,４－ジブロモ－３－（アミノカルボニルメトキシ）安息香酸０.４００ｇ（１.１０mmol）、シクロヘキサン－１,３－ジオン０.１４０ｇ（１.２０mmol）、Ｎ'－(３－ジメチル－アミノプロピル）－Ｎ－エチルカルボジイミド塩酸塩０.２２２ｇ（１.１０mmol）及びＤＭＡＰ ０.００１ｇをCH_2Cl_2 １５ｍｌ中、室温で１４時間撹拌した。続いて、混合物をCH_2Cl_2で及び０.５Ｎ ＨＣｌで希釈し、水、飽和$NaHCO_3$溶液、そして再び水で洗浄した。合わせた有機相をNa_2SO_4で乾燥し、完全に濃縮した後、３－オキソ－１－シクロヘキセニル２,４－ジブロモ－３－（アミノカルボニルメトキシ）ベンゾエートを黄色樹脂として得、これは後の反応に十分な純度を有した。
収率：０.３００ｇ
^{1}H ＮＭＲ：δ[$CDCl_3$] 2.13 (m, 2H), 2.47 (m, 2H), 2.69 (m, 1H), 4.71 (s, 2H), 6.05 (m, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.67 (d, 1H)
【００８１】
工程４：２,４－ジブロモ－３－（アミノカルボニルメトキシ）シクロヘキサン－１,３－ジオン
３－オキソ－１－シクロヘキセニル２,４－ジブロモ－３－（アミノカルボニル－メトキシ）ベンゾエート０.３００ｇ（約０.７０mmol）を、アセトニトリル１０ｍｌ中に溶解した。アセトンシアノヒドリン３滴及びNEt_3 ０.１１５ｇ（１.１０mmol）を加えた。混合物を室温で２時間撹拌し、その後、ＫＣＮ ０.００５ｇ（０.１０mmol）を加えた。室温でさらに１０時間後、混合物を完全に濃縮し、残留物を水中に取り、そして６Ｎ ＨＣｌを混合物に加えた。続いて、混合物をCH_2Cl_2で抽出した。合わせた有機相をNa_2SO_4で乾燥し、完全に濃縮した後、逆相シリカゲル上のクロマトグラフィー処理（溶出液：アセトニトリル／水の勾配）して（２,４－ジブロモ－３－（アミノカルボニルメトキシ）－シクロヘキサン－１,３－ジオンを無色粘性油状物として得た。
収率：０.０４０ｇ（理論の約１３％）　　R_f：（酢酸エチル）：０.４５

^{1}H NMR：δ[$CDCl_3$] 2.06 (m, 2H), 2.43 (m, 2H), 2.80 (d, 2H), 4.68 (s, 2H), 6.85 (d, 1H), 7.60 (d, 1H)

【００８２】

以下の表に記載した実施例は、上記方法と同様に製造したか、又はでなければ上記方法と同様に製造することができる。

【００８３】

本願明細書に使用した略語を表す：

Ｂｕ＝ブチル	ｃ＝シクロ	Ｅｔ＝エチル	Ｍｅ＝メチル
Ｐｈ＝フェニル	Ｐｒ＝プロピル	ｍ.ｐ.＝融点	ＥＡ＝酢酸エチル

【００８４】

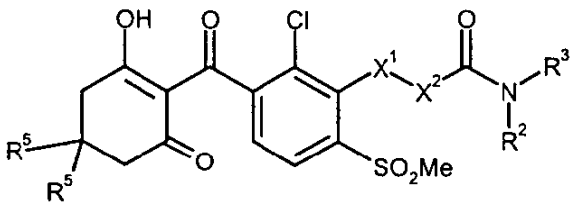
【表１】

表１： 置換基及び記号が以下の意味を有する 式（Ｉ）の本発明の化合物

R^{1a} = Cl　　R^{1b} = SO_2Me　　R^{1c} = H

R^4 = OH　　X^3 = O　　Y = CH_2

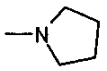
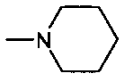
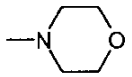
Z = CH_2



