

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 8 月 3 日 (03.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/080311 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 231/14 (2006.01) A61P 33/00 (2006.01)
C07D 231/20 (2006.01) C07D 231/16 (2006.01)
A61K 31/415 (2006.01) A01N 43/56 (2006.01)

3 番 1 号 石原産業株式会社 中央研究所内 Shiga (JP).
濱本 卓 (HAMAMOTO, Taku) [JP/JP]; 〒5250025 滋賀
県草津市西渋川二丁目 3 番 1 号 石原産業株式会社
中央研究所内 Shiga (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/301057

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒
1010042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本
鋼業ビル Tokyo (JP).

(22) 国際出願日:

2006 年 1 月 24 日 (24.01.2006)

(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 2005-017358 2005 年 1 月 25 日 (25.01.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 石原
産業株式会社 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.)
[JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目
3 番 1 5 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小柳 徹 (KOY-
ANAGI, Toru) [JP/JP]; 〒5250025 滋賀県草津市西渋川
二丁目 3 番 1 号 石原産業株式会社 中央研究所内 Shiga
(JP). 米田 哲夫 (YOKEDA, Tetsuo) [JP/JP]; 〒5250025
滋賀県草津市西渋川二丁目 3 番 1 号 石原産業株式
会社 中央研究所内 Shiga (JP). 樋口 浩司 (HIGUCHI,
Koji) [JP/JP]; 〒5250025 滋賀県草津市西渋川二丁目
3 番 1 号 石原産業株式会社 中央研究所内 Shiga (JP).
桐山 和久 (KIRIYAMA, Kazuhisa) [JP/JP]; 〒5250025
滋賀県草津市西渋川二丁目 3 番 1 号 石原産業株式
会社 中央研究所内 Shiga (JP). 田口 陽平 (TAGUCHI,
Yohei) [JP/JP]; 〒5250025 滋賀県草津市西渋川二丁目

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

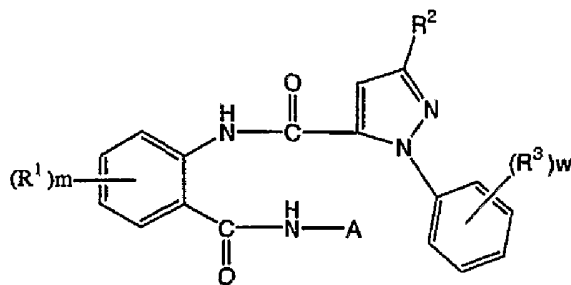
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ANTHRANILAMIDE COMPOUND, METHOD FOR PRODUCING SAME AND PEST CONTROL AGENT CON-
TAINING SAME

(54) 発明の名称: アントラニルアミド系化合物、それらの製造方法及びそれらを含む有害生物防除剤



(I)

of halogens, alkyls and haloalkyls; m represents a number of 0-4; and w represents a number of 0-5.)

(57) Abstract: Disclosed is a novel pest control agent. Specifically disclosed is an anthranilamide compound represented by the formula (I) below or a salt thereof. (I) (In the formula, R¹ represents a halogen, an alkyl or the like; R² represents a hydrogen atom, a halogen, an alkyl or the like; R³ represents a halogen, an alkyl or the like; A represents an alkyl substituted by Y; Y represents a C₃₋₄ cycloalkyl which may be substituted by at least one substituent selected from the group consisting

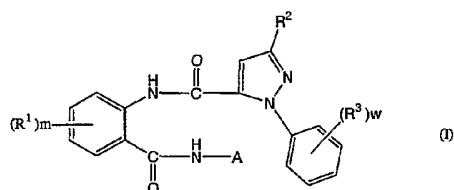
/ 続葉有 /



(57) 要約:

新規な有害生物防除剤を提供する。

本発明は、式 (I) :



式中、 R^1 はハロゲン、アルキル等、 R^2 は水素原子、ハロゲン、アルキル等、 R^3 はハロゲン、アルキル等であり、 A は Y で置換されたアルキルであり、 Y はハロゲン、アルキル及びハロアルキルよりなる群から選ばれる少なくとも1つの置換基で置換されてもよい C_{3-4} シクロアルキルであり、 m は0~4であり、 w は0~5である)で表されるアントラニルアミド系化合物又はその塩。

明 細 書

アントラニルアミド系化合物、それらの製造方法及びそれらを含む有害生物防除剤

技術分野

[0001] WO01/70671には、一定の化学構造を有するアントラニルアミド系化合物が開示されている。しかしながら、後記式(I)中のAに相当する置換基としてC₃₋₄シクロアルキルで置換されたアルキルを有する化合物はどこにも記載されていない。

WO04/67528には、ピラゾール環の1位にピリジルが置換している化合物が開示されている。一方、後記式(I)のピラゾール環の1位にはフェニルが置換しており、両者の化学構造は異なる。

[0002] 特許文献1:国際公開公報 WO01/70671

特許文献2:国際公開公報 WO04/67528

発明の開示

発明が解決しようとする課題

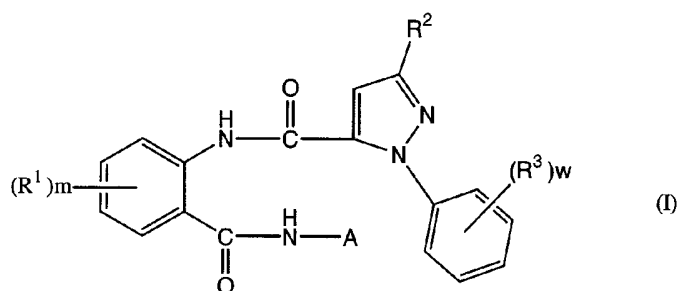
[0003] 長年にわたり、多数の有害生物防除剤が使用されているが、効力が不十分、有害生物が抵抗性を獲得しその使用が制限される等、種々の課題を有するものが少なくない。従って、かかる欠点の少ない新規な有害生物防除剤、例えば、農園芸分野で問題となる各種有害生物や、動物に寄生する有害生物を防除できる有害生物防除剤の開発が望まれている。

課題を解決するための手段

[0004] 本発明者らは、より優れた有害生物防除剤を見出すべくアントラニルアミド系化合物につき種々検討した。その結果、新規なアントラニルアミド系化合物が、低薬量で有害生物に対して極めて高い防除効果を有することを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、式(I):

[0005] [化1]



[0006] (式中、 R^1 はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、ハロアルケニル、アルキニル、ハロアルキニル、トリアルキルシリルエチニル、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、ホルミル、アルキルカルボニル、ハロアルキルカルボニル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、ハロアルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、置換されてもよいフェノキシ、置換されてもよいピリジルオキシ、置換されてもよいフェノキシカルボニル又は置換されてもよいピリジルオキシカルボニルであり、 R^2 は水素原子、ハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、 R^3 はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、AはYで置換されたアルキルであり、Yはハロゲン、アルキル及びハロアルキルよりなる群から選ばれる少なくとも1つの置換基で置換されてもよいC₃₋₄シクロアルキルであり、mは0～4であり、wは0～5である)で表されるアントラニルアミド系化合物又はその塩、それらの製造方法並びにそれらを含む有害生物防除剤などを提供する。

[0007] 上記本発明の化合物の望ましい態様を例示すると、以下のとおりである。

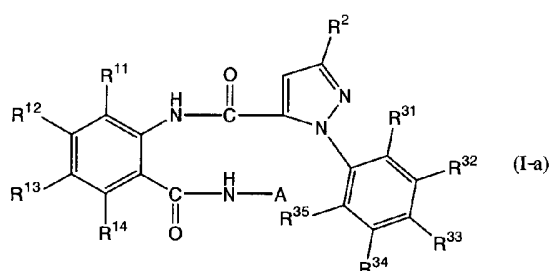
(1) 前記式(I)において、 R^1 はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルキニル、トリアルキルシリルエチニル、ヒドロキシ、ホルミル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、シアノ又はニトロであり、 R^2 は水素原子、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルコキシ又はアルキルスルホニルオキシであり、 R^3 はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ又はニトロであり、AはYで置換され

たアルキルであり、Yはハロゲン、アルキル及びハロアルキルよりなる群から選ばれる少なくとも1つの置換基で置換されてもよいC₃₋₄シクロアルキルであり、mは0～4であり、wは0～5である化合物又はその塩。

(2) R¹はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルキニル、ホルミル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、シアノ又はニトロであり、R²は水素原子、ハロゲン、ハロアルキル又はハロアルコキシであり、R³はハロゲン、アルキル、ハロアルキル又はニトロである前記(1)に記載の化合物又はその塩。

(3) 前記式(I)が式(I-a)：

[0008] [化2]



[0009] であり、R¹¹は水素原子、ハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、ハロアルケニル、アルキニル、ハロアルキニル、ヒドロキシ、アルコキシ、シアノ、ニトロ又はアミノであり、R¹²及びR¹⁴は水素原子であり、R¹³は水素原子、ハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルキニル、トリアルキルシリルエチニル、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、ホルミル、アルキルカルボニル、ハロアルキルカルボニル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、ハロアルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、置換されてもよいフェノキシ、置換されてもよいピリジルオキシ、置換されてもよいフェノキシカルボニル又は置換されてもよいピリジルオキシカルボニルであり、R²は水素原子、ハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、R³¹は水素原子、ハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、シアノ、ニトロ

、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、 R^{32} 及び R^{34} は水素原子であり、 R^{33} は水素原子又はハロゲンであり、 R^{35} は水素原子、ハロゲン又はアルキルであり、AはYで置換されたアルキルであり、Yはハロゲン、アルキル及びハロアルキルよりなる群から選ばれる少なくとも1つの置換基で置換されてもよい C_{3-4} シクロアルキルである化合物又はその塩。

(4) R^{11} は水素原子、ハロゲン、アルキル、ヒドロキシ、ニトロ又はアミノであり、 R^{12} 及び R^{14} は水素原子であり、 R^{13} は水素原子、ハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルキニル、トリアルキルシリルエチニル、ヒドロキシ、ホルミル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、シアノ又はニトロであり、 R^2 は水素原子、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルコキシ又はアルキルスルホニルオキシであり、 R^{31} は水素原子、ハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ又はニトロであり、 R^{32} 及び R^{34} は水素原子であり、 R^{33} は水素原子又はハロゲンであり、 R^{35} は水素原子、ハロゲン又はアルキルであり、Aは C_{3-4} シクロアルキルで置換されたアルキルである前記(3)に記載の化合物又はその塩。

(5) R^{11} はハロゲン又はアルキルであり、 R^{12} 及び R^{14} は水素原子であり、 R^{13} は水素原子、ハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルキニル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、シアノ又はニトロであり、 R^2 は水素原子、ハロゲン又はハロアルキルであり、 R^{31} は水素原子、ハロゲン、アルキル、ハロアルキル又はニトロであり、 R^{32} 及び R^{34} は水素原子であり、 R^{33} は水素原子又はハロゲンであり、 R^{35} は水素原子、ハロゲン又はアルキルである前記(3)に記載の化合物又はその塩。

(6)Aはシクロプロピルで置換されたアルキルである前記(3)に記載の化合物又はその塩。

発明の効果

[0010] 前記式(I)の新規アントラニルアミド系化合物を有効成分とする有害生物防除剤は、低薬量で有害生物に対して極めて高い防除効果を有する。

発明を実施するための最良の形態

[0011] R^1 中の置換されてもよいフェノキシ、置換されてもよいピリジルオキシ、置換されても

よいフェノキシカルボニル又は置換されてもよいピリジリオキシカルボニルの置換基としては、例えばハロゲン、アルキル、ハロアルキル、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルキルスルフェニル、ハロアルキルスルフェニル、アルキルスルフィニル、ハロアルキルスルフィニル、アルキルスルホニル、ハロアルキルスルホニル、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノなどが挙げられる。これら置換基の置換数は、1又は2以上であってよく、2以上の場合、各置換基は同一でも相異なってもよい。また、各置換基の置換位置はいずれの位置でもよい。

A中の置換基Yの置換数は、1又は2以上であってよく、2以上の場合、各置換基Yは同一でも相異なってもよい。また、置換基Yの置換位置はいずれの位置でもよい。A中の置換基Yの置換数は、望ましくは1である。

Y中のC₃₋₄ シクロアルキルの置換基であるハロゲン、アルキル又はハロアルキルの置換数は、1又は2以上であってよく、2以上の場合、各置換基は同一でも相異なってもよい。また、各置換基の置換位置はいずれの位置でもよい。Y中のC₃₋₄ シクロアルキルは、望ましくは無置換であるか、或は前述の置換基を有する場合、その置換数は1～5が望ましい。

R¹、R²、R³又はY中のハロゲン又は置換基としてのハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素の各原子が挙げられる。置換基としてのハロゲンの数は1又は2以上であってよく、2以上の場合、各ハロゲンは同一でも相異なってもよい。また、ハロゲンの置換位置はいずれの位置でもよい。

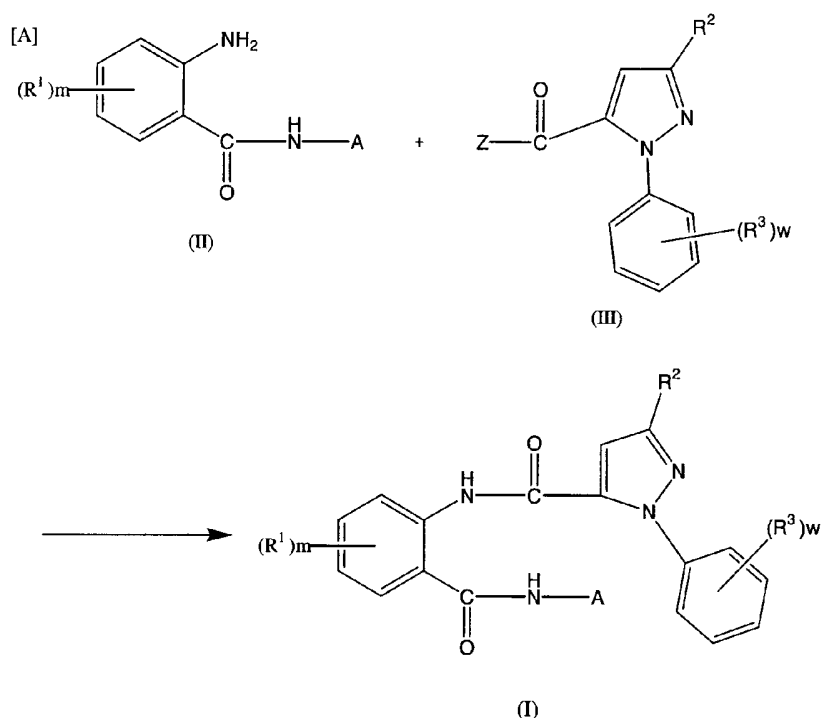
[0012] R¹、R²、R³、A又はY中のアルキル又はアルキル部分は、直鎖又は分枝状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ターシャリーブチル、ペンチル、ヘキシルのようなC₁₋₆のものなどが挙げられる。

R¹中のアルケニル又はアルケニル部分は、直鎖又は分枝状のいずれでもよく、その具体例としては、ビニル、1-プロペニル、アリル、イソプロペニル、1-ブテニル、1,3-ブタジエニル、1-ヘキセニルのようなC₂₋₆のものなどが挙げられる。

R¹中のアルキニル又はアルキニル部分は、直鎖又は分枝状のいずれでもよく、その具体例としては、エチニル、2-ブチニル、2-ペンチニル、3-ヘキシニルのようなC₂₋₆のものなどが挙げられる。

Y中のC₃₋₄ シクロアルキル又はシクロアルキル部分の具体例としては、シクロプロピル又はシクロブチルが挙げられ、中でもシクロプロピルが望ましい。

- [0013] 前記式(I)のアントラニルアミド系化合物の塩としては、農業上許容されるものであればあらゆるものが含まれるが、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩のようなアルカリ金属塩;マグネシウム塩、カルシウム塩のようなアルカリ土類金属塩;ジメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩のようなアンモニウム塩;塩酸塩、過塩素酸塩、硫酸塩、硝酸塩のような無機酸塩;酢酸塩、メタンスルホン酸塩のような有機酸塩などが挙げられる。
- [0014] 前記式(I)のアントラニルアミド系化合物には、光学異性体、幾何異性体のような異性体が存在する場合があるが、本発明には各異性体及び異性体混合物の双方が含まれる。尚、本発明には、当該技術分野における技術常識の範囲内において、前記したもの以外の各種異性体も含まれる。また、異性体の種類によっては、前記式(I)とは異なる化学構造となる場合があるが、当業者であればそれらが異性体の関係にあることが十分認識できる為、本発明の範囲内であることは明らかである。
- [0015] 前記式(I)のアントラニルアミド系化合物又はその塩(以下、本発明化合物と略す)は、以下の反応[A]～[O]と、通常の塩の製造方法に従って製造することができる。
- [0016] [化3]



[0017] R^1 、 R^2 、 R^3 、A、m及びwは前述の通りであり、Zは塩素原子、 $-OH$ 又は C_{1-4} アルコキシである。

反応[A]は、Zが塩素原子である場合、通常塩基の存在下で行うことができる。

塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩；水素化ナトリウム、水素化カリウムのようなアルカリ金属水素化物；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリスプロピルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2,6-ジメチルピリジン、4-ピロリジノピリジン、N-メチルモルホリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N-エチル-N-メチルアニリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンのような第三級アミン類；及び、ノルマルブチルリチウム、ターシャリーブタノールブチルリチウムのようなアルキルリチウム類などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

塩基は、式(II)の化合物に対して1～5倍モル、望ましくは1～2.5倍モル使用することができる。

[0018] 反応[A]は、Zが塩素原子である場合、所望により溶媒の存在下で行うことができる

。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロエチレンのようなハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類；アセトニトリル、プロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンのような極性非プロトン性溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルのようなエステル類；及び、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

[0019] 反応[A]は、Zが塩素原子である場合、通常 $-20\sim+60^{\circ}\text{C}$ 、望ましくは $0\sim30^{\circ}\text{C}$ で行うことができ、その反応時間は、通常1～24時間程度、望ましくは2～12時間程度とすることができる。

[0020] 反応[A]は、Zが $-\text{OH}$ である場合、通常、脱水縮合剤及び溶媒の存在下で行うことができる。

脱水縮合剤としては、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、1,3-ジイソプロピルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩のようなカルボジイミド類が挙げられる。その他に、1,1'-カルボニルビス-1H-イミダゾール、リン酸ジクロリドフェニルエステル、ジエチルホスホロシアニダート、1,3,5-トリアザ-2,4,6-トリホスホリン-2,2,4,4,6,6-ヘキサクロリド、シアヌリックスクロリド、クロロギ酸イソブチル、クロロスルホンイルイソシアネート、トリフルオロ酢酸無水物などが挙げられる。

[0021] 溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロエチレンのようなハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；アセトニトリ

ル、プロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンのような極性非プロトン性溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルのようなエステル類；アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；及び、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

[0022] 反応[A]は、Zが-OHである場合、通常-20～+60℃、望ましくは0～30℃で行うことができ、その反応時間は、通常0.5～24時間程度、望ましくは1～12時間程度とすることができる。

