

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2025-513597

(P2025-513597A)

(43)公表日 令和7年4月24日(2025.4.24)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 D 213/80 (2006.01)	C 0 7 D 213/80	C S P 4 H 0 1 1
A 0 1 P 13/00 (2006.01)	A 0 1 P 13/00	
A 0 1 N 43/40 (2006.01)	A 0 1 N 43/40	1 0 1 Q
A 0 1 N 43/80 (2006.01)	A 0 1 N 43/80	1 0 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全77頁)

(21)出願番号	特願2024-563098(P2024-563098)	(71)出願人	520222106
(86)(22)出願日	令和5年4月20日(2023.4.20)		シンジェンタ クロップ プロテクション
(85)翻訳文提出日	令和6年10月24日(2024.10.24)		アクチェンゲゼルシャフト
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/060266		スイス 4 0 5 8 バーゼル ローゼンタ
(87)国際公開番号	WO2023/208710		ールシュトラッセ 6 7
(87)国際公開日	令和5年11月2日(2023.11.2)	(74)代理人	100103610
(31)優先権主張番号	22170271.5		弁理士 ▲吉▼田 和彦
(32)優先日	令和4年4月27日(2022.4.27)	(74)代理人	100109070
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		弁理士 須田 洋之
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV	(74)代理人	100119013
	最終頁に続く		弁理士 山崎 一夫
		(74)代理人	100111796
			弁理士 服部 博信
		(74)代理人	100123766
			弁理士 松田 七重
			最終頁に続く

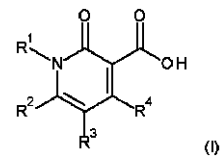
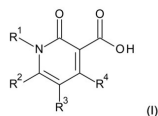
(54)【発明の名称】 除草性 2-オキソニコチン酸誘導体

(57)【要約】

置換基は請求項1に定義されているとおりである、式

(I)

【化1】



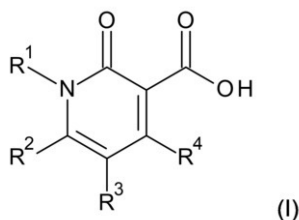
の化合物。本発明はさらに、式 (I) の化合物を含む除草組成物、及び、特に有用な植物の作物における、雑草を防除するための式 (I) の化合物の使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) :

【化 1】



10

(式中、

R^1 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル、フェニル $C_1 \sim C_2$ アルキル、ヘテロアリール、又はヘテロアリール $C_1 \sim C_2$ アルキルであり、ここで、各ヘテロアリール部分は、N、O及びSから個々に選択される1個、2個、若しくは3個のヘテロ原子を含む5員若しくは6員芳香族単環式環であり、ここで、前記フェニル及びヘテロアリール部分は、 R^5 により表される同一であっても若しくは異なってもよい1個、2個、3個、若しくは4個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよく；

R^2 は、水素又は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり；

R^3 は、水素、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、又は $C_2 \sim C_6$ アルキニルであり；

20

R^4 は、 R^6 により表される同一であっても若しくは異なってもよい1個、2個、3個、若しくは4個の基で任意に置換されていてもよいフェニルであり；

R^5 は、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル、又はニトロであり；

R^6 は、シアノ、ニトロ、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホンアミド、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノカルボニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルアミノカルボニル、又はN、N-ジ ($C_1 \sim C_4$ アルキル) アミノカルボニルである)

30

の化合物又はその塩。

【請求項 2】

R^1 が、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル、フェニル $C_1 \sim C_2$ アルキル、ヘテロアリール、又はヘテロアリール $C_1 \sim C_2$ アルキルであり、ここで、各ヘテロアリール部分が、N、O及びSから個々に選択される1個若しくは2個のヘテロ原子を含む5員若しくは6員芳香族単環式環であり、ここで、前記フェニル及びヘテロアリール部分が、 R^5 により表される同一であっても若しくは異なってもよい1個、2個若しくは3個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよい、請求項 1 に記載の化合物。