番号	X^1-X^2	-NR^2R^3	R^5	物理データ
1.1	-OCH_2-	-NH_2	H	
1.2	-OCH_2-	-NH_2	Me	
1.3	-OCH_2-	-NHMe	H	
1.4	-OCH_2-	-NHEt	H	
1.5	-OCH_2-	-NH(n-Pr)H	H	
1.6	-OCH_2-	-NH(i-Pr)	H	
1.7	-OCH_2-	-NH($CH_2CH=CH_2$)	H	
1.8	-OCH_2-	-NH(c-Pr)	H	
1.9	-OCH_2-	-NH(CH_2-c-Pr)	H	
1.10	-OCH_2-	-NH(c-Bu)	H	
1.11	-OCH_2-	-NH(c-ペンチル)	Me	
1.12	-OCH_2-	-NH(c-ヘキシル)	H	
1.13	-OCH_2-	-NH(Ph)	H	
1.14	-OCH_2-	-NH(2,4-Cl_2Ph)	H	
1.15	-OCH_2-	-$N(Me)_2$	H	R_f (EA): 0.07
1.16	-OCH_2-	-$N(Et)_2$	H	R_f (EA): 0.39
1.17	-OCH_2-	-N(i-Pr)$_2$	H	R_f (EA): 0.11
1.18	-OCH_2-	-N(Me)OMe	H	
1.19	-OCH_2-	-N($CH_2CH=CH_2$)$_2$	H	R_f (EA): 0.33
1.20	-OCH_2-	-N(c-Pr)$_2$	H	
1.21	-OCH_2-	-N(CH_2-c-Pr)$_2$	H	

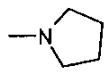
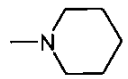
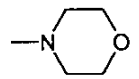
【００８５】

【表２】

番号	X^1-X^2	-NR^2R^3	R^5	物理データ
1.22	-OCH_2-	-N(c-Bu)$_2$	H	
1.23	-OCH_2-	-N(c-ペンチル)$_2$	H	
1.24	-OCH_2-	-N(c-ヘキシル)$_2$	H	
1.25	-OCH_2-	-N(Et)Ph	H	
1.26	-OCH_2-	-NPh_2	H	
1.27	-OCH_2-	-N(2,4-Cl_2-Ph)$_2$	H	
1.28	-OCH_2-	-N(Ph)Me	H	R_f (EA): 0.08
1.29	-OCH_2-	-N(Ph)i-Pr	H	R_f (EA): 0.09
1.30	-OCH_2-		H	R_f (EA): 0.04
1.31	-OCH_2-		H	R_f (EA): 0.07
1.32	-OCH_2-		H	
1.33	-OCH_2CH_2-	-NH_2	H	
1.34	-OCH_2CH_2-	-NHMe	H	
1.35	-OCH_2CH_2-	-NHEt	H	
1.36	-OCH_2CH_2-	-NH(n-Pr)	H	
1.37	-OCH_2CH_2-	-NH(i-Pr)	H	
1.38	-OCH_2CH_2-	-NH(CH_2CH=CH_2)	H	
1.39	-OCH_2CH_2-	-NH(c-Pr)	H	
1.40	-OCH_2CH_2-	-NH(CH_2-c-Pr)	H	
1.41	-OCH_2CH_2-	-NH(c-Bu)	H	
1.42	-OCH_2CH_2-	-NH(c-ペンチル)	Me	
1.43	-OCH_2CH_2-	-NH(c-ヘキシル)	H	
1.44	-OCH_2CH_2-	-NH(Ph)	H	
1.45	-OCH_2CH_2-	-NH(2,4-Cl_2Ph)	H	
1.46	-OCH_2CH_2-	-NMe_2	H	
1.47	-OCH_2CH_2-	-NEt_2	H	
1.48	-OCH_2CH_2-	-N(i-Pr)$_2$	H	
1.49	-OCH_2CH_2-	-N(Me)OMe	H	
1.50	-OCH_2CH_2-	-N(CH_2CH=CH_2)$_2$	H	
1.61	-OCH_2CH_2-	-N(c-Pr)$_2$	H	

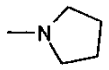
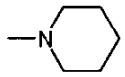
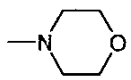
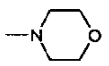
【００８６】

【表３】

番号	X^1-X^2	-NR^2R^3	R^5	物理データ
1.62	-OCH_2CH_2-	-$N(CH_2$-c-Pr$)_2$	H	
1.63	-OCH_2CH_2-	-N(c-Bu)$_2$	H	
1.64	-OCH_2CH_2-	-N(c- ペンチル)$_2$	H	
1.65	-OCH_2CH_2-	-N(c- ヘキシル)$_2$	H	
1.66	-OCH_2CH_2-	-N(Et)Ph	H	
1.67	-OCH_2CH_2-	-NPh_2	H	
1.68	-OCH_2CH_2-	-N(2,4-Cl_2-Ph)$_2$	H	
1.69	-OCH_2CH_2-	-N(Ph)Me	H	
1.70	-OCH_2CH_2-	-N(Ph)Me	Me	
1.71	-OCH_2CH_2-	-N(Ph)i-Pr	H	
1.72	-OCH_2CH_2-		H	
1.73	-OCH_2CH_2-		H	
1.74	-OCH_2CH_2-		H	
1.75	-OCH_2CH=CH-	-NH_2	H	
1.76	-OCH_2CH=CH-	-NHMe	H	
1.77	-OCH_2CH=CH-	-NHEt	H	
1.78	-OCH_2CH=CH-	-NH(n-Pr)	H	
1.79	-OCH_2CH=CH-	-NH(i-Pr)	H	
1.80	-OCH_2CH=CH-	-NH(CH_2CH=CH_2)	H	
1.81	-OCH_2CH=CH-	-NH(c-Pr)	H	
1.82	-OCH_2CH=CH-	-NH(CH_2-c-Pr)	H	
1.83	-OCH_2CH=CH-	-NH(c-Bu)	H	
1.84	-OCH_2CH=CH-	-NH(c-pentyl)	Me	
1.85	-OCH_2CH=CH-	-NH(c-hexyl)	H	
1.86	-OCH_2CH=CH-	-NH(Ph)	H	
1.87	-OCH_2CH=CH-	-NH(2,4-Cl_2Ph)	H	
1.88	-OCH_2CH=CH-	-N(Me)$_2$	H	
1.89	-OCH_2CH=CH-	-N(Et)$_2$	H	
1.90	-OCH_2CH=CH-	-N(i-Pr)$_2$	H	
1.91	-OCH_2CH=CH-	-N(Me)OMe	H	