[0023] 反応[A]は、ZがC₁₋₄アルコキシである場合、通常、塩基及び溶媒の存在下で行うことができる。

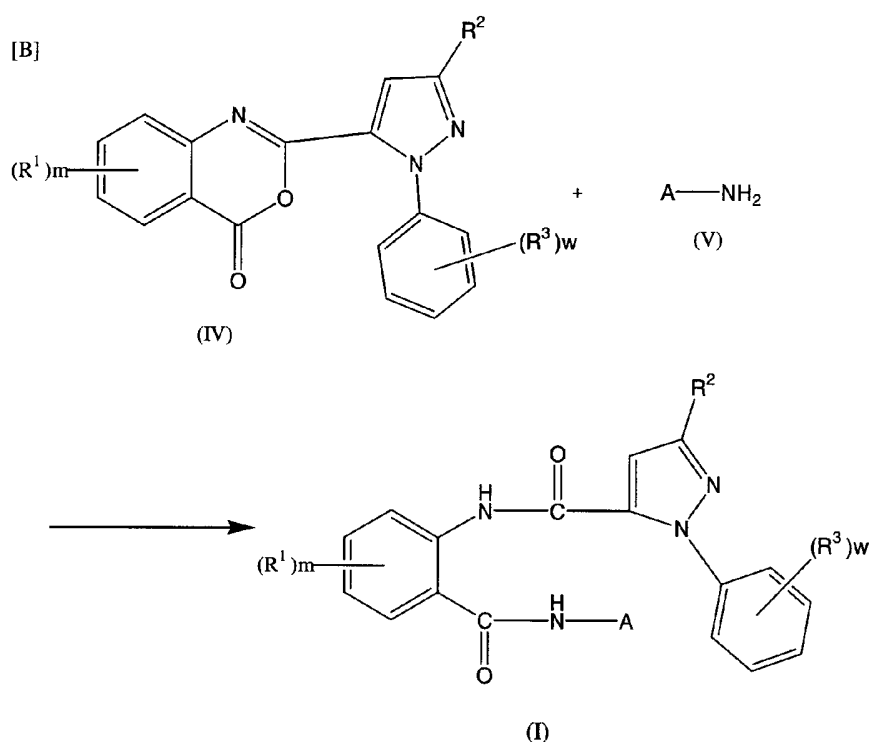
塩基としては、水素化ナトリウム、水素化カリウムのようなアルカリ金属水素化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム第3級ブトキシドのようなアルカリ金属アルコキシド；及び、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリスプロピルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2,6-ジメチルピリジン、4-ピロリジノピリジン、N-メチルモルホリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N-エチル-N-メチルアニリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンのような第三級アミン類などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。塩基は、式(II)の化合物に対して1～5倍モル、望ましくは1～2.5倍モル使用することができる。

[0024] 溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロエチレンのようなハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類；アセトニトリル、プロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメ

チルホスホリクトリアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンのような極性非プロトン性溶媒；及び、メタノール、エタノール、プロパノール、ノルマルブタノール、ターシャリーブタノールのようなアルコール類などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

[0025] 反応[A]は、ZがC₁₋₄アルコキシである場合、通常0～120℃、望ましくは5～80℃で行うことができ、その反応時間は、通常0.5～24時間程度、望ましくは1～12時間程度とすることができる。

[0026] [化4]



[0027] R¹、R²、R³、A、m及びwは前述の通りである。

反応[B]は、通常、溶媒の存在下で行うことができる。

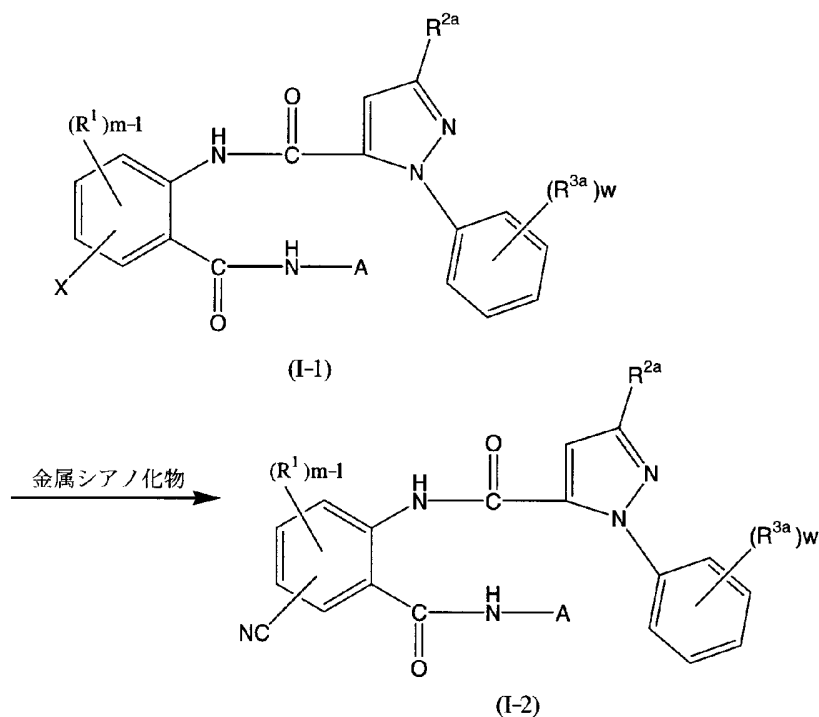
溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロエチレンのようなハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；ペンタン、

ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類；及び、アセトニトリル、プロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンのような極性非プロトン性溶媒などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

反応[B]は、通常0～120℃、望ましくは20～80℃で行うことができ、その反応時間は、通常0.1～24時間程度、望ましくは0.5～12時間程度とすることができる。

[0028] [化5]

[C]



[0029] R^1 、A、m及びwは前述の通りであり、 R^{2a} は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、 R^{3a} はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、Xは臭素原子又はヨウ素原子である。

反応[C]中の金属シアノ化物としては、例えば、シアン化銅、シアン化亜鉛、シアン

化カリウムなどから1種又は2種以上を適宜選択することができる。金属シアノ化物は、式(I-1)の化合物に対して1～30倍モル、望ましくは1～15倍モル使用することができる。

反応[C]は、通常溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；及び、アセトニトリル、プロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンのような極性非プロトン性溶媒などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

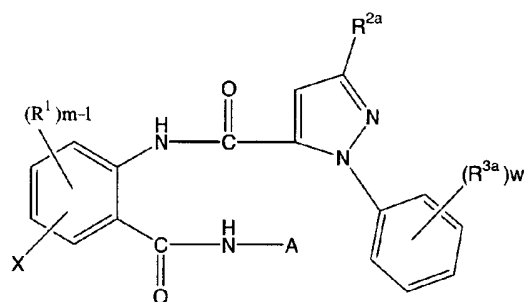
[0030] 反応[C]は、所望によりパラジウム触媒の存在下で行うことができる。パラジウム触媒としては、例えば、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム、ビストリフェニルホスフィンパラジウムジクロライドなどから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

反応[C]は、所望により金属ヨウ化物の存在下で行うことができる。金属ヨウ化物としては、例えば、ヨウ化銅、ヨウ化亜鉛、ヨウ化カリウムなどから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

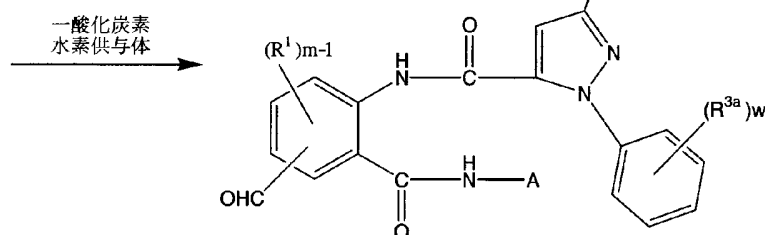
反応[C]は、通常0～150℃、望ましくは10～100℃で行うことができ、その反応時間は、通常0.1～24時間程度、望ましくは0.5～12時間程度とすることができる。

[0031] [化6]

[D]



(I-1)



(I-3)

[0032] R^1 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、A、m、w及びXは前述の通りである。

反応[D]中の一酸化炭素は、式(I-1)の化合物に対して1～200倍モル、望ましくは1～50倍モル使用することができる。

反応[D]中の水素供与体としては、例えば、トリブチルスズヒドリド、ポリ(メチルヒドロシロキサン)、トリオクチルシリルヒドリドなどから1種又は2種以上を適宜選択することができる。水素供与体は、式(I-1)の化合物に対して1～2倍モル、望ましくは1～1.5倍モル使用することができる。

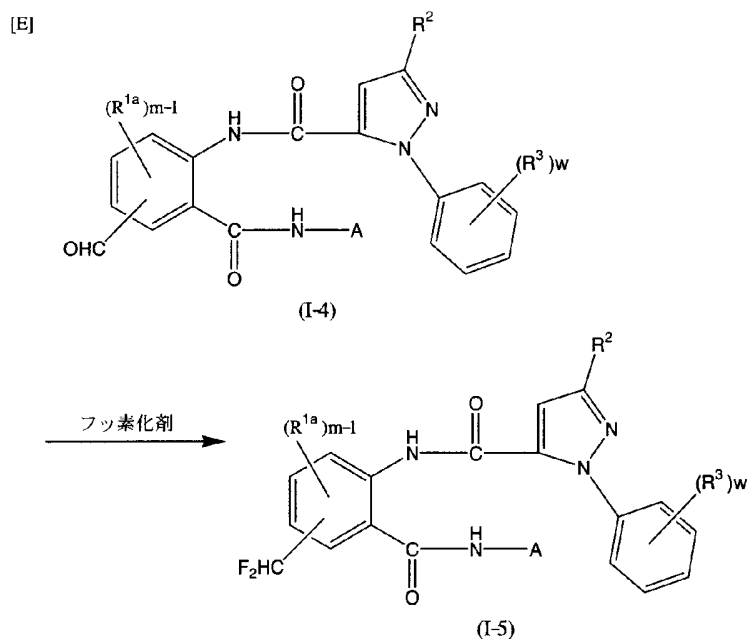
反応[D]は、通常パラジウム触媒の存在下で行うことができる。パラジウム触媒としては、例えば、前記反応[C]で挙げたものなどから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

[0033] 反応[D]は、通常溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類；ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；及び、アセトニトリル、プロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリ

アミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンのような極性非プロトン性溶媒などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

反応[D]は、通常0～150℃、望ましくは10～100℃で行うことができ、その反応時間は、通常0.5～24時間程度、望ましくは1～12時間程度とすることができる。

[0034] [化7]



[0035] R^2 、 R^3 、A、m及びwは前述の通りであり、 R^{1a} はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、ハロアルケニル、アルキニル、ハロアルキニル、トリアルキルシリルエチニル、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルキルカルボニル、ハロアルキルカルボニル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、ハロアルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、置換されてもよいフェノキシ、置換されてもよいピリジルオキシ、置換されてもよいフェノキシカルボニル又は置換されてもよいピリジルオキシカルボニルである。

反応[E]中のフッ素化剤としては、例えば、三フッ化ジエチルアミノ硫黄、[ビス(2-メトキシエチル)アミノ]硫黄トリフルオリド、フッ化キセノン、2,2-ジフルオロ-1,3-ジメチルイミダゾリジン、四フッ化硫黄などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。フッ素化剤は、式(I-4)の化合物に対して1～10倍モル、望ましくは1～4

倍モル使用することができる。

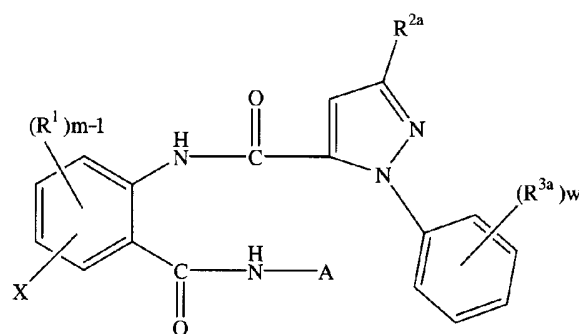
[0036] 反応[E]は、通常溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、フッ化トリクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロエチレンのようなハロゲン化炭化水素類；及び、ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、2-メトキシエチルエーテル、のようなエーテル類などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

反応[E]は、所望により不活性ガスの雰囲気下で行うことができる。不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴンのような各ガスが挙げられる。

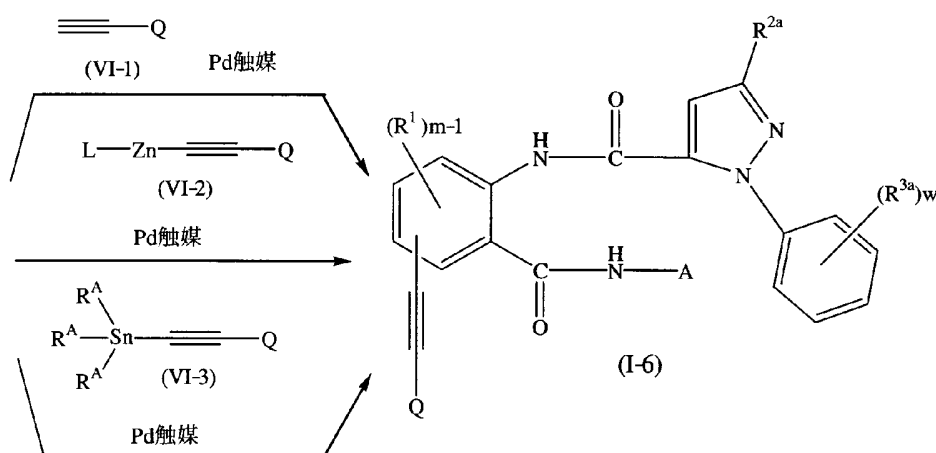
反応[E]は、通常 -78°C ～ 40°C 、望ましくは -40°C ～ 25°C で行うことができ、その反応時間は、通常2～24時間程度、望ましくは5～15時間程度とすることができる。

[0037] [化8]

[F]



(I-1)



[0038] R^1 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 A 、 m 、 w 及び X は前述の通りであり、 Q はアルキル又はトリアルキルシリル、 L は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子、 R^A はアルキルである。

反応[F]中、式(I-6)の化合物を製造する方法としては、上記フローに示したように、式(I-1)の化合物と式(VI-1)、式(VI-2)又は式(VI-3)のいずれかの化合物をパラジウム触媒及び塩基の存在下、反応させる方法が挙げられる。式(I-1)の化合物に対して、式(VI-1)の化合物、式(VI-2)の化合物又は式(VI-3)の化合物は、通常1.0～10当量望ましくは1.0～3.0当量の割合で使用される。

反応[F]では、場合によっては溶媒を使用できる。溶媒としては本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えば、ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロエチレンのようなハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；アセトニトリル、プロピオニトリル、 N,N -ジメチルホルム

アミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンのような極性非プロトン性溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルのようなエステル類；アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；ジメチルアミン、トリエチルアミンのようなアミン類；及び、水などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

- [0039] 反応[F]で使用する塩基としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基類；プロピルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピロリジン、ピペリジン等の有機アミン類が挙げられ、式(I-1)の化合物に対して、通常1.0～30当量、望ましくは1.0～15.0当量の割合で使用される。

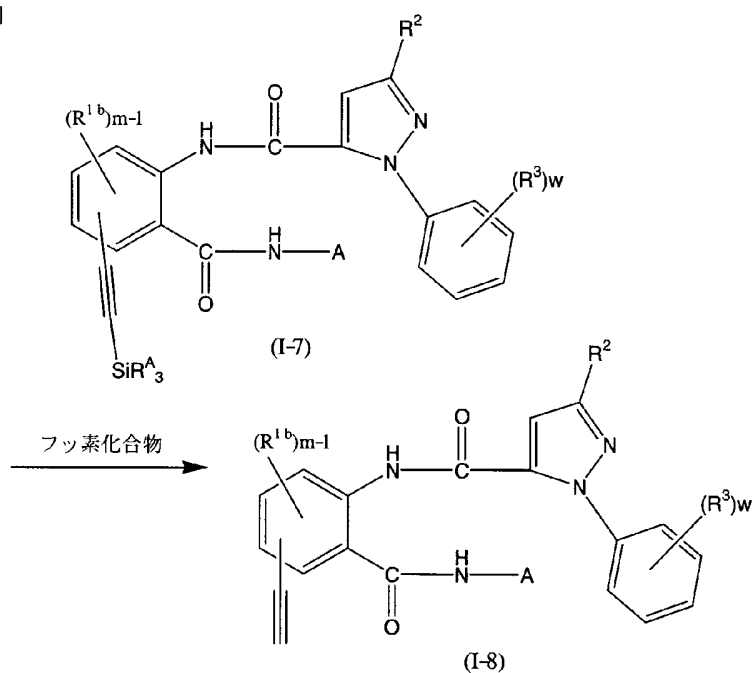
反応[F]で使用するパラジウム触媒としてはテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、酢酸パラジウム-トリフェニルホスフィン等が挙げられ、式(I-1)の化合物に対して0.001～0.1当量の割合で使用される。パラジウム触媒を用いる場合、トリフェニルホスフィンやトリ-(o-トリル)ホスフィン等の第三級ホスフィン類を共存させてもよく、式(I-1)の化合物に対して、0.001～0.1当量の割合で使用される。

- [0040] 反応[F]では触媒を使用してもよく、使用する触媒としてはヨウ化銅(I)などのハロゲン化銅、テトラブチルアンモニウムブロミドなどのアンモニウム塩類等が挙げられ、化合物(I-1)に対して0.001～0.3当量の割合で使用される。

反応[F]の反応温度は通常0℃～150℃、望ましくは10℃～100℃で行うことができ、通常0.1～72時間程度、望ましくは0.3～24時間程度とすることができる。

- [0041] [化9]

[G]



[0042] R^2 、 R^3 、 R^A 、 A 、 m 及び w は前述の通りであり、 R^{1b} はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、ハロアルケニル、アルキニル、ハロアルキニル、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、ホルミル、アルキルカルボニル、ハロアルキルカルボニル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、ハロアルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、置換されてもよいフェノキシ、置換されてもよいピリジルオキシ、置換されてもよいフェノキシカルボニル又は置換されてもよいピリジルオキシカルボニルである。

[0043] 反応[G]中のフッ素化合物としては、例えば、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化銀などの無機フッ化物やフッ化テトラブチルアンモニウムなどから1種又は2種以上を適宜選択することができる。フッ素化合物は、式(I-7)の化合物に対して1～30倍モル、望ましくは1～15倍モル使用することができる。無機フッ化物を用いる場合、18-クラウン-6-エーテルなどのクラウンエーテルをとともに用いてもよい。

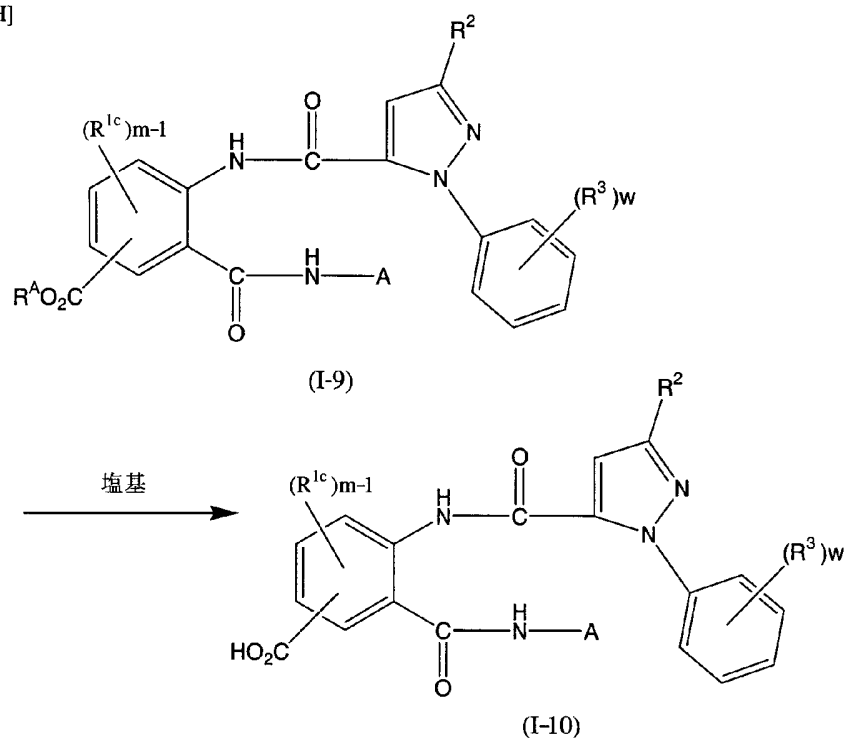
[0044] 反応[G]は、通常溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ジエチルエーテル、ブチルエチルエ

ーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロエチレンのようなハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；及び、アセトニトリル、プロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンのような極性非プロトン性溶媒などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

[0045] 反応[G]は、通常 $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、望ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ で行うことができ、その反応時間は、通常0.1～24時間程度、望ましくは0.2～12時間程度とすることができる。

[0046] [化10]

[H]



[0047] R^2 、 R^3 、A、 R^A 、m及びwは前述の通りであり、 R^{1c} はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、ハロアルケニル、アルキニル、ハロアルキニル、トリアルキルシリルエチニル、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、ホルミル、アルキルカルボニル、ハロアルキルカルボニル、カルボキシル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルア

ミノ、置換されてもよいフェノキシ、置換されてもよいピリジルオキシ、置換されてもよいフェノキシカルボニル又は置換されてもよいピリジルオキシカルボニルである。

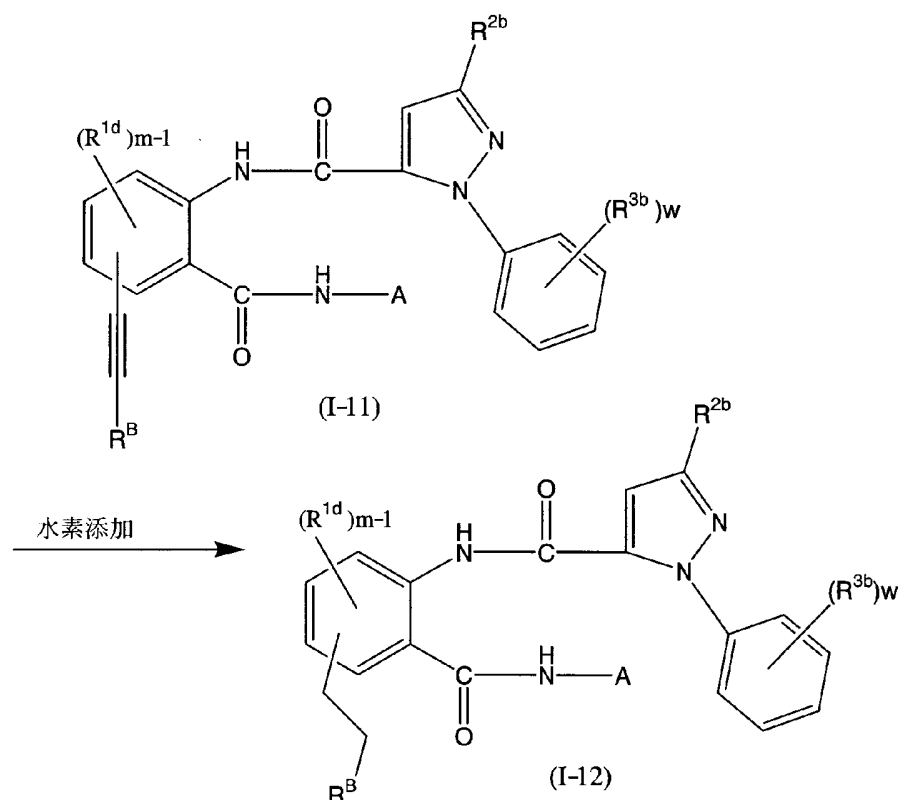
[0048] 反応[H]中の塩基としてはカリウムトリメチルシラノレート、リチウムチオメキシド、ナトリウムフェニルセレニドなどが挙げられ、式(I-9)の化合物に対して1～30倍モル、望ましくは1～5倍モル使用することができる。

反応[H]は、通常溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロエチレンのようなハロゲン化炭化水素類；及び、アセトニトリル、プロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンのような極性非プロトン性溶媒などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

[0049] 反応[H]は、通常0～150℃、望ましくは10～100℃で行うことができ、その反応時間は、通常0.1～72時間程度、望ましくは0.5～48時間程度とすることができる。

[0050] [化11]

[II]



[0051] A、m及びwは前述の通りであり、 R^{1d} はフッ素原子、塩素原子、アルキル、ハロアルキル、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、ホルミル、アルキルカルボニル、ハロアルキルカルボニル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、ハロアルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、置換されてもよいフェノキシ、置換されてもよいピリジルオキシ、置換されてもよいフェノキシカルボニル又は置換されてもよいピリジルオキシカルボニルであり、 R^{2b} は水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、 R^{3b} はフッ素原子、塩素原子、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、 R^B は水素原子又はアルキルである。

[0052] 反応[I]は触媒の存在下、式(I-11)の化合物と水素ガスを反応させて行う。使用できる触媒として例えば、パラジウム炭素、酸化白金、ラネーニッケルなどが挙げられ、

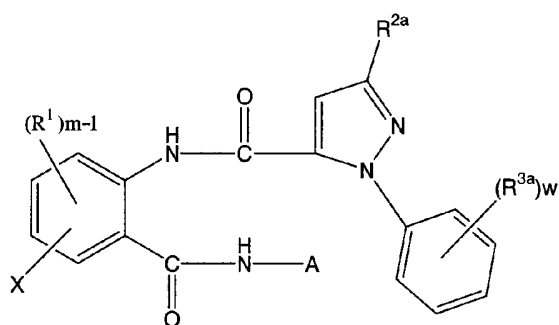
適宜選択することができる。触媒の使用量は、式(I-11)の化合物に対して0.001～1.0倍重量、望ましくは0.01～0.3倍重量使用することができる。

反応[I]は、通常溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロエチレンのようなハロゲン化炭化水素類；メタノール、エタノール、プロパノール、ノルマルブタノール、ターシャリーブタノールのようなアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；アセトニトリル、プロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンのような極性非プロトン性溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルのようなエステル類；アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；酢酸；及び、水などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

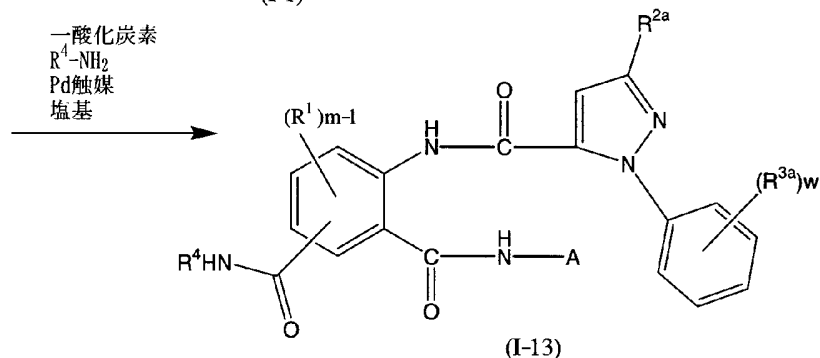
反応[I]は、通常0～150℃、望ましくは10～100℃で行うことができ、その反応時間は、通常0.1～72時間程度、望ましくは0.5～48時間程度とすることができる。

[0053] [化12]

[J]



(I-1)



(I-13)

[0054] R^1 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、A、m、w及びXは前述の通りであり、 R^4 は水素原子又はアルキルである。

反応[J]中の一酸化炭素は、式(I-1)の化合物に対して1～200倍モル、望ましくは1～50倍モル使用することができる。

反応[J]中の R^4-NH_2 としては、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミンなどを使用することができる。 R^4-NH_2 は、化合物に対して1～50倍モル、望ましくは1～10倍モル使用することができる。

反応[J]は、通常パラジウム触媒の存在下で行うことができる。パラジウム触媒としては、例えば、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム、ビストリフェニルホスフィンパラジウムジクロライド、酢酸パラジウム、酢酸パラジウムートリフェニルホスフィン、酢酸パラジウムー1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、塩化パラジウム、塩化パラジウムートリターシャリーブチルホスフィン等が挙げられ、1種又は2種以上を適宜選択することができる。式(I-1)の化合物に対して0.001～0.1当量の割合で使用される。パラジウム触媒を用いる場合、トリフェニルホスフィンやトリ-(*o*-トリル)ホスフィン等の第三級ホスフィン類を共存させてもよく、式(I-1)の化合物に対して、0.001～0.1当量の割合で使用される。

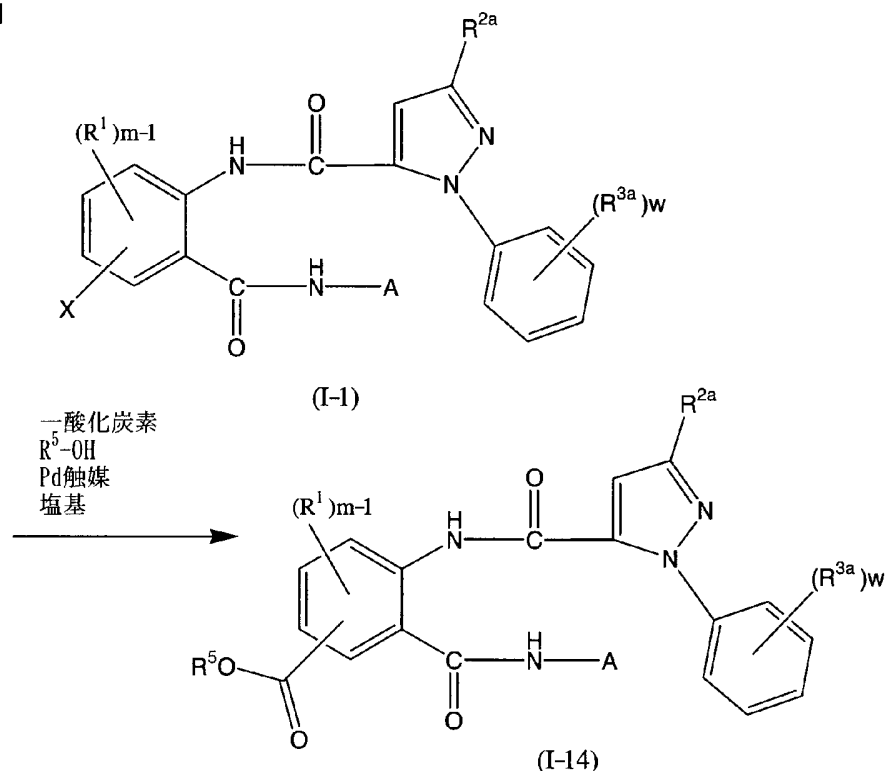
反応[J]で使用する塩基としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基類;トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルアミン等の有機アミン類が挙げられる。式(I-1)の化合物に対して、通常1.0～30当量、望ましくは1.0～15当量の割合で使用される。

[0055] 反応[J]は、通常溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類;ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類;ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類;及び、アセトニトリル、プロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンのような極性非プロトン性溶媒などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

反応[J]は、通常0～150℃、望ましくは10～100℃で行うことができ、その反応時間は、通常0.1～24時間程度、望ましくは0.5～12時間程度とすることができる。

[0056] [化13]

[K]



[0057] R^1 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 A 、 m 、 w 及び X は前述の通りであり、 R^5 はアルキルである。

反応[K]中の一酸化炭素は、式(I-1)の化合物に対して1～200倍モル、望ましくは1～50倍モル使用することができる。

反応[K]中の R^5-OH としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどを使用することができる。 R^5-OH は、化合物に対して1～50倍モル、望ましくは1～10倍モル使用することができる。

反応[K]は、通常パラジウム触媒の存在下で行うことができる。パラジウム触媒としては、例えば、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム、ビストリフェニルホスフィンパラジウムジクロライド、酢酸パラジウム、酢酸パラジウムートリフェニルホスフィン、酢酸パラジウムー1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、塩化パラジウム、塩化パラジウムートリターシャリーブチルホスフィン等が挙げられ、1種又は2種以上を適宜選択す

ることができる。式(I-1)の化合物に対して0.001～0.1当量の割合で使用される。パラジウム触媒を用いる場合、トリフェニルホスフィンやトリ-(*o*-トリル)ホスフィン等の第三級ホスフィン類を共存させてもよく、式(I-1)の化合物に対して、0.001～0.1当量の割合で使用される。

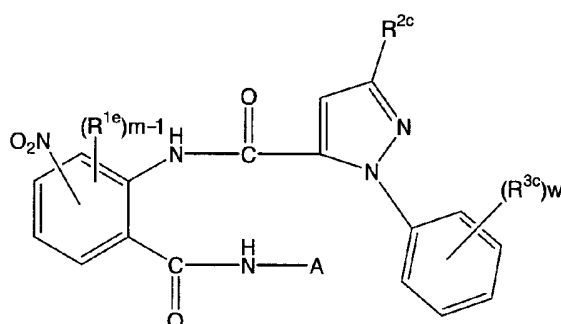
反応[K]で使用する塩基としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基類;トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルアミン等の有機アミン類が挙げられる。式(I-1)の化合物に対して、通常1.0～30当量、望ましくは1.0～15当量の割合で使用される。

[0058] 反応[K]は、通常溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類;ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類;ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類;及び、アセトニトリル、プロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンのような極性非プロトン性溶媒などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

反応[K]は、通常0～150℃、望ましくは10～100℃で行うことができ、その反応時間は、通常0.1～24時間程度、望ましくは0.5～12時間程度とすることができる。

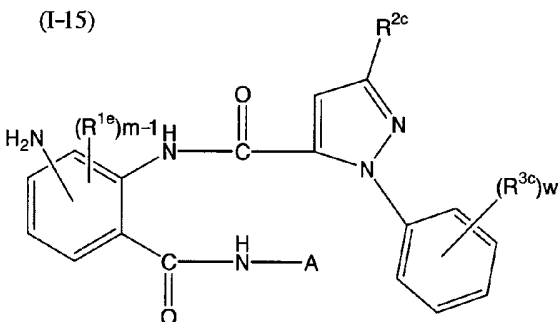
[0059] [化14]

[L]



(I-15)

還元反応



(I-16)

[0060] A、m及びwは前述の通りであり、 R^{1e} はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、ハロアルケニル、アルキニル、ハロアルキニル、トリアルキルシリルエチニル、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、ホルミル、アルキルカルボニル、ハロアルキルカルボニル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、ハロアルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、シアノ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、置換されてもよいフェノキシ、置換されてもよいピリジルオキシ、置換されてもよいフェノキシカルボニル又は置換されてもよいピリジルオキシカルボニルであり、 R^{2c} は水素原子、ハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、シアノ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、 R^{3c} はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、シアノ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノである。

[0061] 反応[L]は、通常、溶媒の存在下、式(I-15)の化合物を、常圧～数気圧の水素雰囲気下、金属触媒により接触水素化するか、酸性溶媒中で金属触媒を作用させることで還元することができる。前記金属触媒としては、例えば、パラジウム炭素、酸化白

金、ラネーニッケル、鉄、塩化第二スズなどから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

[L]反応中の水素は、式(I-15)の化合物に対して1～200倍モル、望ましくは1～50倍モル使用することができる。

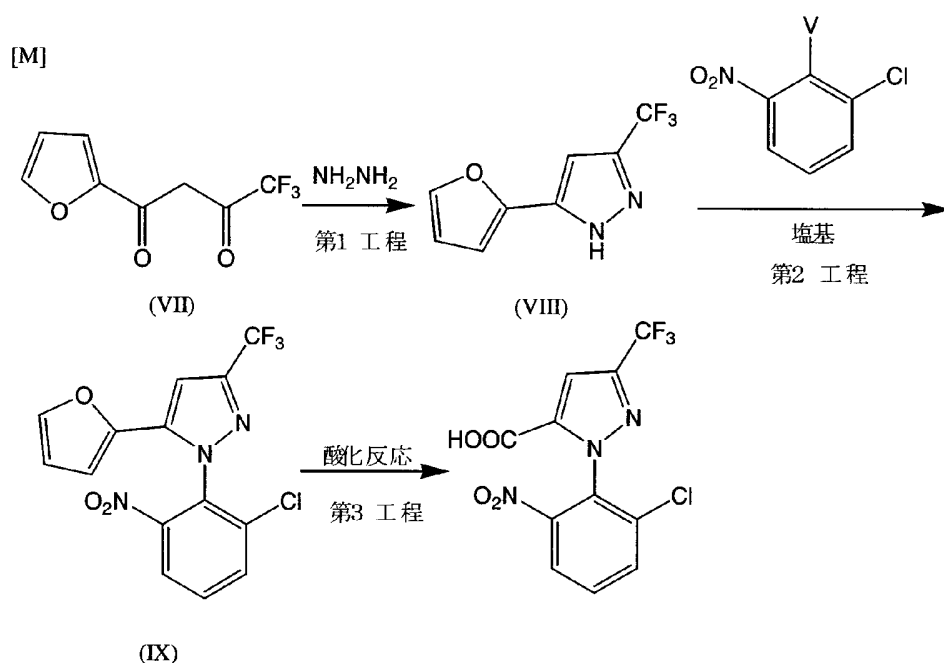
溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば水；酢酸；酢酸エチル；メタノール、エタノール、プロパノール、ノルマルブタノール、ターシャリーブタノールのようなアルコール類；ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；及び、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

反応[L]は、通常－10～100℃、望ましくは0～80℃で行うことができ、その反応時間は、通常0.5～24時間程度、望ましくは2～12時間程度とすることができる。

[0062] 前記反応[A]の式(II)又は式(III)の化合物は、それぞれ公知化合物であるか、或は公知資料に準じて製造することができる。例えば、式(II)の化合物は、Synthesis、1980年、505頁に記載された方法又はそれに準じて製造することができ、式(III)の化合物は、US-5082949、WO03/24222中のスキーム9～22に記載された方法又はそれに準じて製造することができる。

[0063] 前記式(III)の化合物には新規化合物が含まれる。当該化合物は、例えば以下の反応[M]に従って製造することができる。

[0064] [化15]



[0065] 前記式中、Vはハロゲンである。

式(VIII)の化合物は、溶媒の存在下、式(VII)の化合物に当モル程度のヒドラジンを作用させて合成することができる。

溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば水；酢酸；メタノール、エタノール、プロパノール、ノルマルブタノール、ターシャリーブタノールのようなアルコール類；ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；及び、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

反応[M]の第1工程は、通常、塩基の存在下で行う。塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、水素化ナトリウム、ナトリウムアルコキシド、ナトリウムチオアルコキシドなどから1種又は2種以上を適宜選択することができる。使用量は式(VII)の化合物に対して0.8～4倍モル、望ましくは1～2倍モル使用することができる。

[0066] 反応[M]の第1工程は、通常0～140℃、望ましくは20～100℃で行うことができ、

その反応時間は、通常0.5～24時間程度、望ましくは2～12時間程度とすることができる。

- [0067] 反応[M]の第2工程は、通常溶媒の存在下、式(VIII)の化合物に塩基を作用させて行うことができる。前記塩基としては、例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水素化ナトリウム、ナトリウムアルコキシド、ナトリウムチオアルコキシドなどから1種又は2種以上を適宜選択することができる。通常塩基は、式(VIII)の化合物に対して0.8～4倍モル、望ましくは1～2倍モル使用することができる。

溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；及び、アセトニトリル、プロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンのような極性非プロトン性溶媒などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

- [0068] 反応[M]の第2工程は、通常0～150℃、望ましくは50～110℃で行うことができ、その反応時間は、通常0.5～24時間程度、望ましくは1～12時間程度とすることができる。

- [0069] 反応[M]の第3工程は、通常、溶媒の存在下、式(IX)の化合物を、酸化剤を用いて酸化することにより行うことができる。前記酸化剤としては、例えば、過マンガン酸カリウム、亜塩素酸ナトリウムなどから適宜選択することができる。酸化剤は、式(IX)の化合物に対して1～20倍モル、望ましくは2～10倍モル使用することができる。酸化剤として亜塩素酸ナトリウムを使用する場合、リン酸二水素ナトリウムを式(IX)の化合物に対して1～20倍モル、望ましくは2～10倍モル使用する。