40

【請求項 3】

R^1 が、水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、フェニル、フェニル $C_1 \sim C_2$ アルキル、又はヘテロアリールであり、ここで、各ヘテロアリール部分が、単一の窒素原子を含む5員若しくは6員芳香族単環式環であり、ここで、前記フェニル及びヘテロアリール部分が、 R^5 により表される同一であっても若しくは異なってもよい1個若しくは2個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよい、請求項 1 又は請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

R^2 が、 $C_1 \sim C_3$ アルキルである、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の化合物。

50

【請求項 5】

R³が、水素、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシC₁～C₄アルキル、C₃～C₆シクロアルキル、C₂～C₃アルケニル、又はC₂～C₄アルキニルである、請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 6】

R⁴が、R⁶により表される同一であっても若しくは異なってもよい1個若しくは2個の基で任意に置換されていてもよいフェニルである、請求項1～5のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 7】

R⁵が、ハロゲン、シアノ、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルコキシC₁～C₃アルキル、又はニトロである、請求項1～6のいずれか一項に記載の化合物。

10

【請求項 8】

R⁶が、シアノ、ニトロ、ハロゲン、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₄ハロアルキル、C₁～C₄ハロアルコキシ、C₁～C₃アルコキシC₁～C₃アルキル、C₁～C₃アルキルスルファニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、C₁～C₂アルキルカルボニル、C₁～C₃アルコキシカルボニル、又はN，N-ジ（C₁～C₂アルキル）アミノカルボニルである、請求項1～7のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 9】

R⁶が、シアノ、ニトロ、又はハロゲンである、請求項1～7のいずれか一項に記載の化合物。

20

【請求項 10】

R⁴が、3，4-ジクロロフェニルである、請求項1～9のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 11】

請求項1～10のいずれか一項に記載の化合物及び農学的に許容可能な配合補助剤を含む除草組成物。

【請求項 12】

少なくとも1種の追加の殺有害生物剤をさらに含む、請求項11に記載の除草組成物。

【請求項 13】

前記追加の殺有害生物剤は、除草剤又は除草剤毒性緩和剤である、請求項12に記載の除草組成物。

30

【請求項 14】

生息地において雑草を防除する方法であって、防除量の請求項11～13のいずれか一項に記載の組成物を雑草の前記生息地へと施用することを含む方法。

【請求項 15】

除草剤としての、請求項1～10のいずれか一項に記載の式(I)の化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば除草性活性を有する有効成分としての除草性ピリドン誘導体に関する。本発明はまた、少なくとも1種のピリドン誘導体を含む農薬組成物、これら化合物の調製プロセス、及び、特に有用な植物の作物における、農業又は園芸における雑草の防除におけるピリドン誘導体又は組成物の使用に関する。

40

【背景技術】

【0002】

欧州特許第0239391号明細書、欧州特許第0127313号明細書、欧州特許第0040082号明細書、英国特許第2328614号明細書、及び英国特許第2182931号明細書は、除草剤としてピリドン誘導体について記載している。

【発明の概要】

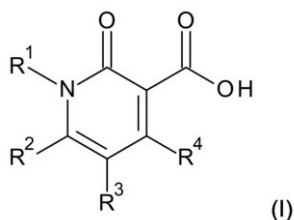
50

【課題を解決するための手段】

【0003】

本発明によれば、式（Ⅰ）：

【化1】



10

（式中、

R^1 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル、フェニル $C_1 \sim C_2$ アルキル、ヘテロアリール、又はヘテロアリール $C_1 \sim C_2$ アルキルであり、ここで、各ヘテロアリール部分は、N、O及びSから個々に選択される1個、2個、若しくは3個のヘテロ原子を含む5員若しくは6員芳香族単環式環であり、ここで、フェニル及びヘテロアリール部分は、 R^5 により表される同一であっても若しくは異なってもよい1個、2個、3個、若しくは4個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよく；