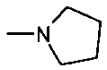
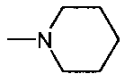
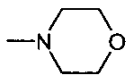
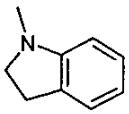
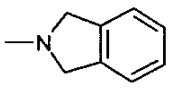
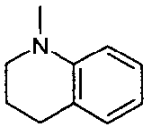
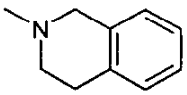
【００８７】

【表４】

番号	X^1-X^2	-NR^2R^3	R^5	物理データ
1.92	-OCH_2CH=CH-	-$N(CH_2CH=CH_2)_2$	H	
1.93	-OCH_2CH=CH-	-N(c-Pr)$_2$	H	
1.94	-OCH_2CH=CH-	-N(CH_2-c-Pr)$_2$	H	
1.95	-OCH_2CH=CH-	-N(c-Bu)$_2$	H	
1.96	-OCH_2CH=CH-	-N(c-ペンチル)$_2$	H	
1.97	-OCH_2CH=CH-	-N(c-ヘキシル)$_2$	H	
1.98	-OCH_2CH=CH-	-N(Et)Ph	H	
1.99	-OCH_2CH=CH-	-NPh_2	H	
1.100	-OCH_2CH=CH-	-N(2,4-Cl_2-Ph)$_2$	H	
1.101	-OCH_2CH=CH-	-N(Ph)Me	H	
1.102	-OCH_2CH=CH-	-N(Ph)i-Pr	H	
1.103	-OCH_2CH=CH-		H	
1.104	-OCH_2CH=CH-		H	
1.105	-OCH_2CH=CH-		H	
1.106	-OCH_2CH=CH-		Me	
1.107	-OCH_2C≡C-	-NH_2	H	
1.108	-OCH_2C≡C-	-NHMe	H	
1.109	-OCH_2C≡C-	-NHEt	H	
1.110	-OCH_2C≡C-	-NH(n-Pr)	H	
1.111	-OCH_2C≡C-	-NH(i-Pr)	H	
1.112	-OCH_2C≡C-	-NH($CH_2CH=CH_2$)	H	
1.113	-OCH_2C≡C-	-NH(c-Pr)	H	
1.114	-OCH_2C≡C-	-NH(CH_2-c-Pr)	H	
1.115	-OCH_2C≡C-	-NH(c-Bu)	H	
1.116	-OCH_2C≡C-	-NH(c-ペンチル)	H	
1.117	-OCH_2C≡C-	-NH(c-ヘキシル)	H	
1.118	-OCH_2C≡C-	-NH(Ph)	H	
1.119	-OCH_2C≡C-	-NH(2,4-Cl_2Ph)	H	
1.120	-OCH_2C≡C-	-NMe_2	H	

【００８８】

【表５】

番号	X^1-X^2	-NR^2R^3	R^5	物理データ
1.121	-$OCH_2C{\equiv}C$-	-NEt_2	H	
1.122	-$OCH_2C{\equiv}C$-	-N(i-Pr)$_2$	H	
1.123	-$OCH_2C{\equiv}C$-	-N(Me)OMe	Me	
1.124	-$OCH_2C{\equiv}C$-	-N($CH_2CH{=}CH_2$)$_2$	H	
1.125	-$OCH_2C{\equiv}C$-	-N(c-Pr)$_2$	H	
1.126	-$OCH_2C{\equiv}C$-	-N(CH_2-c-Pr)$_2$	H	
1.127	-$OCH_2C{\equiv}C$-	-N(c-Bu)$_2$	H	
1.128	-$OCH_2C{\equiv}C$-	-N(c-ペンチル)$_2$	H	
1.129	-$OCH_2C{\equiv}C$-	-N(c-ヘキシル)$_2$	H	
1.130	-$OCH_2C{\equiv}C$-	-N(Et)Ph	H	
1.131	-$OCH_2C{\equiv}C$-	-NPh_2	H	
1.132	-$OCH_2C{\equiv}C$-	-N(2,4-Cl_2-Ph)$_2$	H	
1.133	-$OCH_2C{\equiv}C$-	-N(Ph)Me	H	
1.134	-$OCH_2C{\equiv}C$-	-N(Ph)i-Pr	H	
1.135	-$OCH_2C{\equiv}C$-		H	
1.136	-$OCH_2C{\equiv}C$-		H	
1.137	-$OCH_2C{\equiv}C$-		H	
1.138	-OCH_2-	-NEt_2	Me	R_f (EA): 0.60
1.139	-OCH_2-	-NMeEt	H	R_f (EA): 0.21
1.140	-OCH_2-	-NMe(CH_2)Ph	H	R_f (EA): 0.20
1.141	-OCH_2-		H	R_f (EA): 0.12
1.142	-OCH_2-		H	R_f (EA): 0.04
1.143	-OCH_2-		H	R_f (EA): 0.11
1.144	-OCH_2-		H	R_f (EA): 0.07