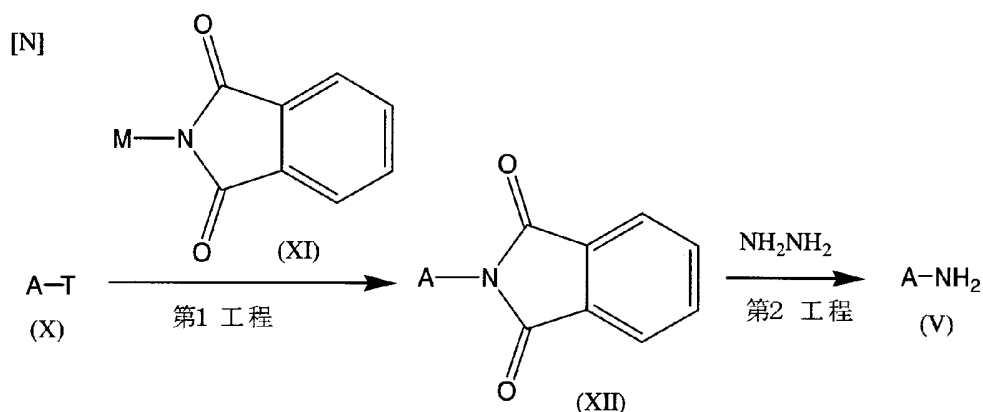
溶媒としては、水、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトンなどから1種又は2種以上を適宜選択し使用できる。反応[M]の第3工程は、通常-10～100℃、望ましくは0～80℃で行うことができ、その反応時間は、通常0.5～24時間程度、望ましくは2～20時間程度とすることができる。

- [0070] 前記反応[B]の式(IV)の化合物は、公知化合物であるか、或は公知資料に準じて製造することができる。例えば、式(IV)の化合物は、Org. Prep. Proceed. Int., 199

3年、25巻、585頁に記載された方法、WO03/24222中のスキーム8～10に記載された方法又はそれらに準じて製造することができる。

[0071] 前記反応[B]の式(V)の化合物には新規化合物が含まれる。当該化合物はGabriele法にて製造可能であるが、例えば以下の反応[N]に従って製造することができる。

[0072] [化16]



[0073] Aは前述の通りであり、Tはハロゲン、 $-\text{OSO}_2\text{G}$ (Gはスルホン酸エステル残基) 又は $-\text{OH}$ であり、Tがハロゲン又は $-\text{OSO}_2\text{G}$ のとき、Mはナトリウム又はカリウムであり、Tが $-\text{OH}$ のとき、Mは水素原子である。前記スルホン酸エステル残基としては、例えばメチル、エチルのような C_{1-6} のアルキル、 C_{1-6} のアルキルで置換されてもよいフェニルなどが挙げられる。

[0074] 反応[N]の第1工程は、Tがハロゲン又は $-\text{OSO}_2\text{G}$ であり、且つMがナトリウム又はカリウムである場合、通常溶媒の存在下で行うことができる。

溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；アセトニトリル、プロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンのような極性非プロトン性溶媒；及び、メタノール、エタノール、プロパノール、ノルマルブタノール、ターシャリーブタノールのようなアルコール類などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

[0075] 反応[N]の第1工程は、Tがハロゲン又は $-\text{OSO}_2\text{G}$ であり、且つMがナトリウム又はカリウムである場合、通常 $0\sim 150^\circ\text{C}$ 、望ましくは $30\sim 110^\circ\text{C}$ で行うことができ、その反応時間は、通常 $0.5\sim 24$ 時間程度、望ましくは $1\sim 12$ 時間程度とすることができる。

[0076] 反応[N]の第1工程は、Tが $-\text{OH}$ であり、且つMが水素原子である場合、通常、光延(Mitsunobu)法に従って行うことができるが、例えば、溶媒の存在下、ジアルキルアゾジカルボキシレート及びトリフェニルホスフィンを用いて行うことができる。前記ジアルキルアゾジカルボキシレートとトリフェニルホスフィンは、通常、式(X)の化合物に対し、それぞれ等モル程度用いることができる。前記ジアルキルアゾジカルボキシレートとしては、例えばジエチルアゾジカルボキシレート、ジイソプロピルアゾジカルボキシレートなどが挙げられる。

[0077] 溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロエチレンのようなハロゲン化炭化水素類；及び、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

反応[N]の第1工程は、Tが $-\text{OH}$ であり、且つMが水素原子である場合、通常 $0\sim 80^\circ\text{C}$ 、望ましくは $20\sim 60^\circ\text{C}$ で行うことができ、その反応時間は、通常 $0.5\sim 24$ 時間程度、望ましくは $1\sim 16$ 時間程度とすることができる。

[0078] 反応[N]の第2工程は、通常、溶媒の存在下、式(XII)の化合物を、ヒドラジンを用いて分解することにより行うことができる。前記ヒドラジンは、通常、式(XII)の化合物に対し、等モル程度用いることができる。

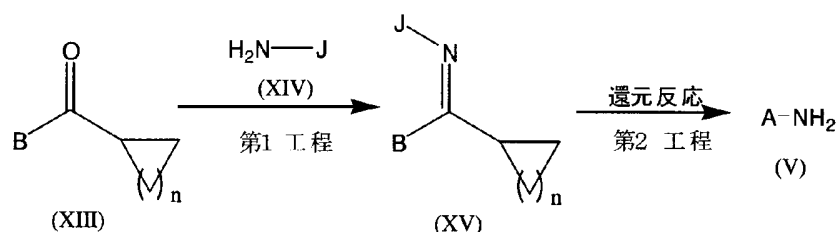
溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、プロパノール、ノルマルブタノール、ターシャリーブタノールのようなアルコール類などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

反応[N]の第2工程は、通常0～140℃、望ましくは30～100℃で行うことができ、その反応時間は、通常0.5～24時間程度、望ましくは2～12時間程度とすることができる。

[0079] 前記式(V)の化合物は以下の反応[O]に従っても製造することができる。

[0080] [化17]

[O]



[0081] Bは水素原子又はアルキルであり、Jは-OH又は-OG¹(G¹はエーテル残基)であり、nは1又は2であり、前記G¹としては、例えばメチル、エチルのようなC₁₋₆のアルキル、C₁₋₆のアルキルで置換されてもよいフェニルなどが挙げられる。

[0082] 反応[O]の第1工程は、通常溶媒の存在下で行うことができる。

溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロエチレンのようなハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；アセトニトリル、プロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンのような極性非プロトン性溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、ノルマルブタノール、ターシャリーブタノールのようなアルコール類；及び、水などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

反応[O]の第1工程は、通常0～150℃、望ましくは30～110℃で行うことができ、その反応時間は、通常0.5～24時間程度、望ましくは1～12時間程度とすることができる。

[0083] 反応[O]の第2工程は、通常、溶媒の存在下、式(XV)の化合物を、還元剤を用い

て還元することにより行うことができる。前記還元剤としては、例えば、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素ナトリウムなどから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

この場合の溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば、ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

[0084] また、反応〔O〕の第2工程は、通常、溶媒の存在下、式(XV)の化合物を、常圧～数気圧の水素雰囲気下で、金属触媒と接触水素化により還元することができる。前記金属触媒としては、例えば、パラジウム炭素、酸化白金、ラネーニッケルなどから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

この場合の溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればいずれのものでもよく、例えば水；酢酸；酢酸エチル；メタノール、エタノール、プロパノール、ノルマルブタノール、ターシャリーブタノールのようなアルコール類；ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンのようなエーテル類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロエチレンのようなハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；及び、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類などから1種又は2種以上を適宜選択することができる。

[0085] 反応〔O〕の第2工程は、通常－10～100℃、望ましくは0～80℃で行うことができ、その反応時間は、通常0.5～24時間程度、望ましくは2～12時間程度とすることができる。

前記式(V)の化合物は製造工程で反応液に酸を加えることによって、塩として取り出すこともできる。

[0086] 本発明化合物を含有する有害生物防除剤の望ましい態様について以下に記述する。

本発明化合物を含有する有害生物防除剤は、例えば農園芸分野で問題となる各

種有害生物の防除剤、即ち農園芸用有害生物防除剤や、動物に寄生する有害生物の防除剤、即ち動物寄生生物防除剤として特に有用である。

[0087] 農園芸用有害生物防除剤としては、例えば、殺虫、殺ダニ、殺線虫、殺土壌害虫剤として有用であるが、具体的には、ナミハダニ、ニセナミハダニ、カンザワハダニ、ミカンハダニ、リンゴハダニ、チャノホコリダニ、ミカンサビダニ、ネダニなどのような植物寄生性ダニ類；コナガ、ヨトウムシ、ハスモンヨトウ、コドリング、ボールワーム、タバコバッドワーム、マイマイガ、コブノメイガ、チャノコカクモンハマキ、リンゴコカクモンハマキ、モモシンクイガ、ナシヒメシンクイ、タマナヤガ、カブラヤガ、コロラドハムシ、ウリハムシ、ボールウィービル、アブラムシ類、ウンカ類、ヨコバイ類、カイガラムシ類、カメムシ類、コナジラミ類、アザミウマ類、バッタ類、ハナバエ類、コガネムシ類、アリ類、ハモグリバエ類などのような農業害虫類；ネコブセンチュウ類、シストセンチュウ類、ネグサレセンチュウ類、イネシガラレセンチュウ、イチゴメセンチュウ、マツノザイセンチュウなどのような植物寄生性線虫類；ナメクジ、マイマイなどのような腹足類；ダンゴムシ、ワラジムシのような等脚類などのような土壌害虫類；イエダニ、イエバエ、アカイエカ、ゴキブリ類などのような衛生害虫類；バクガ、アズキゾウムシ、コクヌストモドキ、ゴミムシダマシ類などのような貯穀害虫類；イガ、ヒメカツオブシムシ、シロアリ類などのような衣類、家屋害虫類；ケナガコナダニ、コナヒョウダニ、ミナミツメダニなどのような屋内塵性ダニ類の防除に有効である。なかでも、本発明化合物を含有する農園芸用有害生物防除剤は、植物寄生性ダニ類、農業害虫類、植物寄生性線虫類などの防除に特に有効である。また、本発明化合物を含有する農園芸用有害生物防除剤は、有機リン剤、カーバメート剤、合成ピレスロイド剤などの薬剤に対する各種抵抗性害虫の防除にも有効である。さらに本発明化合物は、優れた浸透移行性を有していることから、本発明化合物を含有する農園芸用有害生物防除剤を土壌に処理することによって土壌有害昆虫類、ダニ類、線虫類、腹脚類、等脚類の防除と同時に茎葉部の害虫類をも防除することができる。

[0088] 本発明化合物を含有する有害生物防除剤の別の望ましい態様としては、前記した植物寄生性ダニ類、農業害虫類、植物寄生性線虫類、腹足類、土壌害虫類などを総合的に防除する農園芸用有害生物防除剤が挙げられる。

[0089] 本発明化合物を含有する農園芸用有害生物防除剤は、通常該化合物と各種農業上の補助剤とを混合して粉剤、粒剤、顆粒水和剤、水和剤、水性懸濁剤、油性懸濁剤、水溶剤、乳剤、液剤、ペースト剤、エアゾール剤、微量散布剤などの種々の形態に製剤して使用されるが、本発明の目的に適合するかぎり、通常の当該分野で用いられているあらゆる製剤形態にすることができる。製剤に使用する補助剤としては、珪藻土、消石灰、炭酸カルシウム、タルク、ホワイカーボン、カオリン、ベントナイト、カオリナイト及びセリサイトの混合物、クレー、炭酸ナトリウム、重曹、芒硝、ゼオライト、澱粉などの固型担体；水、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、ジオキサン、アセトン、イソホロン、メチルイソブチルケトン、クロロベンゼン、シクロヘキサン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、アルコールなどの溶剤；脂肪酸塩、安息香酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリカルボン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキル硫酸塩、アルキルアリール硫酸塩、アルキルジグリコールエーテル硫酸塩、アルコール硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アリールスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、アルキルアリールリン酸塩、スチリルアリールリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩のような陰イオン系の界面活性剤や展着剤；ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸ポリグリセライド、脂肪酸アルコールポリグリコールエーテル、アセチレングリコール、アセチレンアルコール、オキシアルキレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンスチリルアリールエーテル、ポリオキシエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシプロピレン脂肪酸エ

テルのような非イオン系の界面活性剤や展着剤;及び、オリーブ油、カポック油、ひまし油、シュロ油、椿油、ヤシ油、ごま油、トウモロコシ油、米ぬか油、落花生油、綿実油、大豆油、菜種油、亜麻仁油、きり油、液状パラフィンなどの植物油や鉱物油などが挙げられる。これら補助剤の各成分は、本発明の目的から逸脱しないかぎり、1種又は2種以上を適宜選択して使用することができる。また、前記した補助剤以外にも当該分野で知られたものの中から適宜選んで使用することもできる。例えば、増量剤、増粘剤、沈降防止剤、凍結防止剤、分散安定剤、薬害軽減剤、防黴剤など通常使用される各種補助剤である。本発明化合物と各種補助剤との配合割合は0.001:99.999~95:5、望ましくは0.005:99.995~90:10である。これら製剤の実際の使用に際しては、そのまま使用するか、または水等の希釈剤で所定濃度に希釈し、必要に応じて各種展着剤(界面活性剤、植物油、鉱物油など)を添加して使用することができる。

[0090] 本発明化合物を含有する農園芸用有害生物防除剤の施用は、気象条件、製剤形態、施用時期、施用場所、病虫害の種類や発生状況などの相違により一概に規定できないが、一般に0.05~800000ppm、望ましくは0.5~500000ppmの有効成分濃度で行ない、その単位面積あたりの施用量は、1ヘクタール当り本発明化合物が0.05~50000g、望ましくは1~30000gである。また、本発明化合物を含有する有害生物防除剤の別の望ましい態様である農園芸用の有害生物防除剤の施用は、前記有害生物防除剤の施用に準じて行われる。本発明には、このような施用方法による有害生物の防除方法、特に植物寄生性ダニ類、農業害虫類、植物寄生性線虫類の防除方法も含まれる。

[0091] 本発明化合物を含有する農園芸用有害生物防除剤の種々の製剤、またはその希釈物の施用は、通常一般に行なわれている施用方法すなわち、散布(例えば散布、噴霧、ミスティング、アトマイジング、散粒、水面施用等)、土壌施用(混入、灌注等)、表面施用(塗布、粉衣、被覆等)、浸漬毒餌等により行うことができる。また、家畜に対して前記有効成分を飼料に混合して与え、その排泄物での有害虫、特に有害昆虫の発生及び生育を阻害することも可能である。またいわゆる超高濃度少量散布法(ultra low volume)により施用することもできる。この方法においては、活性成分を100%含有することが可能である。

- [0092] また、本発明化合物を含有する農園芸用有害生物防除剤は、他の農薬、肥料、薬害軽減剤などと混用或は併用することができ、この場合に一層優れた効果、作用性を示すことがある。他の農薬としては、除草剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺土壌害虫剤、殺菌剤、抗ウィルス剤、誘引剤、抗生物質、植物ホルモン、植物成長調整剤などが挙げられる。特に、本発明化合物と他の農薬の有効成分化合物の1種又は2種以上とを混用或は併用した混合有害生物防除組成物は、適用範囲、薬剤処理の時期、防除活性等を好ましい方向へ改良することが可能である。尚、本発明化合物と他の農薬の有効成分化合物は各々別々に製剤したものを散布時に混合して使用しても、両者を一緒に製剤して使用してもよい。本発明には、このような混合有害生物防除組成物も含まれる。
- [0093] 本発明化合物と他の農薬の有効成分化合物との混合比は、気象条件、製剤形態、施用時期、施用場所、病虫害の種類や発生状況などの相違により一概に規定できないが、一般に1:300~300:1、望ましくは1:100~100:1である。また、施用適量は1ヘクタール当りの総有効成分化合物量として0.1~50000g、望ましくは1~30000gである。本発明には、このような混合有害生物防除組成物の施用方法による有害生物の防除方法も含まれる。
- [0094] 上記他の農薬中の、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤或いは殺土壌害虫剤、すなわち害虫防除剤の有効成分化合物(一般名;一部申請中を含む)としては、例えばプロフェノホス(Profenofos)、ジクロロボス(Dichlorvos)、フェナミホス(Fenamiphos)、フェントロチオン(Fenitrothion)、EPN、ダイアジノン(Diazinon)、クロルピリホスメチル(Chlorpyrifos-methyl)、アセフェート(Acephate)、プロチオホス(Prothiofos)、ホスチアゼート(Fosthiazate)、ホスホカルブ(Phosphocarb)、カズサホス(Cadusafos)、ジスルホトン(Dislfoton)、クロルピリホス(Chlorpyrifos)、デメトン-S-メチル(Demeton-S-methyl)、ジメトエート(Dimethoate)、メタミドホス(Methamidophos)、パラチオン(Parathion)のような有機リン酸エステル系化合物;カルバリル(Carbaryl)、プロポキスル(Propoxur)、アルジカルブ(Aldicarb)、カルボフラン(Carbofuran)、チオジカルブ(Thiodicarb)、メソミル(Methomyl)、オキサミル(Oxamyl)、エチオフェンカルブ(Ethiofencarb)、ピリミカルブ(Pirimicarb)、フェノブカルブ(Fenobucarb)、カルボスルファン(Carbosulfan)、ベンフラカルブ(Benfur

acarb)のようなカーバメート系化合物;カルタップ(Cartap)、チオシクラム(Thiocyclam)、ベンスルタップ(Bensultap)のようなネライストキシシン誘導体;

ジコホル(Dicofol)、テトラジホン(Tetradifon)、エンドスルフアン(Endosulfan)のような有機塩素系化合物;酸化フェンブタスズ(Fenbutatin Oxide)のような有機金属系化合物;フェンバレレート(Fenvalerate)、ペルメトリン(Permethrin)、シペルメトリン(Cypermethrin)、デルタメトリン(Deltamethrin)、シハロトリン(Cyhalothrin)、テフルトリン(Tefluthrin)、エトフェンプロックス(Ethofenprox)、フェンプロパトリン(Fenpropathrin)、ビフェントリン(Bifenthrin)のようなピレスロイド系化合物;ジフルベンズロン(Diflubenzuron)、クロルフルアズロン(Chlorfluazuron)、テフルベンズロン(Teflubenzuron)、フルフェノクスロン(Flufenoxuron)、ルフエヌロン(Lufenuron)、ノバルロン(Novaluron)、ビストリフルロン(Bistrifluron)、ノビフルムロン(Noviflumuron)のようなベンゾイルウレア系化合物;メトプレレン(Methoprene)、ピリプロキシフェン(Pyriproxyfen)、フェノキシカルブ(Fenoxycarb)のような幼若ホルモン様化合物;ピリダベン(Pyridaben)のようなピリダジノン系化合物;フェンピロキシメート(Fenpyroximate)、フィプロニル(Fipronil)、テブフェンピラド(Tebufenpyrad)、エチピロール(Ethiprole)、トルフェンピラド(Tolfenpyrad)、アセトプロール(Acetoprole)、ピラフルプロール(Pyrafluprole)、ピリプロール(Pyriprole)のようなピラゾール系化合物;イミダクロプリド(Imidacloprid)、ニテンピラム(Nitenpyram)、アセタミプリド(Acetamiprid)、チアクロプリド(Thiacloprid)、チアメトキサム(Thiamethoxam)、クロチアニジン(Clothianidin)、ジノテフラン(Dinotefuran)などのネオニコチノイド;テブフェノジド(Tebufenozide)、メトキシフェノジド(Methoxyfenozide)、クロマフェノジド(Chromafenozide)、ハロフェノジド(Halofenozide)などのヒドラジン系化合物;ジニトロ系化合物;有機硫黄化合物;尿素系化合物;トリアジン系化合物;ヒドラゾン系化合物が挙げられる。また、その他の化合物としては、フロニカミド(Flonicamid)、ブプロフェジン(Buprofezin)、ヘキシチアゾクス(Hexythiazox)、アミトラズ(Amitraz)、クロルジメホルム(Chlordimeform)、シラフルオフエン(Silafluofen)、トリアザメイト(Triazamate)、ピメトロジン(Pymetrozin)、ピリミジフェン(Pyrimidifen)、クロルフェナピル(Chlorfenapyr)、インドキサカルブ(Indoxacarb)、アセキノシル(Acequinocyl)、エトキサゾール(Etoxazole)、シロマジン(Cyromazine)、1,3-ジクロロプロペン(1,3-dichloropropene)、ジアフェンチウロン(Diafenthiur

on)、ベンクロチアズ(Benclothiaz)、フルフェンリム(Flufenimer)、ピリダリル(Pyridalyl)、スピロジクロフェン(Spirodiclofen)、ビフェナゼート(Bifenazate)、スピロメシフェン(Spiromesifen)、プロパルギット(Propargite)、クロフェンテジン(Clofentezine)、フルアクリピリム(Fluacrypyrim)、フルベンジアミド(Flubendiamide)、シフルメトフェン(Cyflumetofen)、メタフルミゾン(Metaflumizone)、アミドフルメット(Amidoflumet)のような化合物などが挙げられる。更に、BT剤、昆虫病原ウイルス剤、昆虫病原糸状菌剤、線虫病原糸状菌剤などのような微生物農薬;アベルメクチン(Avermectin)、エマメクチンベンゾエート(Emamectin-Benzoate)、ミルベメクチン(Milbemectin)、スピノサッド(Spinosad)、イベルメクチン(Ivermectin)、レピメクチン(Lepimectin)のような抗生物質;アザディラクチン(Azadirachtin)、ロテノン(Rotenone)のような天然物と、混用、併用することもできる。