20

R^2 は、水素又は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり；

R^3 は、水素、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、又は $C_2 \sim C_6$ アルキニルであり；

R^4 は、 R^6 により表される同一であっても若しくは異なってもよい1個、2個、3個、若しくは4個の基で任意に置換されていてもよいフェニルであり；

R^5 は、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル、又はニトロであり；

30

R^6 は、シアノ、ニトロ、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホンアミド、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノカルボニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルアミノカルボニル、又はN、N-ジ（ $C_1 \sim C_4$ アルキル）アミノカルボニルである）

の化合物又はその塩を提供する。

【0004】

意外なことに、式（Ⅰ）の新規化合物は、実用的な目的について、きわめて有利なレベルの除草性活性を有することが見出された。

【0005】

本発明の第2の態様によれば、除草性有効量の本発明に係る式（Ⅰ）の化合物を含む農薬組成物が提供される。このような農業組成物は、少なくとも1種の追加の有効成分及び／又は農芸化学的に許容可能な希釈剤若しくはキャリアをさらに含んでもよい。

40

【0006】

本発明の第3の態様によれば、生息地において雑草を防除する方法であって、生息地に、雑草防除量の式（Ⅰ）の化合物を含む組成物を適用するステップを含む方法が提供される。

【0007】

本発明の第4の態様によれば、除草剤としての式（Ⅰ）の化合物の使用が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0008】

50

置換基が「任意に置換されていてもよい」と記載されている場合、これは、1個以上の同等又は異なる置換基、例えば、1個、2個又は3個の R^5 置換基を有していても有していなくてもよいことを意味する。例えば、1、2又は3個のハロゲンにより置換されている $C_1 \sim C_6$ アルキルとしては、特に限定されないが、 $-CH_2Cl$ 、 $-CHCl_2$ 、 $-CCl_3$ 、 $-CH_2F$ 、 $-CHF_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-CH_2CF_3$ 又は $-CF_2CH_3$ 基が挙げられ得る。他の例として、1、2又は3個のハロゲンにより置換されている $C_1 \sim C_6$ アルコキシとしては、特にこれらに限定されないが、 CH_2ClO- 、 $CHCl_2O-$ 、 CCl_3O- 、 CH_2FO- 、 CHF_2O- 、 CF_3O- 、 CF_3CH_2O- 又は CH_3CF_2O- 基が挙げられ得る。

【0009】

本明細書において使用する場合、「シアノ」という用語は、 $-CN$ 基を意味する。

【0010】

本明細書において使用する場合、「ハロゲン」という用語は、フッ素（フルオロ）、塩素（クロロ）、臭素（ブロモ）又はヨウ素（ヨード）を指す。

【0011】

本明細書において使用する場合、用語「ヒドロキシ」又は「ヒドロキシル」は $-OH$ 基を意味する。

【0012】

本明細書において使用する場合、用語「ニトロ」は、 $-NO_2$ 基を意味する。

【0013】

本明細書において使用する場合、用語「アセチル」は、 $-C(O)CH_3$ 基を意味する。

【0014】

本明細書において使用する場合、 $=O$ は、例えば、カルボニル（ $-C(=O)-$ ）基において見出されるようなオキソ基を意味する。

【0015】

本明細書において使用する場合、「 $C_1 \sim C_6$ アルキル」という用語は、炭素及び水素原子のみから構成され、不飽和を含まず、1～6個の炭素原子を有し、並びに、単結合によって分子の残部に結合している直鎖又は分岐鎖炭化水素鎖基を指す。「 $C_1 \sim C_4$ アルキル」及び「 $C_1 \sim C_3$ アルキル」も同様に解釈されるべきである。 $C_1 \sim C_6$ アルキルの例としては、これらに限定されないが、メチル、エチル、 n -プロピル、及び、その異性体、例えば、イソプロピルが挙げられる。「 $C_1 \sim C_6$ アルキレン」基は $C_1 \sim C_6$ アルキルの対応する定義を指すが、ただし、このような基は、2つの単結合によって分子の残部に結合していることを除く。「 $C_1 \sim C_2$ アルキレン」という用語も同様に解釈されるべきである。 $C_1 \sim C_6$ アルキレンの例としては、これらに限定されないが、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 及び $-(CH_2)_3-$ が挙げられる。