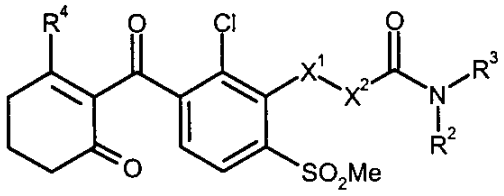
【００８９】

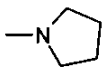
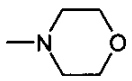
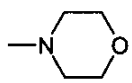
【表６】

表２： 置換基及び記号が以下の意味を有する式（Ｉ）の 本発明の化合物

R^{1a} = Cl　　R^{1b} = SO_2Me　　R^{1c} = H

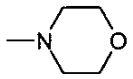
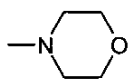
X^3 = O　　Y = CH_2　　Z = CH_2



番号	X^1-X^2	-NR^2R^3	R^4	物理データ
2.1	-OCH_2-	-NH_2	O-Ph	
2.2	-OCH_2-	-NH_2	S-アリル	
2.3	-OCH_2-	-NH(i-Pr)	O-Et	
2.4	-OCH_2-	-NH($CH_2CH=CH_2$)	O-Ph	
2.5	-OCH_2-	-NH(c-Pr)	S-Ph	
2.6	-OCH_2-	-NH(c-ヘキシル)	O-Ph	
2.7	-OCH_2-	-NH(2,4-Cl_2Ph)	S-Ph	
2.8	-OCH_2-	-NMe_2	S-Ph	
2.9	-OCH_2-	-NEt_2	S-アリル	
2.10	-OCH_2-	-N($CH_2CH=CH_2$)$_2$	O-Et	
2.11	-OCH_2-	-N(Et)v-ヘキシル	O-Et	
2.12	-OCH_2-	-N(Ph)i-Pr	S-Ph	
2.13	-OCH_2-		O-Ph	
2.14	-OCH_2-		S-Ph	
2.15	-OCH_2CH_2-	-NH_2	O-Ph	
2.16	-OCH_2CH_2-	-NMe_2	S-アリル	
2.17	-OCH_2CH_2-	-NH(CH_2-c-Pr)	S-Ph	
2.18	-OCH_2CH_2-	-N($CH_2CH=CH_2$)$_2$	O-Et	
2.19	-OCH_2CH_2-		S-Ph	

【００９０】

【表７】

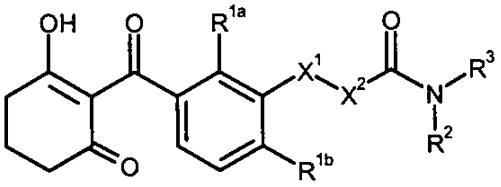
番号	X^1-X^2	-NR^2R^3	R^4	物理データ
2.20	-OCH_2CH=CH-	-NH_2	O-Ph	
2.21	-OCH_2CH=CH-	-NMe_2	S-アリル	
2.22	-OCH_2CH=CH-	-NH(CH_2-c-Pr)	S-Ph	
2.23	-OCH_2CH=CH-	-N(CH_2CH=CH_2)$_2$	O-Et	
2.24	-OCH_2CH=CH-		S-Ph	
2.25	-OCH_2C≡C-	-NH_2	O-Ph	
2.26	-OCH_2C≡C-	-NMe_2	S-アリル	
2.27	-OCH_2C≡C-	-NH(CH_2-c-Pr)	S-Ph	
2.28	-OCH_2C≡C-	-N(CH_2CH=CH_2)$_2$	O-Et	
2.29	-OCH_2C≡C-		S-Ph	

【００９１】
【表８】

表３： 置換基及び記号が以下の意味を有する式(Ｉ)の 本発明の化合物

R^{1c} = H　　X^3 = O　　R^4 = OH

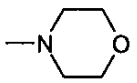
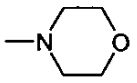
Y = CH_2　　Y = CH_2　　Z = CH_2