- [0095] 上記他の農薬中の、殺菌剤の有効成分化合物(一般名;一部申請中を含む)としては、例えば、メパニピリム(Mepanipyrim)、ピリメサニル(Pyrimethanil)、シプロジニル(Cyprodinil)のようなピリミジナミン系化合物;トリアジメホン(Triadimefon)、ビテルタノール(Bitertanol)、トリフルミゾール(Triflumizole)、エタコナゾール(Etaconazole)、プロピコナゾール(Propiconazole)、ペンコナゾール(Penconazole)、フルシラゾール(Flusilazole)、マイクロブタニル(Myclobutanil)、シプロコナゾール(Cyproconazole)、ターブコナゾール(Terbuconazole)、ヘキサコナゾール(Hexaconazole)、ファーコナゾールシス(Furconazole-cis)、プロクロラズ(Prochloraz)、メトコナゾール(Metconazole)、エポキシコナゾール(Epoxiconazole)、テトラコナゾール(Tetraconazole)、オキシポコナゾール(Oxpoconazole)、シプコナゾール(Sipconazole)のようなアゾール系化合物;キノメチオネート(Quinomethionate)のようなキノキサリン系化合物;マンネブ(Maneb)、ジネブ(Zineb)、マンゼブ(Mancozeb)、ポリカーバメート(Polycarbamate)、プロピネブ(Propineb)のようなジチオカーバメート系化合物;フサライド(Fthalide)、クロロタロニル(Chlorothalonil)、キントゼン(Quintozene)のような有機塩素系化合物;ベノミル(Benomyl)、チオファネートメチル(Thiophanate-Methyl)、カーベンダジム(Carbendazim)、シアゾファミド(Cyazofamid)のようなイミダゾール系化合物;フルアジナム(Fluazinam)のようなピリジナミン系化合物;シモキサニル(Cymoxanil)のようなシアノアセトアミド系化合物;メタラキシル(Metala

xy)、オキサジキシル(Oxadixyl)、オフレース(Ofurace)、ベナラキシル(Benalaxyl)、フララキシル(Furalaxyl)、シプロフラム(Cyprofuram)のようなフェニルアミド系化合物;ジクロフルアニド(Dichlofluanid)のようなスルフェン酸系化合物;水酸化第二銅(Cupric hydroxide)、有機銅(Oxine Copper)のような銅系化合物;ヒドロキシイソキサゾール(Hydroxyisoxazole)のようなイソキサゾール系化合物;ホセチルアルミニウム(Fosetyl-Al)、トルクロホスメチル(Tolclofos-Methyl)、S-ベンジル O,O-ジイソプロピルホスホロチオエート、O-エチル S,S-ジフェニルホスホロジチオエート、アルミニウムエチルハイドロゲンホスホネートのような有機リン系化合物;キャプタン(Captan)、キャプタホル(Captafol)、フォルペット(Folpet)のようなN-ハロゲノチオアルキル系化合物;プロシミドン(Procymidone)、イプロジオン(Iprodione)、ビンクロゾリン(Vinclozolin)のようなジカルボキシイミド系化合物;フルトラニル(Flutolanil)、メプロニル(Mepronil)、ゾキサミド(Zoxamide)のようなベンズアニリド系化合物;トリホリン(Triforine)のようなピペラジン系化合物;ピリフェノックス(Pyriphenox)のようなピリジン系化合物;フェナリモル(Fenarimol)、フルトリアフォル(Flutriafol)のようなカルビノール系化合物;フェンプロピジン(Fenpropidine)のようなピペリジン系化合物;フェンプロピモルフ(Fenpropimorph)のようなモルフォリン系化合物;フェンチンヒドロキッド(Fentin Hydroxide)、フェンチンアセテート(Fentin Acetate)のような有機スズ系化合物;ペンシキュロン(Pencycuron)のような尿素系化合物;ジメトモルフ(Dimethomorph)のようなシンナミック酸系化合物;ジエトフェンカルブ(Diethofencarb)のようなフェニルカーバメート系化合物;フルジオキシニル(Fludioxonil)、フェンピクロニル(Fenpiclonil)のようなシアノピロール系化合物;アゾキシストロビン(Azoxystrobin)、クレソキシムメチル(Kresoxim-Methyl)、メミノフェン(Metominofen)、トリフロキシストロビン(Trifloxystrobin)、ピコキシストロビン(Picoxystrobin)、ピラクロストロビン(Pyraclostrobin)のようなストロビルリン系化合物;ファモキサドン(Famoxadone)のようなオキサゾリジノン系化合物;エタボキサム(Ethaboxam)のようなチアゾールカルボキサミド系化合物;シルチオフアム(Silthiopham)のようなシリルアミド系化合物;イプロバリカルブ(Iprovalicarb)のようなアミノアシッドアミドカーバメート系化合物;フェナミドン(Fenamidone)のようなイミダゾリジン系化合物;フェンヘキサミド(Fenhexamid)のようなヒドロキシアニリド系化合物;フルスルファミド(Flusulfamide)のようなベンゼ

ンスルホンアミド系化合物;アトラキノン系化合物;クロトン酸系化合物;抗生物質が挙げられる。また、その他の化合物として、イソプロチオラン(Isoprothiolane)、トリシクラゾール(Tricyclazole)、ピロキロン(Pyroquilon)、ジクロメジン(Diclomezine)、プロベナゾール(Probenazole)、キノキシフェン(Quinoxifen)、プロパモカルブ塩酸塩(Propamocarb Hydrochloride)、スピロキサミン(Spiroxamine)、クロロピクリン(Chloropicrin)、ダゾメット(Dazomet)、メタムナトリウム塩(Metam-sodium)なども挙げられる。

[0096] その他、本発明化合物と混用或いは併用することが可能な農薬としては、例えば、Farm Chemicals Handbook (2002年版)に記載されているような除草剤の有効成分化合物、特に土壌処理型のものなどがある。

[0097] 動物寄生生物防除剤としては、例えば、宿主動物の体表(背、腋下、下腹部、内股部など)に寄生する外部寄生生物や、宿主動物の体内(胃、腸管、肺、心臓、肝臓、血管、皮下、リンパ組織など)に寄生する内部寄生生物の防除に有効であるが、なかでも、外部寄生生物の防除に有効である。

外部寄生生物としては、例えば、動物寄生性のダニやノミなどが挙げられる。これらの種類は非常に多く、全てを列記することが困難であるので、その一例を挙げる。

[0098] 動物寄生性のダニとしては、例えばオウシマダニ(Boophilus microplus)、クリイロコイタマダニ(Rhipicephalus sanguineus)、フタトゲチマダニ(Haemaphysalis longicornis)、キチマダニ(Haemaphysalis flava)、ツリガネチマダニ(Haemaphysalis campanulata)、イスカチマダニ(Haemaphysalis concinna)、ヤマトチマダニ(Haemaphysalis japonica)、ヒゲナガチマダニ(Haemaphysalis kitaokai)、イヤスチマダニ(Haemaphysalis ias)、ヤマトマダニ(Ixodes ovatus)、タネガタマダニ(Ixodes nipponensis)、シュルツェマダニ(Ixodes persulcatus)、タカサゴキラマダニ(Amblyomma testudinarium)、オオトゲチマダニ(Haemaphysalis megaspinosa)、アミノカクマダニ(Dermacentor reticulatus)、タイワンカクマダニ(Dermacentor taiwanensis)のようなマダニ類;ワクモ(Dermanyssus gallinae);トリサシダニ(Ornithonyssus sylviarum)、ミナミトリサシダニ(Ornithonyssus bursa)のようなトリサシダニ類;ナンヨウツツガムシ(Eutrombicula wicmanni)、アカツツガムシ(Leptotrombidium akamushi)、フトゲツツガムシ(Leptotrombidium pallidum)、フジツツガムシ(Leptotrombidium fuji)、トサツツガムシ(Leptotrom

mbidium tosa)、ヨーロッパアキダニ(Neotrombicula autumnalis)、アメリカツツガムシ(Eutrombicula alfreddugesi)、ミヤガワタマツツガムシ(Helenicula miyagawai)のようなツツガムシ類;イヌツメダニ(Cheyletiella yasguri)、ウサギツメダニ(Cheyletiella parasitivorax)、ネコツメダニ(Cheyletiella blakei)のようなツメダニ類;ウサギキュウセンダニ(Psoroptes cuniculi)、ウシシヨクヒダニ(Chorioptes bovis)、イヌミヒゼンダニ(Otodectes cynotis)、ヒゼンダニ(Sarcoptes scabiei)、ネコシヨウセンコウヒゼンダニ(Notoedres cati)のようなヒゼンダニ類;イヌニキビダニ(Demodex canis)のようなニキビダニ類などが挙げられる。なかでも、本発明化合物を含有する動物寄生生物防除剤は、マダニ類などの防除に特に有効である。

[0099] ノミとしては、例えば、ノミ目(Siphonaptera)に属する外部寄生性無翅昆虫、より具体的には、ヒトノミ科(Pulicidae)、ナガノミ科(Ceratephyllus)などに属するノミ類が挙げられる。ヒトノミ科に属するノミ類としては、例えば、イヌノミ(Ctenocephalides canis)、ネコノミ(Ctenocephalides felis)、ヒトノミ(Pulex irritans)、ニワトリフトノミ(Echidnophaga gallinacea)、ケオプスネズミノミ(Xenopsylla cheopis)、メクラネズミノミ(Leptopsylla segnis)、ヨーロッパネズミノミ(Nosopsyllus fasciatus)、ヤマトネズミノミ(Monopsyllus anisus)などが挙げられる。なかでも、本発明化合物を含有する動物寄生生物防除剤は、ヒトノミ科に属するノミ類、特にイヌノミ、ネコノミなどの防除に有効である。

[0100] その他の外部寄生生物としては、例えば、ウシジラミ、ウマジラミ、ヒツジジラミ、ウシホソジラミ、アタマジラミのようなシラミ類;イヌハジラミのようなハジラミ類;ウシアブ、ウアイヌカカ、ツメトゲブユのような吸血性双翅目害虫などが挙げられる。また、内部寄生生物としては、例えば、肺虫、ベンチュウ、結節状ウオーム、胃内寄生虫、回虫、糸状虫類のような線虫類;マンソン裂頭条虫、広節裂頭条虫、瓜実条虫、多頭条虫、単包条虫、多包条虫のような条虫類;日本住血吸虫、肝蛭のような吸虫類;コクシジウム、マラリア原虫、腸内肉孢子虫、トキソプラズマ、クリプトスポリジウムのような原生動物などが挙げられる。

[0101] 宿主動物としては、種々の愛玩動物、家畜、家禽などが挙げられ、より具体的には、イヌ、ネコ、マウス、ラット、ハムスター、モルモット、リス、ウサギ、フェレット、鳥(例えば、ハト、オウム、九官鳥、文鳥、インコ、ジュウシマツ、カナリアなど)、ウシ、ウマ、ブ

タ、ヒツジ、アヒル、ニワトリなどが挙げられる。なかでも、本発明化合物を含有する動物寄生生物防除剤は、愛玩動物又は家畜に寄生する有害生物、特に外部寄生生物の防除に有効である。愛玩動物又は家畜の中ではイヌ、ネコ、ウシ又はウマに特に有効である。

[0102] 本発明化合物を動物寄生生物防除剤として使用する際、そのまま使用してもよく、また、適当な補助剤と共に粉剤、粒剤、錠剤、散剤、カプセル剤、液状剤、乳剤、水性懸濁剤、油性懸濁剤などの種々の形態に製剤して使用することもできる。尚、前記製剤形態以外にも、本発明の目的に適合するかぎり、通常の当該分野で用いられているあらゆる製剤形態にすることができる。製剤に使用する補助剤としては、前記した農園芸用有害生物防除剤の製剤用補助剤として例示した陰イオン系の界面活性剤や非イオン系の界面活性剤；セチルトリメチルアンモニウムブロミドのような陽イオン系の界面活性剤；水、アセトン、アセトニトリル、モノメチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ケロシン、トリアセチン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、液体ポリオキシエチレングリコール、ブチルジグリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールノルマルブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールノルマルブチルエーテルのような溶剤；ブチルヒドロキシアニソール、ブチルヒドロキシトルエン、アスコルビン酸、メタ亜硫酸水素ナトリウム、プロピル没食子酸塩、チオ硫酸ナトリウムのような酸化防止剤；ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとビニルピロリドンのコポリマーのような被膜形成剤；前記した農園芸用有害生物防除剤の製剤用補助剤として例示した植物油や鉱物油；乳糖、蔗糖、ブドウ糖、澱粉、麦粉、コーン粉、大豆油粕、脱脂米糠、炭酸カルシウム、その他市販の飼料原料のような担体などが挙げられる。これら補助剤の各成分は、本発明の目的から逸脱しないかぎり、1種又は2種以上を適宜選択して使用することができる。また、前記した補助剤以外にも当該分野で知られたものの中から適宜選択して使用することもでき、更には、前記した農園芸分野で使用される各種補助剤などから適宜

選択して使用することもできる。

[0103] 本発明化合物と各種補助剤との配合割合は、通常0.1:99.9～90:10程度である。これら製剤の実際の使用に際しては、そのまま使用するか、または水等の希釈剤で所定濃度に希釈し、必要に応じて各種展着剤(界面活性剤、植物油、鉱物油など)を添加して使用することができる。

[0104] 宿主動物への本発明化合物の投与は、経口又は非経口によって行われる。経口投与方法としては、例えば本発明化合物を含有する錠剤、液状剤、カプセル剤、ウエハース、ビスケット、ミンチ肉、その他の飼料等を投与する方法などが挙げられる。非経口投与方法としては、例えば本発明化合物を適当な製剤に調製した上で、静注投与、筋肉内投与、皮内投与、皮下投与等により体内に取り込ませる方法;スポットオン(spot-on)処理、ポワオン(pour-on)処理、スプレー処理等により体表面に投与する方法;宿主動物の皮下に本発明化合物を含有する樹脂片等を埋め込む方法などが挙げられる。

[0105] 宿主動物への本発明化合物の投与量は、投与方法、投与目的、疾病症状等によって異なるが、通常、宿主動物の体重1Kgに対して0.01mg～100g、望ましくは0.1mg～10gの割合で投与するのが適当である。

本発明には、前記したような投与方法又は投与量による有害生物の防除方法、特に外部寄生生物又は内部寄生生物の防除方法も含まれる。

また、本発明においては、前述のようにして動物寄生性の有害生物を防除することにより、それらに起因する宿主動物の各種疾患を予防又は治療できる場合がある。このように、本発明には、本発明化合物を有効成分として含有する寄生生物起因動物疾患の予防又は治療剤並びに、寄生生物起因動物疾患を予防又は治療する方法も含まれる。

[0106] 本発明化合物を動物寄生生物防除剤として使用する際、補助剤と共に各種ビタミン類、ミネラル類、アミノ酸類、栄養剤、酵素製剤、解熱剤、鎮静剤、消炎剤、殺菌剤、着色剤、芳香剤、保存剤等と混用又は併用することができる。また、必要に応じて他の各種動物薬や農薬、例えば駆虫剤、抗コクシジウム剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺ノミ剤、殺線虫剤、殺菌剤、抗菌剤などと混用又は併用ことができ、この場合に一

層優れた効果を示すこともある。本発明には、前記したような各種成分を混用又は併用した混合有害生物防除組成物が含まれ、また、それを使用した有害生物の防除方法、特に外部寄生生物又は内部寄生生物の防除方法も含まれる。

実施例

[0107] 次に本発明の実施例を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。まず本発明化合物の合成例を記載する。

合成例1

N-[4-クロロ-2-[(1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]-6-メチルフェニル]-1-(2-クロロフェニル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミド(後記化合物No.10)の合成

1-シクロプロピルエチルアミン塩酸塩0.24g及びテトラヒドロフラン5mlの混合液に、トリエチルアミン0.40gを徐々に滴下した後、室温で1時間攪拌した。そこへ、6-クロロ-2-[1-(2-クロロフェニル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-イル]-8-メチル-4H-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン0.30g及びテトラヒドロフラン5mlの混合液を徐々に滴下した。滴下終了後、混合液を還流下に1時間反応させた。反応終了後、反応液にシリカゲルを加え、溶媒を減圧下に留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=9/1~8/2)で精製して、融点226~228℃の目的物0.09gを得た。

[0108] 合成例2

1-(2-クロロフェニル)-N-[2-[(1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]-4-ホルミル-6-メチルフェニル]-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミド(後記化合物No.14)の合成

1-(2-クロロフェニル)-N-[2-[(1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]-4-ヨード-6-メチルフェニル]-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミド0.71g及びテトラヒドロフラン10mlの混合液に、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.06gを加え、フラスコ内を一酸化炭素雰囲気にした。そこへ、還流下でトリブチルスズヒドリド0.36g及びテトラヒドロフラン30mlの混合液を3.5時間かけて徐々に滴下しつつ反応させた。反応終了後、反応液をエーテル50mlで希

釈し、飽和フッ化カリウム水溶液50mlを加えて一晚攪拌した。有機層を分離後、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧下に留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=1/0~1/1)で精製して、融点169℃の目的物0.29gを得た。

[0109] 合成例3

N-[2-クロロ-6-[[[1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]-4-ヨードフェニル]-1-(2-クロロフェニル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミド(後記化合物No.19)の合成

1-シクロプロピルエチルアミン塩酸塩0.69g及びテトラヒドロフラン5mlの混合液に、氷冷下でトリエチルアミン1.0gを徐々に滴下した後、室温で1時間攪拌した。そこへ、8-クロロ-2-[1-(2-クロロフェニル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-イル]-6-ヨード-4H-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン1.0g及びテトラヒドロフラン5mlの混合液を徐々に滴下した。滴下終了後、混合液を還流下に1時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧下に留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=1/0~3/1)で精製して、融点170℃の目的物0.93gを得た。