【0016】

本明細書において使用する場合、「 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル」という用語は、1つ以上の同一又は異なるハロゲン原子により置換されている、一般的に上記に定義されている $C_1 \sim C_6$ アルキル基を指す。「 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル」及び「 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル」という用語も同様に解釈されるべきである。 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルの例としては、これらに限定されないが、トリフルオロメチルが挙げられる。

【0017】

本明細書において使用する場合、「 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ」という用語は、 R_a が一般的に上記に定義されている $C_1 \sim C_6$ アルキル基である式 $-OR_a$ の基を指す。「 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ」及び「 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ」という用語も同様に解釈されるべきである。 $C_1 \sim C_6$ アルコキシの例としては、これらに限定されないが、メトキシ、エトキシ、1-メチルエトキシ（イソプロポキシ）及びプロポキシが挙げられる。

【0018】

本明細書において使用する場合、「 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ」という用語は、1つ以

10

20

30

40

50

上の同一又は異なるハロゲン原子により置換されている、一般的に上記に定義されている $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基を指す。「 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ」及び「 $C_1 \sim C_3$ ハロアルコキシ」という用語も同様に解釈されるべきである。 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシの例としては、これらに限定されないが、トリフルオロメトキシが挙げられる。

【0019】

本明細書において使用する場合、用語「 $C_2 \sim C_6$ アルケニル」は、炭素及び水素原子のみから構成され、(E)－若しくは(Z)－配置でよい少なくとも2個の二重結合を含有し、2～6個の炭素原子を有し、単結合によって分子の残部に結合している直鎖状若しくは分岐状炭化水素鎖ラジカル基を指す。用語「 $C_2 \sim C_3$ アルケニル」も同様に解釈されるべきである。 $C_2 \sim C_6$ アルケニルの例としては、これらに限定されないが、エテニル（ビニル）、プロパー１－エニル、プロパー２－エニル（アリル）、ブター１－エニルが挙げられる。

10

【0020】

本明細書において使用する場合、用語「 $C_2 \sim C_6$ アルキニル」は、炭素及び水素原子のみから構成され、少なくとも2個の三重結合を含有し、2～6個の炭素原子を有し、単結合によって分子の残部に結合している直鎖状若しくは分岐状炭化水素鎖ラジカル基を指す。用語「 $C_2 \sim C_3$ アルキニル」も同様に解釈されるべきである。 $C_2 \sim C_6$ アルキニルの例としては、これらに限定されないが、エチニル、プロパー１－イニル、ブター１－イニルが挙げられる。

20

【0021】

本明細書において使用する場合、用語「 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル」は、式 R_bOR_a- の基（式中、 R_b は、一般的に上記に定義されている $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、 R_a は、一般的に上記に定義されている $C_1 \sim C_6$ アルキレン基である）を指す。用語「 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル」及び「 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ $C_1 \sim C_3$ アルキル」も同様に解釈されるべきである。

【0022】

本明細書において使用する場合、用語「 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル」は、単環式飽和環系であり、3～6個の炭素原子を含有する基を指す。用語「 $C_3 \sim C_5$ シクロアルキル」及び「 $C_3 \sim C_4$ シクロアルキル」も同様に解釈されるべきである。 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルの例としては、これらに限定されないが、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、及びシクロヘキシルが挙げられる。