番号	R^{1a}	R^{1b}	X^1-X^2	-NR^2R^3	物理データ
3.1	Cl	Cl	-OCH_2-	-NH_2	R_f (EA): 0.04
3.2	Br	Br	-OCH_2-	-NH_2	R_f (EA): 0.04
3.3	Cl	Cl	-OCH_2-	-NHMe	
3.4	Br	Br	-OCH_2-	-NHMe	
3.5	Cl	Cl	-OCH_2-	-NHEt	
3.6	Me	SO_2Me	-OCH_2-	-NHEt	
3.7	Cl	Cl	-OCH_2-	-NMe_2	R_f (EA): 0.20
3.8	Cl	SO_2Et	-OCH_2-	-NMe_2	R_f (EA): 0.08

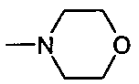
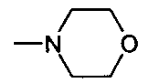
【００９２】

【表９】

番号	R^{1a}	R^{1b}	X^1-X^2	$-NR^2R^3$	物理データ
3.9	Cl	Cl	$-OCH_2-$	$-NEt_2$	R_f (EA): 0.45
3.10	Cl	SO_2Et	$-OCH_2-$	$-NEt_2$	R_f (EA): 0.10
3.11	Br	Br	$-OCH_2-$	$-NH(CH_2$-c-Pr)	
3.12	Cl	SO_2Et	$-OCH_2-$		
3.13	Cl	Cl	$-OCH_2-$	-N(Me)OMe	
3.14	Me	SO_2Et	$-OCH_2-$	-N(Me)OMe	
3.15	Br	Br	$-OCH_2-$	-N(Me)Ph	
3.16	Cl	Cl	$-OCH_2CH_2-$	$-NH_2$	
3.17	Br	Br	$-OCH_2CH_2-$	$-NH_2$	
3.18	Cl	Cl	$-OCH_2CH_2-$	-NHMe	
3.19	Br	Br	$-OCH_2CH_2-$	-NHMe	
3.20	Cl	Cl	$-OCH_2CH_2-$	-NHEt	
3.21	Me	SO_2Me	$-OCH_2CH_2-$	-NHEt	
3.22	Cl	Cl	$-OCH_2CH_2-$	$-NMe_2$	
3.23	Cl	SO_2Et	$-OCH_2CH_2-$	$-NMe_2$	
3.24	Cl	Cl	$-OCH_2CH_2-$	$-NEt_2$	
3.25	Cl	SO_2Et	$-OCH_2CH_2-$	$-NEt_2$	
3.26	Br	Br	$-OCH_2CH_2-$	$-NH(CH_2$-c-Pr)	
3.27	Cl	SO_2Et	$-OCH_2CH_2-$		
3.28	Cl	Cl	$-OCH_2CH_2-$	-N(Me)OMe	
3.29	Me	SO_2Et	$-OCH_2CH_2-$	-N(Me)OMe	
3.30	Br	Br	$-OCH_2CH_2-$	-N(Me)Ph	
3.31	Cl	Cl	$-OCH_2CH=CH-$	$-NH_2$	
3.32	Br	Br	$-OCH_2CH=CH-$	$-NH_2$	
3.33	Cl	Cl	$-OCH_2CH=CH-$	-NHMe	
3.34	Br	Br	$-OCH_2CH=CH-$	-NHMe	
3.35	Cl	Cl	$-OCH_2CH=CH-$	-NHEt	
3.36	Me	SO_2Me	$-OCH_2CH=CH-$	-NHEt	
3.37	Cl	Cl	$-OCH_2CH=CH-$	$-NMe_2$	
3.38	Cl	SO_2Et	$-OCH_2CH=CH-$	$-NMe_2$	

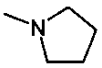
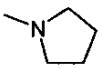
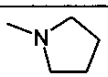
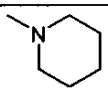
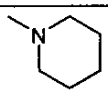
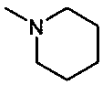
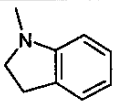
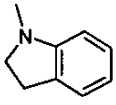
【００９３】