[0110] 合成例4

N-[2-クロロ-4-シアノ-6-[[[1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]フェニル]-1-(2-クロロフェニル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミド(後記化合物No.20)の合成

N-[2-クロロ-6-[[[1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]-4-ヨードフェニル]-1-(2-クロロフェニル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミド0.10g及びテトラヒドロフラン2mlの混合液に、ヨウ化第一銅0.017g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.022g及びシアン化第一銅0.16gを加えた。混合液を還流下に2.5時間反応させた。反応終了後、反応液をセライト濾過し、酢酸エチルで十分に洗浄した。濾液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧下に留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=1/0~1

／1)で精製して、融点165～167℃の目的物0.058gを得た。

[0111] 合成例5

1-(2-クロロフェニル)-N-[2-[[[(1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]-4-ジフルオロメチル-6-メチルフェニル]-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミド(後記化合物No.39)の合成

1-(2-クロロフェニル)-N-[2-[[[(1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]-4-ホルミル-6-メチルフェニル]-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミド0.15g及びジクロロメタン5mlの混合液をアセトンドライアイス浴中で-78℃に冷却した。そこへ、三フッ化ジエチルアミノ硫黄0.19gを徐々に滴下し、4時間かけて室温まで昇温した後6時間反応させた。反応終了後、反応液を氷水中に徐々に加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧下に留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=1/0～3/1)で精製して、融点165℃の目的物0.12gを得た。

[0112] 合成例6

1-(2-クロロフェニル)-N-[2-[[[(1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]-4-メトキシカルボニル-6-メチルフェニル]-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミド(後記化合物No.40)の合成

1-(2-クロロフェニル)-N-[2-[[[(1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]-4-ヨード-6-メチルフェニル]-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミド0.42g、ジメチルスルホキシド10ml、メタノール2ml、トリエチルアミン0.5mlの混合溶液に、酢酸パラジウム0.05g、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン0.1gを加え、フラスコ内を一酸化炭素雰囲気にした後、70℃にて2.5時間反応した。反応液を水中に加え、エーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧下に留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=8/2～6/4)で精製して、融点178～180℃の目的物0.24gを得た。

[0113] 合成例7

4-カルボキシル-1-(2-クロロフェニル)-N-[2-[(1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]-6-メチルフェニル]-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミド(後記化合物No.42)の合成

1-(2-クロロフェニル)-N-[2-[(1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]-4-メトキシカルボニル-6-メチルフェニル]-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミド0.11g及びテトラヒドロフラン5mlの混合液をカリウムトリメチルシラノレート0.10gおよびテトラヒドロフラン5mlの混合液に室温に加え、室温で2日間攪拌した。水、水酸化ナトリウム水溶液を加えた後、酢酸エチルで抽出した。水層を希塩酸で酸性化し、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧下に留去し、析出した結晶をヘキサンで洗浄して融点227~232℃の目的物0.05gを得た。

[0114] 合成例8

1-(2-クロロフェニル)-N-[2-[(1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]-6-メチル-4-(2-トリメチルシリルエチニル)フェニル]-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミド(後記化合物No.184)の合成

1-(2-クロロフェニル)-N-[2-[(1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]-4-ヨード-6-メチルフェニル]-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミド1.0g及びテトラヒドロフラン10mlの混合液に、トリメチルシリルアセチレン0.24g、トリエチルアミン3ml、二塩化ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(I)56mgを加え10分間攪拌後、ヨウ化第一銅60mgを加えた。混合液を室温で30分間反応させた。反応終了後、反応液にシリカゲルを加え、溶媒を減圧下に留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=9/1~7/3)で精製して、融点278~281℃の目的物0.93gを得た。

[0115] 合成例9

1-(2-クロロフェニル)-N-[2-[(1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]-4-エチニル-6-メチルフェニル]-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミド(後記化合物No.185)の合成

1-(2-クロロフェニル)-N-[2-[(1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]

—6—メチル—4—(2—トリメチルシリルエチニル)フェニル]—3—(トリフルオロメチル)—1H—ピラゾール—5—カルボキサミド0.86g及びジメトキシエタン10mlの混合液に、フッ化カリウム87mg、18—クラウン—6を40mg加え室温で2時間攪拌した。さらに反応液にテトラブチルアンモニウムフルオリドの1Mテトラヒドロフラン溶液を1.5ml加え5分間反応した。反応液を水に投入し、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧下に留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n—ヘキサン/酢酸エチル=8/2~0/1)で精製して、融点234~238℃の目的物0.18gを得た。

[0116] 合成例10

1—(2—クロロフェニル)—N—[2—[[[(1—シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]—4—エチル—6—メチルフェニル]—3—(トリフルオロメチル)—1H—ピラゾール—5—カルボキサミド(後記化合物No.186)の合成

1—(2—クロロフェニル)—N—[2—[[[(1—シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]—4—エチニル—6—メチルフェニル]—3—(トリフルオロメチル)—1H—ピラゾール—5—カルボキサミド0.11g及び10%パラジウム—炭素0.03g、酢酸エチル20mlの混合液を水素雰囲気下、室温で2.5時間攪拌した。反応液をセライトろ過し、ろ液を濃縮して、融点193~195℃の目的物0.10gを得た。

[0117] 合成例11

N—[4—アミノカルボニル—2—[[[(1—シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]—6—メチルフェニル]—1—(2—クロロフェニル)—3—(トリフルオロメチル)—1H—ピラゾール—5—カルボキサミド(後記化合物No.85)の合成

1—(2—クロロフェニル)—N—[2—[[[(1—シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]—4—ヨード—6—メチルフェニル]—3—(トリフルオロメチル)—1H—ピラゾール—5—カルボキサミド0.3g及びジメチルスルホキシドとトリエチルアミンの(1:1)混合液6mlに、酢酸パラジウム0.08g、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン0.1gを加え、フラスコ内を一酸化炭素雰囲気にした。これにアンモニアの0.5Mジオキサン溶液8mlを滴下した後、80℃に加熱した。1時間攪拌後、反応液を水中に加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒

を減圧下に留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=1/1~0/1)で精製して、融点159℃の目的物0.02gを得た。

[0118] 合成例12

N-[2-アミノ-6-[[[(1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]フェニル]-1-フェニル-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミド(後記化合物No.195)の合成

N-[2-[[[(1-シクロプロピルエチル)アミノ]カルボニル]-6-ニトロフェニル]-1-(2-クロロフェニル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミド 0.13g及びメタノール10mlの混合液に、5%パラジウム-炭素0.5gを加え、フラスコ内を水素置換した。室温で20時間攪拌後、パラジウム-炭素をセライトで吸引ろ過した。ろ過物をメタノールで洗い、ろ液を減圧下にて濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=3/1~0/1)で精製して、融点231℃の目的物0.06gを得た。

[0119] 参考例1

N-(1-シクロプロピルエチル)-3-メチル-2-ニトロベンズアミドの合成

1-シクロプロピルエチルアミン塩酸塩0.41g及びテトラヒドロフラン5mlの混合液にトリエチルアミン0.54gを徐々に滴下した後、室温で35分間攪拌して得られた溶液に対して、3-メチル-2-ニトロベンゾイルクロリド(以下の方法で調製された:3-メチル-2-ニトロ安息香酸0.5gと塩化メチレン6mlの混合溶液に、塩化オキサリル0.71g、ジメチルホルムアミド2滴を加え室温で1.5時間攪拌した後、減圧下で塩化メチレンと塩化オキサリルを留去した)とテトラヒドロフラン5mlとの混合液を、氷冷下で滴下した。氷冷下で30分間反応したあと、室温で30分間反応した。反応終了後、反応液を水に投入し、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧下に留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=8/2~6/4)で精製して、融点125~127℃の目的物0.40gを得た。

[0120] 参考例2

2-アミノ-N-(1-シクロプロピルエチル)-3-メチルベンズアミドの合成

N-(1-シクロプロピルエチル)-3-メチル-2-ニトロベンズアミド0.66g及びエタノール12mlの混合液に、10%パラジウム炭素0.12gを加え、フラスコ内を水素雰囲気にして3時間反応した。反応終了後、反応液に水を加えた後セライトろ過し、ケーキを酢酸エチルで洗浄した。減圧下で濃縮した後、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧下に留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=8/2~6/4)で精製して、融点117~119℃の目的物0.29gを得た。

[0121] 参考例3

2-アミノ-5-クロロ-N-(1-シクロプロピルエチル)-3-メチルベンズアミドの合成

2-アミノ-N-(1-シクロプロピルエチル)-3-メチルベンズアミド0.29g及びジメチルホルムアミド5mlの混合液に、N-クロロスクシンイミド0.18gを加え90℃で2時間反応した。反応終了後、反応液に水を加え30分間攪拌した後、ろ過した。得られた結晶を酢酸エチルに溶解し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧下に留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=9/1~75/25)で精製して、融点155~157℃の目的物0.24gを得た。

[0122] 参考例4

1-シクロブチルエチルアミン塩酸塩の合成

シクロブチルメチルケトン10gの水溶液40mlに塩化ヒドロキシルアンモニウム9.6g及び炭酸ナトリウム6.3gを加えた後、4時間還流した。放冷後、エーテルで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧下に留去し、粗シクロブチルメチルオキシム11.5gを得た。

窒素雰囲気下、還流管、滴下漏斗をつけた500mlの三ツロフラスコに水素化リチウムアルミニウム6.8gと無水エーテル80mlを加えた。これに粗シクロブチルメチルオキシム11.5g及びエーテル50mlの混合溶液をゆっくり滴下して加えた。滴下後、7時間還流した。反応混合物にエーテル300ml加え、0℃に冷却した。ドライアイスコンデンサーを装着後、20%水酸化ナトリウム水溶液をゆっくりと滴下した。滴下後、1時間攪拌し、析出物を吸引ろ過した。有機層を分離し、水層をエーテルで抽出した。有

機層を飽和食塩水で洗浄し、濃塩酸15ml加え、溶媒を減圧留去した。析出した結晶をアセトニトリルで洗い、吸引ろ過し、乾燥して1-シクロブチルエチルアミン塩酸塩7.8gを得た。

[0123] 参考例5

1-(2-クロロ-6-ニトロフェニル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボン酸の合成

第1工程

5-(フラン-2-イル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾールの合成

2-フロイルトリフルオロアセトンの酢酸溶液(15g/30ml)に酢酸ナトリウム6.25gを加え攪拌した。これに抱水ヒドラジン3.65gを滴下して加えた。滴下後、80℃に加熱した。2時間反応後、加熱を停止し、放冷した。反応混合液に塩化メチレン250mlを加え、有機層を水、飽和炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗った。硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を濃縮し粗生成物13.5gを得た。

[0124] 第2工程

1-(2-クロロ-6-ニトロフェニル)-5-(フラン-2-イル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾールの合成

工程1の粗成生物0.88gを3mlのDMFに溶かし、3-クロロ-2-フルオロニトロベンゼン0.76g、炭酸カリウム1.1gを加え、90℃に加熱した。1時間反応後、室温まで放冷し、反応混合物を50mlの水に加え、エーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗い、硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧下に留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=1/0~3/1)で精製して、目的物0.77gを得た。¹H-NMR (300MHz CDCl₃) δ: 8.09(dd, J = 1.5 and 6.9Hz, 1H), 7.85(dd, J = 1.5 and 6.9Hz, 1H), 7.69(t, J = 8.3Hz, 1H), 7.34(dd, J = 0.6 and 1.2Hz, 1H), 6.96(s, 1H), 6.36(dd, J = 1.5 and 1.8Hz, 1H), 6.13(dd, J = 0.6 and 2.7Hz, 1H)

[0125] 第3工程

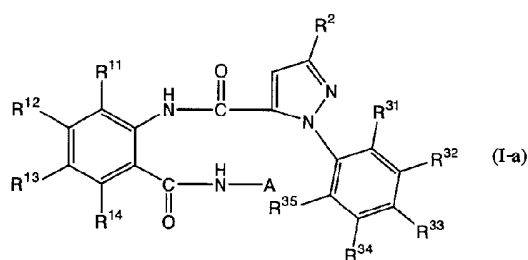
1-(2-クロロ-6-ニトロフェニル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボン酸の合成

1-(2-クロロ-6-ニトロフェニル)-5-(フラン-2-イル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール0.76g及びアセトニトリル5mlの混合液に、リン酸二水素ナトリウム二水和物1.73gを加え、0℃に冷却した。これに亜塩素酸ナトリウム2.9gと水7mlの混合溶液を徐々に滴下した後、室温で19時間反応後、濃塩酸3ml加え、pHを1以下に調節した。混合溶液を酢酸エチル30mlで2回抽出し、有機層を二重硫酸ナトリウム4gと水50mlの混合溶液に攪拌下、20℃以下でゆっくり加えた。有機層を分離し、さらに水層を酢酸エチル30mlで抽出した。有機層は硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧下に留去した。生成した結晶を塩化メチレンとヘキサンを用いて再結晶し、目的物0.67g得た。¹H-NMR (300MHz CDCl₃) δ: 9.54(broad s, 1H), 8.11(d d, J = 1.5 and 6.9Hz, 1H), 7.84(dd, J = 1.5 and 6.9Hz, 1H), 7.68(t, J = 8.4Hz, 1H), 7.31(s, 1H)

[0126] 次に、前記式(I)で表される本発明化合物の代表例を第1表に挙げる。これら化合物は前記合成例或は前記した本発明化合物の種々の製造方法に基づいて合成することができる。

[0127] 第1表中、No.は化合物No.を示す。また、第1表中、A1は-CH₂-[c-Pr]を、A2は-CH(Me)-[c-Pr]を、A3は-CH₂-[c-Pr(2-Me)]を、A4は-CH₂-[c-Pr(2,2-Cl₂-1-Me)]を、A5は-CH₂-[c-Pr(1-Me)]を、A6は-CH(Me)-[c-Bu]を各々示す。また、第1表中、Meはメチル基を、Etはエチル基を、Prはプロピル基を、i-Prはイソプロピル基を、c-Prはシクロプロピル基を、c-Buはシクロブチル基を、Phはフェニル基を、Pyはピリジル基を各々示す。また、第1表中、c-Pr(2-Me)とあるのは、2位にメチル基が置換したシクロプロピル基を示し、OPh(4-F)とあるのは、フェニル基の4位にフッ素原子が置換したフェノキシ基を示し、2-OPy(5-Cl)とあるのは、ピリジル基の5位に塩素原子が置換した2-ピリジリオキシ基を示し、他の同様の記載もこれに準じる。

[0128] [表1]



第 1 表

No.	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ²	R ³¹	R ³²	R ³³	R ³⁴	R ³⁵	A	物性 (融点℃)
1	Me	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A1	223-225
2	Cl	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A1	
3	Br	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A1	
4	Br	H	Br	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A1	
5	Br	H	F	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A1	
6	Me	H	Cl	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A1	
7	Br	H	F	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A1	
8	H	H	H	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
9	Me	H	F	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
10	Me	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	226-228
11	Me	H	Br	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	188-189
12	Me	H	I	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	205-208
13	Me	H	CN	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	248-252
14	Me	H	CHO	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	169
15	Cl	H	H	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	208-210
16	Cl	H	F	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	251
17	Cl	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	241-242
18	Cl	H	Br	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	230-232
19	Cl	H	I	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	170
20	Cl	H	CN	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	165-167
21	Br	H	F	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	261-263
22	Br	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	256-258
23	Br	H	Br	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	248-249
24	Br	H	I	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	136-139
25	Br	H	CN	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	181-185
26	I	H	F	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
27	I	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
28	I	H	Br	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
29	I	H	I	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
30	Me	H	Cl	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A2	185-188
31	Me	H	Cl	H	Br	Cl	H	H	H	H	A2	206-209
32	Me	H	Cl	H	OSO ₂ Me	Cl	H	H	H	H	A2	228-230
33	Me	H	Cl	H	OCH ₂ CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	178-180
34	Br	H	F	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A2	255-256
35	Me	H	Cl	H	OCH ₂ CN	Cl	H	H	H	H	A2	
36	Me	H	Cl	H	OMe	Cl	H	H	H	H	A2	

[0129] [表2]

第1表 (つづき)

No.	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ²	R ³¹	R ³²	R ³³	R ³⁴	R ³⁵	A	物性 (融点℃)
37	Me	H	Cl	H	CN	Cl	H	H	H	H	A2	
38	Me	H	CF ₃	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
39	Me	H	CHF ₂	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	165
40	Me	H	CO ₂ Me	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	178-180
41	Me	H	CO ₂ -(i-Pr)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
42	Me	H	CO ₂ H	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	227-232
43	Me	H	COCH ₃	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
44	Me	H	NO ₂	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
45	Et	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
46	C≡CH	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
47	C≡Cl	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
48	CH=CHCH ₃	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
49	Pr	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
50	CN	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
51	CH=CCl ₂	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
52	CN	H	Me	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
53	Me	H	OMe	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
54	Me	H	OCF ₃	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
55	Me	H	OCHF ₂	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
56	Me	H	COCF ₃	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
57	Me	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	Cl	H	H	A2	
58	Me	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	Cl	A2	257-261
59	Me	H	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	A2	270-272
60	Me	H	Cl	H	CF ₃	Me	H	H	H	H	A2	209-212
61	Me	H	Cl	H	CF ₃	OMe	H	H	H	H	A2	245-247
62	Me	H	Cl	H	CF ₃	NO ₂	H	H	H	H	A2	164
63	Me	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	Cl	H	H	A2	255-257
64	Me	H	Cl	H	Cl	Cl	H	H	H	Cl	A2	254
65	Me	H	Cl	H	Cl	H	H	H	H	H	A2	
66	Me	H	Cl	H	Cl	Me	H	H	H	H	A2	
67	Me	H	Cl	H	Cl	OMe	H	H	H	H	A2	
68	Me	H	Cl	H	Cl	NO ₂	H	H	H	H	A2	
69	Me	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A3	
70	Br	H	F	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A3	
71	Me	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A4	
72	Br	H	F	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A4	
73	Me	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A5	
74	Br	H	F	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A5	
75	Me	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A6	207-210
76	Br	H	F	H	CF ₃	H	H	H	H	H	A6	
77	Me	H	Cl	H	CF ₃	F	H	H	H	H	A2	255

[0130] [表3]

第1表 (つづき)

No.	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ²	R ³¹	R ³²	R ³³	R ³⁴	R ³⁵	A	物性 (融点℃)
78	Me	H	Cl	H	Cl	F	H	H	H	H	A2	
79	Me	H	Cl	H	CF ₃	NH ₂	H	H	H	H	A2	
80	Me	H	Cl	H	Cl	NH ₂	H	H	H	H	A2	
81	H	H	OH	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	244
82	H	H	NO ₂	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
83	H	H	NH ₂	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
84	H	H	CO ₂ CH ₂ CF ₃	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
85	Me	H	CONH ₂	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	159
86	Me	H	CONHMe	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
87	Me	H	CONMe ₂	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
88	Me	H	OPh	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
89	Cl	H	OH	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
90	OH	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
91	OH	H	H	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	216
92	Me	H	OH	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
93	Me	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	NO ₂	A2	
94	Cl	H	OPh	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
95	Cl	H	OPh (4-F)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
96	Cl	H	OPh (4-Cl)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
97	Cl	H	OPh (4-Br)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
98	Cl	H	OPh (4-CF ₃)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
99	Cl	H	OPh (4-CN)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
100	Cl	H	OPh (4-NO ₂)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
101	Cl	H	OPh (4-OMe)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
102	Cl	H	OPh (4-OH)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
103	Cl	H	2-OPy (5-Cl)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
104	Cl	H	2-OPy (5-Br)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
105	Cl	H	2-OPy (5-CF ₃)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
106	Cl	H	2-OPy (5-CN)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
107	Cl	H	2-OPy (5-NO ₂)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
108	Cl	H	2-OPy (5-OMe)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
109	Cl	H	2-OPy (5-OH)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
110	Cl	H	OMe	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
111	Br	H	OMe	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
112	I	H	OMe	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
113	Et	H	OMe	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
114	OMe	H	OMe	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
115	Cl	H	OMe	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A2	
116	Br	H	OMe	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A2	
117	I	H	OMe	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A2	
118	Me	H	OMe	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A2	
119	Et	H	OMe	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A2	