30

【0023】

本明細書において使用する場合、用語「 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルアミノカルボニル」は、 $-NHCO(O)-$ リンカーを介して分子の残部に結合している $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル環を指す。 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルアミノカルボニルの例としては、これらに限定されないが、シクロプロピルカルバモイル（すなわち、シクロプロピルアミノカルボニル）が挙げられる。

【0024】

本明細書において使用する場合、用語「フェニル $C_1 \sim C_2$ アルキル」は、上記に定義されている $C_1 \sim C_2$ アルキレンリンカーを介して分子の残部に結合しているフェニル環を指す。フェニル $C_1 \sim C_2$ アルキルの例としては、これらに限定されないが、ベンジル及びフェニルエチルが挙げられる。

40

【0025】

本明細書において使用する場合、用語「ヘテロアリアル」は、窒素、酸素、及び硫黄から個々に選択される1個、2個、若しくは3個のヘテロ原子を含む5員若しくは6員芳香族単環式環基を指す。ヘテロアリアルルの例としては、これらに限定されないが、フラニル、ピロリル、チエニル、ピラゾリル、イミダゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、トリアゾリル、ピラジニル、ピリダジニル、ピリミジル又はピリジルが挙げられる。

【0026】

50

本明細書において使用する場合、用語「ヘテロアリール $C_1 \sim C_2$ アルキル」は、上記に定義されている $C_1 \sim C_2$ アルキレンリンカーを介して分子の残部に結合している一般的に上記に定義されているヘテロアリール環を指す。

【0027】

本明細書において使用する場合、用語「 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニル」は、式 $\sim C(O)R_a$ の基（式中、 R_a は、一般的に上記に定義されている $C_1 \sim C_6$ アルキル基である）を指す。 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニルの例としては、これらに限定されないが、アセチルが挙げられる。

【0028】

本明細書において使用する場合、用語「 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル」は、式 $\sim C(O)OR_a$ の基（式中、 R_a は、一般的に上記に定義されている $C_1 \sim C_6$ アルキル基である）を指す。

10

【0029】

本明細書において使用する場合、用語「 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノカルボニル」は、式 $\sim C(O)NHR_a$ の基（式中、 R_a は、一般的に上記に定義されている $C_1 \sim C_6$ アルキル基である）を指す。 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノカルボニルの例としては、これらに限定されないが、エチルカルバモイル（すなわち、エチルアミノカルボニル）が挙げられる。

【0030】

本明細書において使用する場合、用語「N，N-ジ（ $C_1 \sim C_4$ アルキル）アミノ」は、式 $\sim N(R_a)(R_b)$ の基（式中、 R_a 及び R_b は、それぞれ個々に、一般的に上記に定義されている $C_1 \sim C_4$ アルキル基である）を指す。用語「N，N-ジ（ $C_1 \sim C_3$ アルキル）アミノ」も同様に解釈されるべきである。

20

【0031】

本明細書において使用する場合、用語「N，N-ジ（ $C_1 \sim C_4$ アルキル）アミノカルボニル」は、式 $\sim C(O)N(R_a)(R_b)$ の基（式中、 R_a 及び R_b は、それぞれ個々に、一般的に上記に定義されている $C_1 \sim C_4$ アルキル基である）を指す。用語「N，N-ジ（ $C_1 \sim C_3$ アルキル）アミノカルボニル」も同様に解釈されるべきである。N，N-ジ（ $C_1 \sim C_4$ アルキル）アミノカルボニルの例としては、これらに限定されないが、ジメチルカルバモイル（すなわち、N，N-ジ（メチル）アミノカルボニル）が挙げられる。

30

【0032】

本明細書において使用する場合、「 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルファニル」という用語は、 R_a が一般的に上記に定義されている $C_1 \sim C_6$ アルキル基である式 $\sim SR_a$ の基を指す。「 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルファニル」及び「 $C_1 \sim C_3$ アルキルスルファニル」という用語も同様に解釈されるべきである。 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルファニルの例としては、これらに限定されないが、メチルスルファニルが挙げられる。