【表１０】

番号	R^{1a}	R^{1b}	X^1-X^2	$-NR^2R^3$	物理データ
3.39	Cl	Cl	$-OCH_2CH=CH-$	$-NEt_2$	
3.40	Cl	SO_2Et	$-OCH_2CH=CH-$	$-NEt_2$	
3.41	Br	Br	$-OCH_2CH=CH-$	$-NH(CH_2\text{-c-Pr})$	
3.42	Cl	SO_2Et	$-OCH_2CH=CH-$		
3.43	Cl	Cl	$-OCH_2CH=CH-$	-N(Me)OMe	
3.44	Me	SO_2Et	$-OCH_2CH=CH-$	-N(Me)OMe	
3.45	Br	Br	$-OCH_2CH=CH-$	-N(Me)Ph	
3.46	Cl	Cl	$-OCH_2C\equiv C-$	$-NH_2$	
3.47	Br	Br	$-OCH_2C\equiv C-$	$-NH_2$	
3.48	Cl	Cl	$-OCH_2C\equiv C-$	-NHMe	
3.49	Br	Br	$-OCH_2C\equiv C-$	-NHMe	
3.50	Cl	Cl	$-OCH_2C\equiv C-$	-NHEt	
3.51	Me	SO_2Me	$-OCH_2C\equiv C-$	-NHEt	
3.52	Cl	Cl	$-OCH_2C\equiv C-$	$-NMe_2$	
3.53	Cl	SO_2Et	$-OCH_2C\equiv C-$	$-NMe_2$	
3.54	Cl	Cl	$-OCH_2C\equiv C-$	$-NEt_2$	
3.55	Cl	SO_2Et	$-OCH_2C\equiv C-$	$-NEt_2$	
3.56	Br	Br	$-OCH_2C\equiv C-$	$-NH(CH_2\text{-c-Pr})$	
3.57	Cl	SO_2Et	$-OCH_2C\equiv C-$		
3.58	Cl	Cl	$-OCH_2C\equiv C-$	-N(Me)OMe	
3.59	Me	SO_2Et	$-OCH_2C\equiv C-$	-N(Me)OMe	
3.60	Br	Br	$-OCH_2C\equiv C-$	-N(Me)Ph	
3.61	Cl	SO_2Et	$-OCH_2-$	$-NH_2$	R_f (EA): 0.02
3.62	Cl	Cl	$-OCH_2-$	-NH(イソプロピル)	R_f (EA): 0.26
3.63	Cl	Cl	$-OCH_2-$	$-NH(CH_2CH=CH_2)$	R_f (EA): 0.43
3.64	Br	Br	$-OCH_2-$	$-NMe_2$	R_f (EA): 0.07
3.65	Br	Br	$-OCH_2-$	$-NEt_2$	R_f (EA): 0.37
3.66	Cl	Cl	$-OCH_2-$	$-N(n\text{-Pr})_2$	R_f (EA): 0.13
3.67	Br	Br	$-OCH_2-$	$-N(n\text{-Pr})_2$	R_f (EA): 0.14
3.68	Cl	SO_2Et	$-OCH_2-$	$-N(n\text{-Pr})_2$	R_f (EA): 0.06

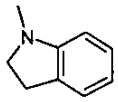
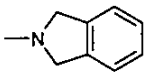
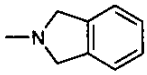
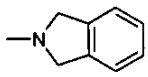
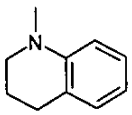
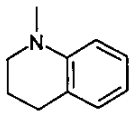
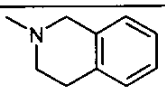
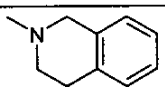
【００９４】

【表１１】

番号	R^{1a}	R^{1b}	X^1-X^2	$-NR^2R^3$	物理データ
3.69	Cl	Cl	$-OCH_2-$	$-N(i\text{-}Pr)_2$	R_f (EA): 0.15
3.70	Br	Br	$-OCH_2-$	$-N(i\text{-}Pr)_2$	R_f (EA): 0.17
3.71	Cl	SO_2Et	$-OCH_2-$	$-N(i\text{-}Pr)_2$	R_f (EA): 0.10
3.72	Cl	Cl	$-OCH_2-$	$-N(CH_2CH{=}CH_2)_2$	R_f (EA): 0.55
3.73	Br	Br	$-OCH_2-$	$-N(CH_2CH{=}CH_2)_2$	R_f (EA): 0.40
3.74	Cl	Cl	$-OCH_2-$	-NMeEt	R_f (EA): 0.25
3.75	Br	Br	$-OCH_2-$	-NMeEt	R_f (EA): 0.30
3.76	Cl	SO_2Et	$-OCH_2-$	-NMeEt	R_f (EA): 0.21
3.77	Cl	Cl	$-OCH_2-$	$-NMe(CH_2Ph)$	R_f (EA): 0.16
3.78	Br	Br	$-OCH_2-$	$-NMe(CH_2Ph)$	R_f (EA): 0.14
3.79	Cl	SO_2Et	$-OCH_2-$	$-NMe(CH_2Ph)$	R_f (EA): 0.09
3.80	Cl	Cl	$-OCH_2-$	-N(Ph)Me	R_f (EA): 0.15
3.81	Br	Br	$-OCH_2-$	-N(Ph)Me	R_f (EA): 0.14
3.82	Cl	SO_2Et	$-OCH_2-$	-N(Ph)Me	R_f (EA): 0.08
3.83	Cl	Cl	$-OCH_2-$	-N(Ph)(i-Pr)	R_f (EA): 0.18
3.84	Br	Br	$-OCH_2-$	-N(Ph)(i-Pr)	R_f (EA): 0.18
3.85	Cl	SO_2Et	$-OCH_2-$	-N(Ph)(i-Pr)	R_f (EA): 0.11
3.86	Cl	Cl	$-OCH_2-$		R_f (EA): 0.06
3.87	Br	Br	$-OCH_2-$		R_f (EA): 0.04
3.88	Cl	SO_2Et	$-OCH_2-$		R_f (EA): 0.02
3.89	Cl	Cl	$-OCH_2-$		R_f (EA): 0.06
3.90	Br	Br	$-OCH_2-$		R_f (EA): 0.08
3.91	Cl	SO_2Et	$-OCH_2-$		R_f (EA): 0.09
3.92	Cl	Cl	$-OCH_2-$		R_f (EA): 0.17
3.93	Br	Br	$-OCH_2-$		R_f (EA): 0.17