[0131] [表4]

第1表 (つづき)

No.	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ²	R ³¹	R ³²	R ³³	R ³⁴	R ³⁵	A	物性 (融点℃)
120	Cl	H	CO ₂ Me	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
121	Br	H	OMe	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
122	I	H	OMe	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
123	Et	H	OMe	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
124	OMe	H	OMe	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
125	Cl	H	OMe	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A2	
126	Me	H	Cl	H	Me	Cl	H	H	H	H	A2	
127	Me	H	Cl	H	Et	Cl	H	H	H	H	A2	
128	Me	H	H	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	212
129	Cl	H	F	H	Br	Cl	H	H	H	H	A2	
130	Cl	H	Cl	H	Br	Cl	H	H	H	H	A2	
131	Cl	H	Br	H	Br	Cl	H	H	H	H	A2	
132	Br	H	F	H	Br	Cl	H	H	H	H	A2	
133	Br	H	Cl	H	Br	Cl	H	H	H	H	A2	
134	Br	H	Br	H	Br	Cl	H	H	H	H	A2	
135	Me	H	F	H	Br	Cl	H	H	H	H	A2	
136	Me	H	Br	H	Br	Cl	H	H	H	H	A2	
137	Me	H	CN	H	Br	Cl	H	H	H	H	A2	
138	Cl	H	F	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A2	
139	Cl	H	Cl	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A2	
140	Cl	H	Br	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A2	
141	Br	H	F	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A2	
142	Br	H	Cl	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A2	
143	Br	H	Br	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A2	
144	Me	H	F	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A2	
145	Me	H	Br	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A2	
146	Me	H	CN	H	Cl	Cl	H	H	H	H	A2	
147	Me	H	Cl	H	CF ₃	F	H	H	H	H	A2	
148	Cl	H	Cl	H	CF ₃	F	H	H	H	H	A2	
149	Br	H	F	H	CF ₃	F	H	H	H	H	A2	
150	Br	H	Cl	H	CF ₃	F	H	H	H	H	A2	
151	Br	H	Br	H	CF ₃	F	H	H	H	H	A2	
152	Me	H	CN	H	CF ₃	F	H	H	H	H	A2	
153	Me	H	Cl	H	CF ₃	Br	H	H	H	H	A2	233
154	Cl	H	Cl	H	CF ₃	Br	H	H	H	H	A2	
155	Br	H	F	H	CF ₃	Br	H	H	H	H	A2	
156	Br	H	Cl	H	CF ₃	Br	H	H	H	H	A2	
157	Br	H	Br	H	CF ₃	Br	H	H	H	H	A2	
158	Me	H	CN	H	CF ₃	Br	H	H	H	H	A2	
159	Me	H	Cl	H	CF ₃	Me	H	H	H	H	A2	
160	Cl	H	Cl	H	CF ₃	Me	H	H	H	H	A2	
161	Br	H	F	H	CF ₃	Me	H	H	H	H	A2	
162	Br	H	Cl	H	CF ₃	Me	H	H	H	H	A2	
163	Br	H	Br	H	CF ₃	Me	H	H	H	H	A2	

第1表 (つづき)

No.	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ²	R ³¹	R ³²	R ³³	R ³⁴	R ³⁵	A	物性 (融点℃)
164	Me	H	CN	H	CF ₃	Me	H	H	H	H	A2	
165	Me	H	Me	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	163-168
166	Me	H	OPh (4-Me)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
167	Me	H	OPh (4-NH ₂)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
168	Me	H	OPh (4-NHMe)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
169	Me	H	OPh (4-NMe ₂)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
170	Me	H	2-OPy (5-Me)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
171	Me	H	2-OPy (5-NH ₂)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
172	Me	H	2-OPy (5-NHMe)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
173	Me	H	2-OPy (5-NMe ₂)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
174	Me	H	CO ₂ Ph (4-Me)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
175	Me	H	CO ₂ Ph (4-NH ₂)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
176	Me	H	CO ₂ Ph (4-NHMe)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
177	Me	H	CO ₂ Ph (4-NMe ₂)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
178	Me	H	CO ₂ (2-Py)	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
179	Me	H	Cl	H	CF ₃	CF ₃	H	H	H	H	A2	246
180	Me	H	Cl	H	CF ₃	NHMe	H	H	H	H	A2	
181	Me	H	Cl	H	CF ₃	NMe ₂	H	H	H	H	A2	
182	Me	H	NHMe	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
183	Me	H	NMe ₂	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
184	Me	H	C≡CSiMe ₃	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	278-281
185	Me	H	C≡CH	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	234-238
186	Me	H	Et	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	193-195
187	Me	H	Pr	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	
188	Me	H	CONHEt	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	223-225
189	Me	H	I	H	CF ₃	Cl	H	H	H	Cl	A2	274.5
190	Me	H	CN	H	CF ₃	Cl	H	H	H	Cl	A2	261.5
191	Me	H	CO ₂ Me	H	CF ₃	Cl	H	H	H	Cl	A2	212-215
192	Me	H	CF ₃	H	CF ₃	Cl	H	H	H	Cl	A2	239-241
193	NO ₂	H	H	H	CF ₃	Cl	H	H	H	H	A2	202
194	Me	H	Cl	H	CF ₃	NO ₂	H	H	H	Cl	A2	271
195	NH ₂	H	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H	A2	231
196	Br	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	Cl	A2	238
197	Br	H	F	H	CF ₃	Cl	H	H	H	Cl	A2	240
198	Cl	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	Cl	A2	235
199	Me	H	Cl	H	Br	Cl	H	H	H	Cl	A2	270
200	Me	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	F	H	H	A2	241
201	Me	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	Me	A2	251
202	Me	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	F	A2	254
203	Me	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	H	H	I	A2	213
204	Cl	H	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	A2	283
205	Me	H	Cl	H	H	Cl	H	H	H	H	A2	145
206	Me	H	Cl	H	Br	H	H	H	H	H	A2	262

[0133] [表6]

第1表 (つづき)

No.	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ²	R ³¹	R ³²	R ³³	R ³⁴	R ³⁵	A	物性 (融点℃)
207	Me	H	Cl	H	Br	Cl	H	F	H	Cl	A2	
208	Me	H	CN	H	Br	Cl	H	F	H	Cl	A2	
209	Me	H	CN	H	Br	Cl	H	H	H	Cl	A2	
210	Me	H	CO ₂ Me	H	Br	Cl	H	H	H	H	A2	
211	Me	H	CO ₂ Me	H	Br	Cl	H	H	H	Cl	A2	
212	Br	H	Cl	H	H	Cl	H	H	H	H	A2	
213	Br	H	Cl	H	H	Cl	H	H	H	Cl	A2	
214	Me	H	Cl	H	H	Cl	H	H	H	Cl	A2	
215	Me	H	CN	H	H	Cl	H	H	H	H	A2	
216	Me	H	CN	H	H	Cl	H	H	H	Cl	A2	
217	Me	H	CO ₂ Me	H	H	Cl	H	H	H	H	A2	
218	Me	H	CO ₂ Me	H	H	Cl	H	H	H	Cl	A2	
219	Br	H	F	H	H	Cl	H	H	H	H	A2	
220	Br	H	F	H	H	Cl	H	H	H	Cl	A2	
221	Me	H	Cl	H	H	NO ₂	H	H	H	Cl	A2	
222	Me	H	CN	H	H	NO ₂	H	H	H	Cl	A2	
223	Cl	H	Cl	H	H	NO ₂	H	H	H	Cl	A2	
224	Cl	H	Cl	H	H	Cl	H	H	H	Cl	A2	130
225	Me	H	Cl	H	CF ₃	CN	H	H	H	H	A2	
226	Me	H	CN	H	CF ₃	CN	H	H	H	H	A2	
227	Me	H	Cl	H	NO ₂	Cl	H	H	H	H	A2	
228	Me	H	CN	H	NO ₂	Cl	H	H	H	H	A2	
229	Me	H	Cl	H	CF ₃	OCH ₂ CN	H	H	H	H	A2	
230	Me	H	CN	H	CF ₃	OCH ₂ CN	H	H	H	H	A2	
231	Me	H	Cl	H	CF ₃	OCF ₃	H	H	H	H	A2	
232	Me	H	CN	H	CF ₃	OCF ₃	H	H	H	H	A2	
233	Me	H	Cl	H	CF ₃	OSO ₂ Me	H	H	H	H	A2	
234	Me	H	CN	H	CF ₃	OSO ₂ Me	H	H	H	H	A2	
235	Me	H	Cl	H	NH ₂	Cl	H	H	H	H	A2	
236	Me	H	CN	H	NH ₂	Cl	H	H	H	H	A2	
237	Me	H	Cl	H	NHMe	Cl	H	H	H	H	A2	
238	Me	H	CN	H	NHMe	Cl	H	H	H	H	A2	
239	Me	H	Cl	H	NMe ₂	Cl	H	H	H	H	A2	
240	Me	H	CN	H	NMe ₂	Cl	H	H	H	H	A2	
241	Me	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	F	H	Cl	A2	
242	Me	H	CN	H	CF ₃	Cl	H	F	H	Cl	A2	
243	Br	H	Cl	H	Br	Cl	H	F	H	Cl	A2	
244	Me	H	Cl	H	Cl	Cl	H	F	H	Cl	A2	
245	Br	H	F	H	CF ₃	Cl	H	F	H	Cl	A2	
256	Br	H	Cl	H	CF ₃	Cl	H	F	H	Cl	A2	

[0134] 次に試験例を記載する。

試験例1 ハスモンヨトウに対する効果試験

本発明化合物の濃度が50ppmとなるよう調製した薬液に、キャベツの葉片を約10秒間浸漬処理し、風乾した。直径9cmのペトリ皿に湿った濾紙を敷き、その上に風乾

したキャベツの葉片を置いた。そこへ、2～3令のハスモンヨトウ幼虫10頭を放ち、ふたをして25℃の照明付恒温室内に放置した。放虫後5日目に生死を判定し、下記計算式により死虫率を求めた。尚、異常虫も死亡とみなした。前記化合物No.1、10、12～14、16～25、30、31、34、39、40、42、58、60、62、64、75、77、85、128、153、165、179、185、186、188、190～192、194、196～201、203、205及び224について死虫率を求めたところ、全ての化合物が90%以上の高い防除効果を示した。

$$\text{死虫率(\%)} = (\text{死虫数} / \text{放虫数}) \times 100$$

[0135] 試験例2 シルバーリーフコナジラミに対する効果試験

第一本葉を1枚残し、他の葉を切除したポット植えのキュウリに、シルバーコナジラミの成虫を放して約8時間産卵させる。その後、25℃の照明付恒温室内に7～10日間放置し、孵化幼虫数を調査する。その後、本発明化合物の濃度が50ppmとなるように調製した薬液に寄生葉を約10秒間浸漬処理し、風乾する。処理後10～14日間25℃の照明付恒温室内に放置後、老齢幼虫数及び蛹数を調査し、下記計算式により防除価を求める。本発明化合物は高い防除効果を示す。

$$\text{防除価(\%)} = (1 - ((Ta \times Cb) / (Tb \times Ca))) \times 100$$

Ta: 処理区における処理後の老齢幼虫数+蛹数

Tb: 処理区における処理前の孵化幼虫数

Ca: 無処理区における処理後の老齢幼虫数+蛹数

Cb: 無処理区における処理前の孵化幼虫数

[0136] 試験例3 マメハモグリバエに対する効果試験

本発明化合物の濃度が50ppmとなるように調製した薬液に、マメハモグリバエの卵が均一に産みつけられたインゲンの葉片を約10秒間浸漬処理し、風乾する。直径9cm、高さ4cmのプラスチックカップに湿った濾紙を敷き、その上に風乾したインゲンの葉片を置く。その後、ふたをして25℃の照明付恒温室内に放置する。処理6～8日後に老齢幼虫数及び蛹数を調査し、下記計算式により防除価を求める。本発明化合物は高い防除効果を示す。

$$\text{防除価(\%)} = (1 - ((\text{処理区の老齢幼虫数} + \text{蛹数}) / (\text{無処理区の老齢幼虫数} +$$

蛹数))) × 100

[0137] 次に製剤例を記載する。

製剤例1

- | | |
|------------------|-------|
| (1) 本発明化合物 | 20重量部 |
| (2) クレー | 72重量部 |
| (3) リグニンスルホン酸ソーダ | 8重量部 |

以上のものを均一に混合して水和剤とする。

製剤例2

- | | |
|------------|-------|
| (1) 本発明化合物 | 5重量部 |
| (2) タルク | 95重量部 |

以上のものを均一に混合して粉剤とする。

[0138] 製剤例3

- | | |
|---------------------------|-------|
| (1) 本発明化合物 | 20重量部 |
| (2) N,N' -ジメチルアセトアミド | 20重量部 |
| (3) ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル | 10重量部 |
| (4) キシレン | 50重量部 |

以上のものを均一に混合、溶解して乳剤とする。

製剤例4

- | | |
|-----------------------------|-------|
| (1) クレー | 68重量部 |
| (2) リグニンスルホン酸ソーダ | 2重量部 |
| (3) ポリオキシエチレンアルキルアリアルサルフェート | 5重量部 |
| (4) 微粉シリカ | 25重量部 |

以上の各成分の混合物と、本発明化合物とを4:1の重量割合で混合し、水和剤とする。

[0139] 製剤例5

- | | |
|---|-------|
| (1) 本発明化合物 | 50重量部 |
| (2) オキシレーテッドポリアルキルフェニルフォスフェートトリエタノールアミン | 2重量部 |

(3) シリコーン 0.2重量部

(4) 水 47.8重量部

以上のものを均一に混合、粉碎した原液に更に

(5) ポリカルボン酸ナトリウム 5重量部

(6) 無水硫酸ナトリウム 42.8重量部

を加え均一に混合、造粒、乾燥して顆粒水和剤とする。

[0140] 製剤例6

(1) 本発明化合物 5重量部

(2) ポリオキシエチレンオクチルフエニルエーテル 1重量部

(3) ポリオキシエチレンの燐酸エステル 0.1重量部

(4) 粒状炭酸カルシウム 93.9重量部

(1)～(3)を予め均一に混合し、適量のアセトンで希釈した後、(4)に吹付け、アセトンを除去して粒剤とする。

製剤例7

(1) 本発明化合物 2.5重量部

(2) N-メチル-2-ピロリドン 2.5重量部

(3) 大豆油 95.0重量部

以上のものを均一に混合、溶解して微量散布剤(ultra low volume formulation)とする。

[0141] 製剤例8

(1) 本発明化合物 40重量部

(2) オキシレーテッドポリアルキルフェニルフォスフェートトリエタノールアミン
2重量部

(3) シリコーン 0.2重量部

(4) ザンサンガム 0.1重量部

(5) エチレングリコール 5重量部

(6) 水 52.7重量部

以上のものを均一に混合、粉碎して水性懸濁剤とする。

製剤例9

(1)本発明化合物	10重量部
(2)ジエチレングリコールモノエチルエーテル	90重量部

以上の成分を均一に混合し、溶状剤とする。

産業上の利用可能性

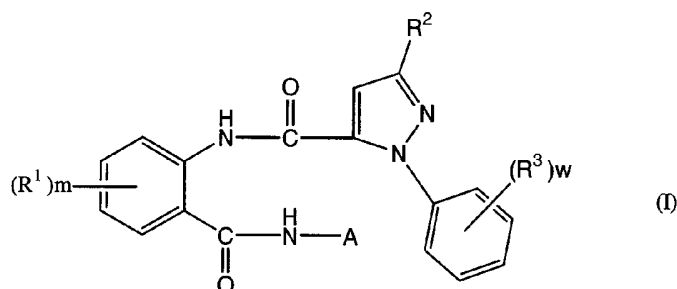
[0142] 本発明の新規なアントラニルアミド系化合物は、低薬量で有害生物に対して極めて高い防除効果を有し、農園芸用有害生物防除剤及び動物寄生生物防除剤として利用できる。

なお、2005年1月25日に出願された日本特許出願2005-017358号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[1] 式(I):

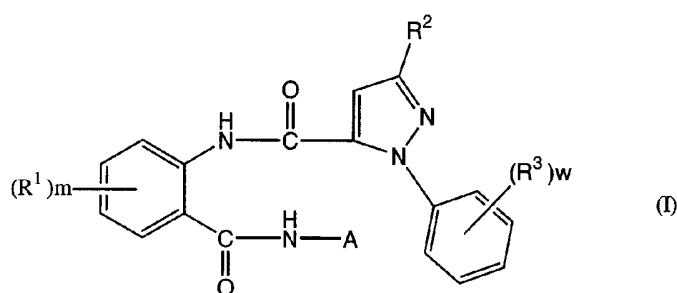
[化1]



(式中、 R^1 はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、ハロアルケニル、アルキニル、ハロアルキニル、トリアルキルシリルエチニル、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、ホルミル、アルキルカルボニル、ハロアルキルカルボニル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、ハロアルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、置換されてもよいフェノキシ、置換されてもよいピリジルオキシ、置換されてもよいフェノキシカルボニル又は置換されてもよいピリジルオキシカルボニルであり、 R^2 は水素原子、ハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、 R^3 はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、AはYで置換されたアルキルであり、Yはハロゲン、アルキル及びハロアルキルよりなる群から選ばれる少なくとも1つの置換基で置換されてもよいC₃₋₄シクロアルキルであり、mは0～4であり、wは0～5である)で表されるアントラニルアミド系化合物又はその塩。

[2] 式(I):

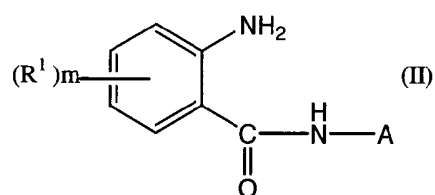
[化2]



(式中、 R^1 はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、ハロアルケニル、アルキニル、ハロアルキニル、トリアルキルシリルエチニル、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、ホルミル、アルキルカルボニル、ハロアルキルカルボニル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、ハロアルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、置換されてもよいフェノキシ、置換されてもよいピリジルオキシ、置換されてもよいフェノキシカルボニル又は置換されてもよいピリジルオキシカルボニルであり、 R^2 は水素原子、ハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、 R^3 はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、AはYで置換されたアルキルであり、Yはハロゲン、アルキル及びハロアルキルよりなる群から選ばれる少なくとも1つの置換基で置換されてもよいC₃₋₄シクロアルキルであり、mは0～4であり、wは0～5である)で表されるアントラニルアミド系化合物又はその塩の製造方法であって、

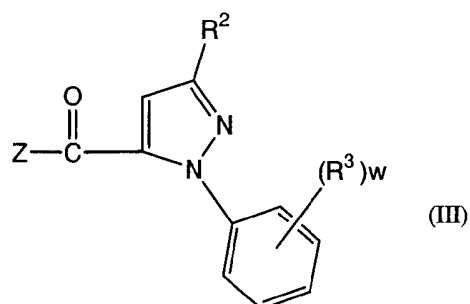
(1)式(II)：

[化3]



(式中、 R^1 、A及びmは前述の通りである)で表される化合物と、式(III)：

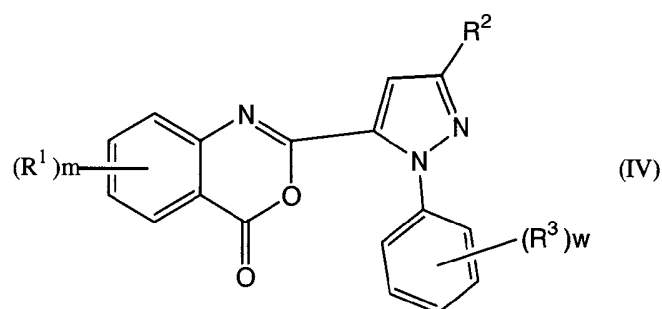
[化4]