【0033】

本明細書において使用する場合、「 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル」という用語は、 R_a が一般的に上記に定義されている $C_1 \sim C_6$ アルキル基である式 $\sim S(O)R_a$ の基を指す。「 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル」及び「 $C_1 \sim C_3$ アルキルスルフィニル」という用語も同様に解釈されるべきである。 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニルの例としては、これらに限定されないが、メチルスルフィニルが挙げられる。

40

【0034】

本明細書において使用する場合、「 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル」という用語は、 R_a が一般的に上記に定義されている $C_1 \sim C_6$ アルキル基である式 $\sim S(O)_2R_a$ の基を指す。「 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル」及び「 $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル」という用語も同様に解釈されるべきである。 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニルの例としては、これらに限定されないが、メチルスルホニルが挙げられる。

【0035】

本明細書において使用する場合、「 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホンアミド」という用語は

50

、式 $\text{—NH—S(O)}_2\text{R}_a$ の基を指し、 R_a は一般的に上記に定義されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基である。

【0036】

1つ以上の可能なステレオジェン要素が式 (I) の化合物に存在する、とは、その化合物が光学異性形態、すなわち、鏡像異性形態又はジアステレオ異性形態をとり得ることを意味する。また、アトロプ異性体は、単結合に係る回転の制限によって生じ得る。式 (I) は、すべてのこれらの可能性のある異性形態及びその混合物を含むことが意図されている。本発明は、式 (I) の化合物に係るすべてのこれらの可能性のある異性形態及びその混合物を含む。同様に、式 (I) は、すべての可能性のある互変異性体を含むことが意図されている。本発明は、式 (I) の化合物に係るすべての可能性のある互変異性形態を含む。

10

【0037】

各事例において、本発明に係る式 (I) の化合物は、遊離形態、又は、塩形態、例えば農学的に使用可能な塩形態である。式 (I) の化合物が、第一級、第二級及び第三級アミン（例えばアンモニア、ジメチルアミン及びトリエチルアミン）を含むアミン、アルカリ金属及びアルカリ土類金属塩基、遷移金属又は第四級アンモニウム塩基と形成し得る塩が好ましい。実施形態の特に好ましい組において、式 (I) の化合物は、クロリド又は 2, 2, 2-トリフルオロ酢酸塩を形成し得る。

【0038】

以下のリストは、式 (I) の化合物を参照して、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 に係る定義（好ましい定義を含む）を提供する。これらの置換基のいずれか1つについて、以下に記載の定義のいずれかは、本書面中以下又は他の箇所に記載されている、いずれかの他の置換基のいずれかの定義と組み合わせられ得る。

20

【0039】

R^1 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、フェニル、フェニル $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ アルキル、ヘテロアリール、又はヘテロアリール $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ アルキルであり、ここで、各ヘテロアリール部分は、N、O及びSから個々に選択される1個、2個、若しくは3個のヘテロ原子を含む5員若しくは6員芳香族単環式環であり、ここで、フェニル及びヘテロアリール部分は、 R^5 により表される同一であっても若しくは異なってもよい1個、2個、3個、若しくは4個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよい。好ましくは、 R^1 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、フェニル、フェニル $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ アルキル、ヘテロアリール、又はヘテロアリール $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ アルキルであり、ここで、各ヘテロアリール部分は、N、O及びSから個々に選択される1個若しくは2個のヘテロ原子を含む5員若しくは6員芳香族単環式環であり、ここで、フェニル及びヘテロアリール部分は、 R^5 により表される同一であっても若しくは異なってもよい1個、2個若しくは3個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよい。より好ましくは、 R^1 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、フェニル、フェニル $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ アルキル、又はヘテロアリールであり、ここで、各ヘテロアリール部分は、N及びOから個々に選択される1個若しくは2個のヘテロ原子を含む5員若しくは6員芳香族単環式環であり、ここで、フェニル及びヘテロアリール部分は、 R^5 により表される同一であっても若しくは異なってもよい1個、2個若しくは3個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよい。さらに好ましくは、 R^1 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキル、フェニル、フェニル $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ アルキル、又はヘテロアリールであり、ここで、各ヘテロアリール部分は、単一の窒素原子を含む5員若しくは6員芳香族単環式環であり、ここで、フェニル及びヘテロアリール部分は、 R^5 により表される同一であっても若しくは異なってもよい1個若しくは2個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよい。さらに好ましくは、 R^1 は、水素、メチル、フェニル、フェニル $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ アルキル、又はピリジルであり、ここで、フェニル及びピリジル部分は、 R^5 により表される同一であっても若しくは異なってもよい1個若しくは2個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよい。またさらに好ましくは、 R^1 は、水素、メチル、フェニル、フェニルメチル（ベンジル）、又はピリジルであり、ここで、フェニル及びピリジル部分は、 R^5 により表される同一