【００９５】

【表１２】

番号	R^{1a}	R^{1b}	X^1-X^2	$-NR^2R^3$	物理データ
3.94	Cl	SO_2Et	$-OCH_2-$		R_f (EA): 0.08
3.95	Cl	Cl	$-OCH_2-$		R_f (EA): 0.09
3.96	Br	Br	$-OCH_2-$		R_f (EA): 0.10
3.97	Cl	SO_2Et	$-OCH_2-$		R_f (EA): 0.06
3.98	Br	Br	$-OCH_2-$		R_f (EA): 0.15
3.99	Cl	SO_2Et	$-OCH_2-$		R_f (EA): 0.12
3.100	Cl	Cl	$-OCH_2-$		R_f (EA): 0.13
3.101	Cl	SO_2Et	$-OCH_2-$		R_f (EA): 0.04

Ｂ．製剤実施例

１．粉剤

粉剤は、式（Ｉ）の化合物１０重量部及び不活性物質としてタルク９０重量部を混合し、混合物をハンマーミル中で粉砕することによって得た。

【００９６】

２．分散性粉体

水中に容易に分散しうる水和剤は、式（Ｉ）の化合物２５重量部、不活性物質としてカオリン含有石英６４重量部、リグニンスルホン酸カリウム１０重量部及び湿潤剤及び分散剤としてナトリウムオレオイルメチルタウリド１重量部を混合し、混合物をピンディスクミル中で粉砕することによって得た。

【００９７】

３．濃厚ディスパージョン

水に容易に分散しうる濃厚ディスパージョンは、式（Ｉ）の化合物２０重量部を、アルキルフェノールポリグリコールエーテル（(R)Triton X 207）６重量部、イソトリデカノールポリグリコールエーテル（８ＥＯ）３重量部及びパラフィン系鉱油（沸点範囲、例えば約２５５～２７７℃より上）７１重量部を混合し、混合物をボールミル中で５ミクロン未満の粒度に粉砕することによって得た。

【００９８】

４．乳剤

乳剤は、式（Ｉ）の化合物１５重量部、溶媒としてシクロヘキサノン７５重量部及び乳化剤としてエトキシル化ノニルフェノール１０重量部から得た。

【００９９】

５．顆粒水和剤

顆粒水和剤は、

式（Ｉ）の化合物	７５重量部、
リグニンスルホン酸カルシウム	１０重量部、

ラウリル硫酸ナトリウム　５重量部、
ポリビニルアルコール　３重量部、及び
カオリン　７重量部、
を混合し、混合物をピンディスクミル中で粉砕し、そして粉末を流動床中で造粒液としての水に噴霧することによって造粒して得た。

【０１００】

また、顆粒水和剤は、

式（Ｉ）の化合物　２５重量部
ナトリウム2,2'－ジナフチルメタン－6,6'－ジスルホネート　５重量部、
ナトリウムオレオイルメチルタウリド　２重量部
ポリビニルアルコール　１重量部、
炭酸カルシウム　１７重量部、及び
水　５０重量部、

をコロイドミル中で均質化及び予備粉砕し、続いて混合物をビーズミル中で粉砕し、噴霧し、生じた懸濁液をスプレー塔中で一体化ノズルにより乾燥させて得た。

【０１０１】

Ｃ．生物学的実施例

１．発生前除草作用

単子葉及び双子葉の有害植物の種子を厚紙ポット中の砂壌土に置き、土をかぶせた。次いで、水和剤又は乳剤(ＥＷ製剤)の形態で処方した本発明の化合物を、表Ｂ１に記載した用量で、水６００～８００Ｌ／ｈａ（換算値）の適用量で、水性懸濁液又はエマルションとして土の覆いの表面に施用した。処理後、ポットを温室中に置き、有害植物に良好な成長条件下で保持した。３～４週間の試験期間後、試験植物が発生した後に、植物への被害又は発生を、非処理対照と比較して視覚的に評価した。この表の結果が示すように、本発明の選択された化合物は、広いスペクトルの経済的に重要な単子葉植物及び双子葉植物の有害植物に対して顕著な活性を有した。