(式中、 R^2 、 R^3 及び w は前述の通りであり、 Z は塩素原子、 $-OH$ 又は C_{1-4} アルコキシである)で表される化合物とを反応させるか、

(2) 式(IV) :

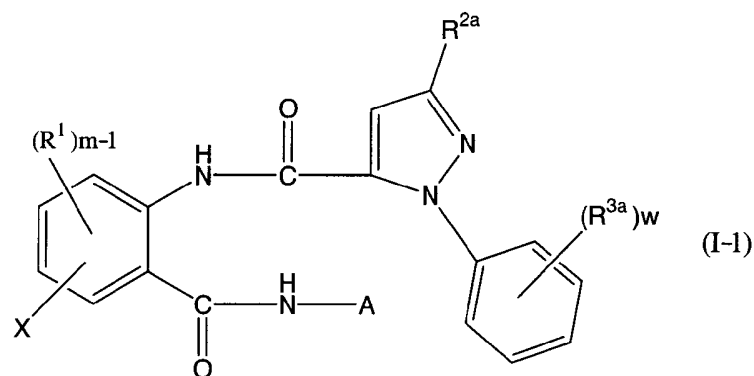
[化5]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 m 及び w は前述の通りである)で表される化合物と、式(V) : $A-NH_2$ (式中、 A は前述の通りである)で表される化合物とを反応させるか、

(3) 式(I-1) :

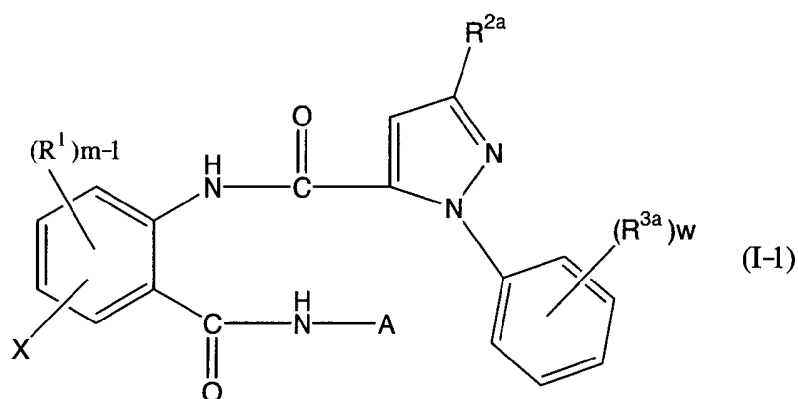
[化6]



(式中、 R^1 、 m 及び w は前述の通りであり、 R^{2a} は水素、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、 R^{3a} はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、 X は臭素原子又はヨウ素原子である)で表される化合物と、金属シアノ化物とを反応させるか、

(4) 式(I-1):

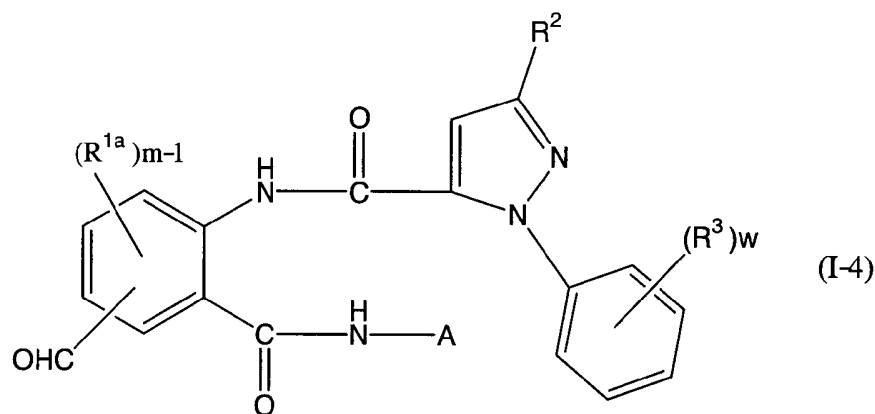
[化7]



(式中、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 m 、 w 及び X は前述の通りである)で表される化合物と、一酸化炭素と、水素供与体とを反応させるか、

(5) 式(I-4):

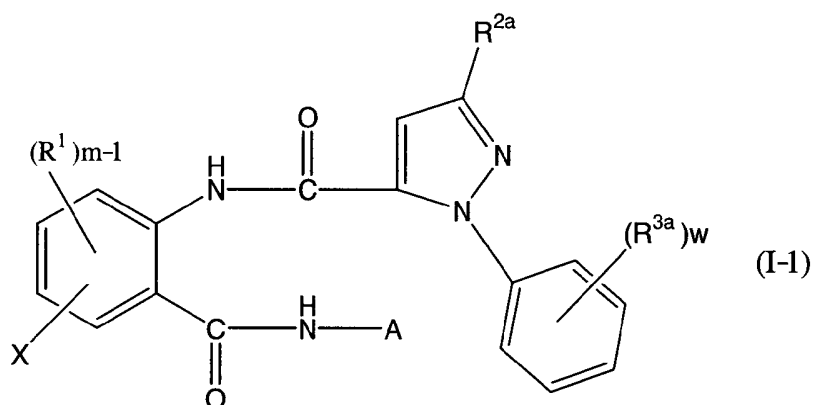
[化8]



(式中、 R^2 、 R^3 、 m 、 w 及び X は前述の通りであり、 R^{1a} はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、ハロアルケニル、アルキニル、ハロアルキニル、トリアルキルシリルエチニル、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルキルカルボニル、ハロアルキルカルボニル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、ハロアルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、置換されてもよいフェノキシ、置換されてもよいピリジルオキシ、置換されてもよいフェノキシカルボニル又は置換されてもよいピリジルオキシカルボニルである)で表される化合物と、フッ素化剤とを反応させるか、

(6) 式(I-1):

[化9]



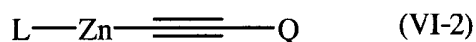
(式中、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 X 、 m 及び w は前述の通りである)で表される化合物と、
式(VI-1):

[化10]



(式中、 Q はアルキル又はトリアルキルシリルである)で表される化合物、
式(VI-2):

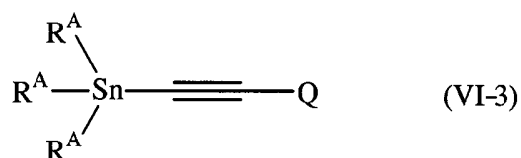
[化11]



(式中、Qは前述の通りであり、Lは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である)で表される化合物、

又は式(VI-3):

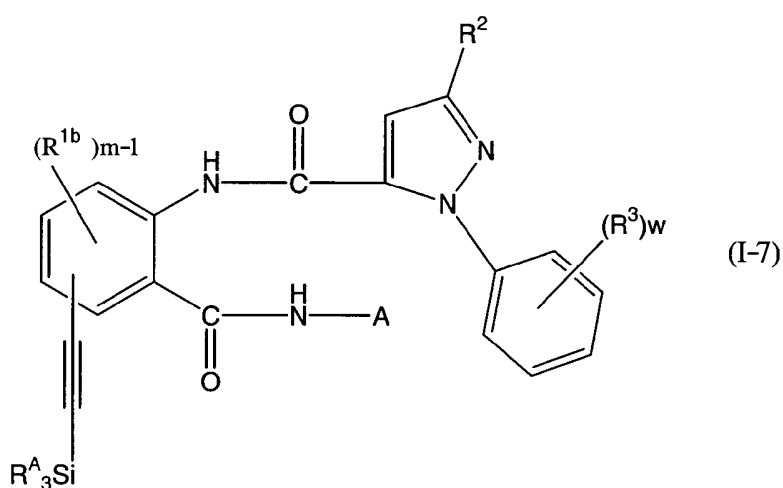
[化12]



(式中、Qは前述の通りであり、R^Aはアルキルである)で表される化合物のいずれかの化合物とを反応させるか、

(7)式(I-7):

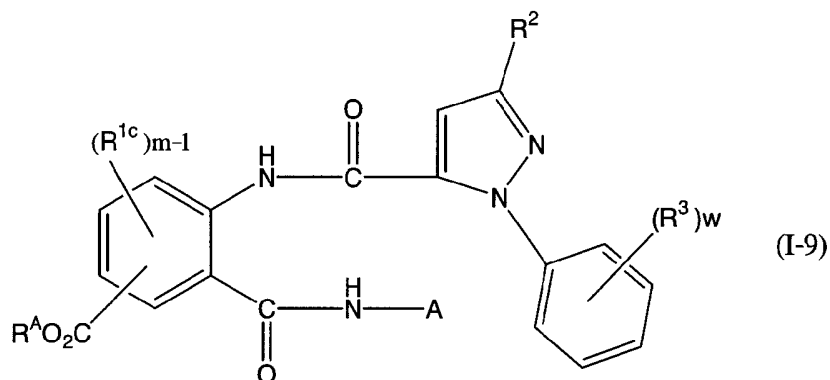
[化13]



(式中、R²、R³、A、R^A、m及びwは前述の通りであり、R^{1b}はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、ハロアルケニル、アルキニル、ハロアルキニル、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、ホルミル、アルキルカルボニル、ハロアルキルカルボニル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、ハロアルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、置換されてもよいフェノキシ、置換されてもよいピリジルオキシ、置換されてもよいフェノキシカルボニル又は置換されてもよいピリジルオキシカルボニルである)表される化合物と、フッ素化合物とを反応させるか、

(8) 式(I-9) :

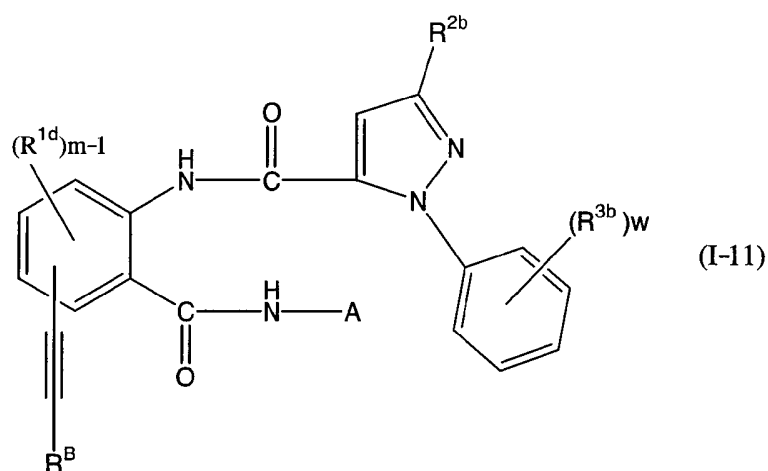
[化14]



(式中、 R^2 、 R^3 、 A 、 R^A 、 m 及び w は前述の通りであり、 R^{1c} はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、ハロアルケニル、アルキニル、ハロアルキニル、トリアルキルシリルエチニル、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、ホルミル、アルキルカルボニル、ハロアルキルカルボニル、カルボキシル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、置換されてもよいフェノキシ、置換されてもよいピリジルオキシ、置換されてもよいフェノキシカルボニル又は置換されてもよいピリジルオキシカルボニルである)で表される化合物と、塩基を反応させるか、

(9) 式(I-11) :

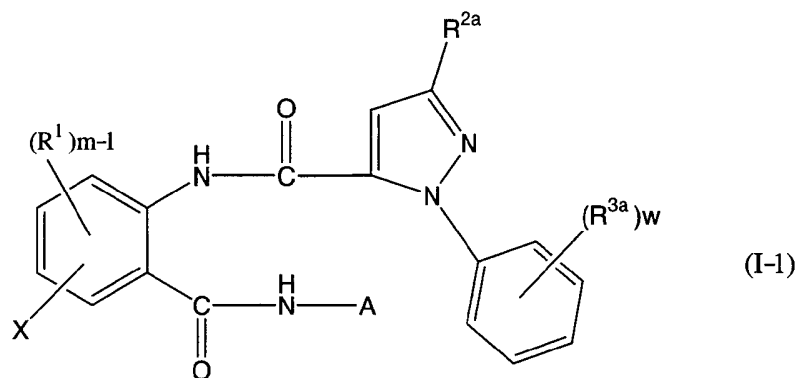
[化15]



(式中、A、m及びwは前述の通りであり、R^{1d}はフッ素原子、塩素原子、アルキル、ハロアルキル、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、ホルミル、アルキルカルボニル、ハロアルキルカルボニル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、ハロアルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、置換されてもよいフェノキシ、置換されてもよいピリジルオキシ、置換されてもよいフェノキシカルボニル又は置換されてもよいピリジルオキシカルボニルであり、R^{2b}は水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、R^{3b}はフッ素原子、塩素原子、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、R^Bは水素原子又はアルキルである)で表される化合物を水素添加反応させるか、

(10)式(I-1):

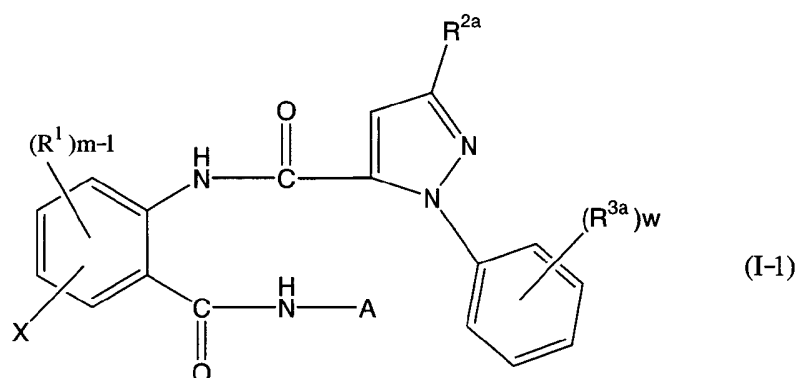
[化16]



(式中R¹、R^{2a}、R^{3a}、A、m、w及びXは前述の通りである)で表される化合物と、一酸化炭素及びR⁴-NH₂ (式中、R⁴は水素原子又はアルキルである)とを反応させるか、

(11)式(I-1):

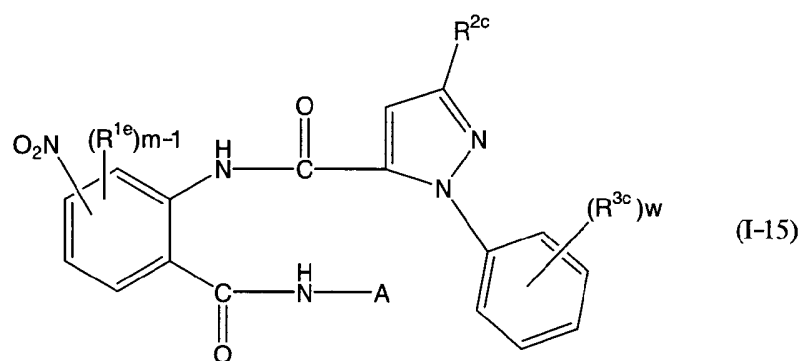
[化17]



(式中 R^1 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、A、m、w及びXは前述の通りである)で表される化合物と、一酸化炭素、 R^5-OH (式中、 R^5 はアルキルである)及び塩基とを反応させるか、

(12)式(I-15):

[化18]



(式中、A、m及びwは前述の通りであり、 R^{1e} はハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、ハロアルケニル、アルキニル、ハロアルキニル、トリアルキルシリルエチニル、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、ホルミル、アルキルカルボニル、ハロアルキルカルボニル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、ハロアルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、シアノ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、置換されてもよいフェノキシ、置換されてもよいピリジルオキシ、置換されてもよいフェノキシカルボニル又は置換されてもよいピリジルオキシカルボニルであり、 R^{2c} は水素原子、ハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、シアノ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノであり、 R^{3c} はハロゲン、アルキル、ハロ

アルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、シアノアルコキシ、アルキルスルホニルオキシ、シアノ、アミノ、アルキルアミノ又はジアルキルアミノである)で表される化合物を還元反応させることを特徴とする方法。

- [3] 請求項1に記載のアントラニルアミド系化合物又はその塩を有効成分として含有する有害生物防除剤。
- [4] 請求項1に記載のアントラニルアミド系化合物又はその塩を有効成分として含有する農園芸用有害生物防除剤。
- [5] 請求項1に記載のアントラニルアミド系化合物又はその塩を有効成分として含有する殺虫、殺ダニ又は殺線虫剤。
- [6] 請求項1に記載のアントラニルアミド系化合物又はその塩を有効成分として含有する動物寄生生物防除剤。
- [7] 請求項1に記載のアントラニルアミド系化合物又はその塩を有効成分として含有する動物外部寄生性生物の防除剤。
- [8] 請求項1に記載のアントラニルアミド系化合物又はその塩を有効成分として含有する寄生生物起因動物疾患の予防又は治療剤
- [9] 請求項1に記載のアントラニルアミド系化合物又はその塩の有効量を施用して有害生物を防除する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D231/14 (2006.01), **A61K31/415** (2006.01), **A61P33/00** (2006.01), **C07D231/16** (2006.01), **C07D231/20** (2006.01), **A01N43/56** (2006.01)

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)

A01N43/56, A61K31/415, C07D231/14-C07D231/52

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2005/085234 A2 (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG.), 15 September, 2005 (15.09.05), Claims; page 74 (Family: none)	1-8
P, Y	WO 2005/077934 A1 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 25 August, 2005 (25.08.05), Full text (Family: none)	1-8
Y	JP 2004-538327 A (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND CO.), 24 December, 2004 (24.12.04), Claims; Par. Nos. [0001], [0045] to [0121], [0240] & WO 2003/015518 A1	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
09 March, 2006 (09.03.06)

Date of mailing of the international search report
20 March, 2006 (20.03.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301057

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-538328 A (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND CO.), 24 December, 2004 (24.12.04), Claims; Par. Nos. [0001], [0033] to [0075], [0156] & WO 2003/015519 A1	1-8
Y	WO 2004/067528 A1 (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND CO.), 12 August, 2004 (12.08.04), Claims; compound 76 (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301057

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

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

1. ☒ Claims Nos.: 9
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
Claim 9 contains an invention pertaining to a method for controlling pests in a human body, namely a method for treatment of a human body by therapy.
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

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

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D231/14 (2006.01), A61K31/415 (2006.01), A61P33/00 (2006.01), C07D231/16 (2006.01),
C07D231/20 (2006.01), A01N43/56 (2006.01)

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. A01N 43/56, A61K 31/415, C07D 231/14-C07D 231/52

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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)

CAplus (STN), 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 請求の範囲の番号
P X	WO 2005/085234 A2 (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG) 2005.09.15, 特許請求の範囲, 第74頁 (ファミリーなし)	1-8
P Y	WO 2005/077934 A1 (石原産業株式会社) 2005.08.25, 全文 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2004-538327 A (イー・アイ・デュポント・ドゥ・ヌメル・アント・カンパニー) 2004.12.24, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0045】 - 【0121】, 【0240】 & WO 2003/015518 A1	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

09.03.2006

国際調査報告の発送日

20.03.2006

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)

關 政立

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

4 C

8619

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-538328 A (イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌーヴル・アント・カンパニー) 2004. 12. 24, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0033】 - 【0075】, 【0156】 & WO 2003/015519 A1	1-8
Y	WO 2004/067528 A1 (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2004. 08. 12, 特許請求の範囲, 化合物 76 (ファミリーなし)	1-8

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

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

1. ☒ 請求の範囲 9 は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
請求の範囲 9 は、人体における有害生物を除去する方法、すなわち治療による人体の処置方法に関する発明を包含する。
2. ☐ 請求の範囲 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

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

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。