【０１０２】

２．発生後除草作用

単子葉及び双子葉の有害植物の種子を厚紙ポット中の砂壌土に置き、土をかぶせ、良好な成長条件下の温室で成長させた。播種後２～３週で、試験植物を３葉段階で処理した。水和剤又は乳剤（ＥＷ製剤）として処方した本発明の化合物を、表Ｂ２に記載した用量で、水６００～８００Ｌ／ｈａ（換算値）の適用量で植物の緑色の部分に噴霧した。試験植物を温室中、最適成長条件下で３～４週間放置した後、化合物の効果を先行技術の化合物との比較により評価した。表の結果が示すように、本発明の選ばれた化合物は、広いスペクトルの経済的に重要な単子葉植物及び双子葉植物の有害植物に対して顕著な活性を有した。

【０１０３】

３．植物耐性

さらなる温室実験において、オオムギ並びに単子葉植物及び双子葉植物の有害植物の種子を砂壌土に置き、土で覆い、そして植物が２～３枚の本葉を生じるまで温室中に置いた。次いで、これらを、項目２に上記したとおり、本発明の式(Ｉ)の化合物で処理した。適用し、植物を温室に放置した後４～５週で目視により評価したところ、本発明の化合物は、重要な作物植物、特にコムギ、トウモロコシ及びイネにおいて著しく良好に許容されることがわかった。

【０１０４】

以下の比較表中で使用する略語の意味：

AMARE：Amaranthus retroflexus　CYPSE：Cyperus serotinus
MOOVA：Monochoria vaginalis　ORYSP：Oryza sativa
SAGPY：Sagittaria pygmaea　SINAL：Sinapis arvenisis
STEME Stellaria media

【０１０５】
【表１３】

表 B1，発生前除草作用

化合物番号	用量 [g a.i./ha]	有害植物に対する作用		
		AMARE	SINAL	STEME
1.28	320	90%	90%	90%
3.9	320	90%	80%	90%
3.65	320	90%	80%	90%

【０１０６】
【表１４】

表 B2，発生後除草作用

化合物番号	用量 [g a.i./ha]	有害植物に対する作用		
		AMARE	SINAL	STEME
3.9	320	80%	90%	100%
3.65	320	80%	90%	100%
3.87	320	70%	80%	90%

【０１０７】
【表１５】

表 B3，発生後作用

化合物番号	用量 [g a.i./ha]	作物植物の被害 ORYSP	有害植物に対する作用		
			CYPSE	MOOVA	SAGPY
3.9	90	0%	95%	95%	90%
3.65	50	0%	99%	99%	80%

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		
A01N 41/10	*(2006.01)*	A01N	37/18	Z
A01N 43/36	*(2006.01)*	A01N	41/10	A
A01N 43/38	*(2006.01)*	A01N	43/36	B
A01N 43/40	*(2006.01)*	A01N	43/38	
A01N 43/42	*(2006.01)*	A01N	43/40	１０１Ｐ
A01N 43/84	*(2006.01)*	A01N	43/42	１０１
C07C 235/06	*(2006.01)*	A01N	43/42	１０２
C07D 209/08	*(2006.01)*	A01N	43/84	１０１
C07D 209/44	*(2006.01)*	C07C	235/06	
C07D 215/08	*(2006.01)*	C07D	209/08	
C07D 217/06	*(2006.01)*	C07D	209/44	
C07D 295/18	*(2006.01)*	C07D	215/08	
		C07D	217/06	
		C07D	295/18	Z

(72)発明者　アンドレーアス・ファン・アルムジック
ドイツ連邦共和国６１１８４カルベン．アム・ブロイル４ｂ
(72)発明者　ロータール・ヴィルムス
ドイツ連邦共和国６５７１９ホーフハイム．ケーニヒシュタイナーシュトラーセ５０
(72)発明者　トーマス・アウラー
ドイツ連邦共和国６５８１２バートゾーデン．ボナーシュトラーセ１５
(72)発明者　ヘルマン・ビーリンガー
ドイツ連邦共和国６５８１７エプシュタイン．アイヒェンヴェーク２６
(72)発明者　フーベルト・メネ
ドイツ連邦共和国６５７１９ホーフハイム・タウヌス．アム・アルテンバッハ８ａ

審査官　前田　憲彦

(56)参考文献　国際公開第０２／０１８３３１（WO，Ａ１）
国際公開第００／０２１９２４（WO，Ａ１）
特開２００１－１２２８４８（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０２１２７４（ＪＰ，Ａ）
特表平１０－５０６４０１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C 317/00
A01N 25/00
A01N 37/00
A01N 41/00
A01N 43/00
C07C 235/00
C07D 209/00
C07D 215/00
C07D 217/00
C07D 295/00
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)