30

40

50

であっても若しくは異なっているいてもよい1個若しくは2個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよい。

【0040】

実施形態の1つの組において、 R^1 は、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、フェニル、フェニル $C_1 \sim C_2$ アルキル、又はヘテロアリールであり、ここで、各ヘテロアリール部分は、単一の窒素原子を含む5員若しくは6員芳香族単環式環であり、ここで、フェニル及びヘテロアリール部分は、 R^5 により表される同一であっても若しくは異なっているいてもよい1個若しくは2個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよい。好ましくは、メチル、フェニル、フェニル $C_1 \sim C_2$ アルキル、又はピリジル、ここで、フェニル及びピリジル部分は、 R^5 により表される同一であっても若しくは異なっているいてもよい1個若しくは2個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよい。より好ましくは、メチル、フェニル、フェニルメチル（ベンジル）、又はピリジル、ここで、フェニル及びピリジル部分は、 R^5 により表される同一であっても若しくは異なっているいてもよい1個若しくは2個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよい。

10

【0041】

実施形態の別の組において、 R^1 は、メチル、4-クロロフェニル、4-フルオロフェニル、3-トリフルオロメチルフェニル、2,4-ジフルオロフェニル、2,4-ジフルオロフェニルメチル、4-クロロ-2-フルオロフェニル、4-クロロ-2-フルオロフェニルメチル、4-シアノ-2-フルオロフェニル、4-シアノ-2-フルオロフェニルメチル、2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル、2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニルメチル、2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル、5-クロロ-3-フルオロ-2-ピリジル、又は3,5-ジクロロ-2-ピリジルである。

20

【0042】

R^2 は、水素又は $C_1 \sim C_6$ アルキルである。好ましくは、 R^2 は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルである。より好ましくは、 R^2 は、水素又は $C_1 \sim C_3$ アルキルである。さらにより好ましくは、 R^2 は、水素又はメチルである。さらにより好ましくは、 R^2 は、メチルである。一実施形態では、 R^2 は、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、好ましくは、メチルである。

【0043】

R^3 は、水素、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、又は $C_2 \sim C_6$ アルキニルである。好ましくは、 R^3 は、水素、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、又は $C_2 \sim C_4$ アルキニルである。より好ましくは、 R^3 は、水素、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_3$ アルケニル、又は $C_2 \sim C_4$ アルキニルである。さらにより好ましくは、 R^3 は、水素、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_3 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_3$ アルケニル、又は $C_2 \sim C_3$ アルキニルである。さらにより好ましくは、 R^3 は、水素、プロモ、クロロ、シアノ、ヒドロキシ、メチル、エチル、メトキシメチル、シクロプロピル、ビニル、又はプロパー-1-イニルである。実施形態の1つの組において、 R^3 は、水素、プロモ、クロロ、ヒドロキシ、メチル、エチル、メトキシメチル、シクロプロピル、又はビニルである。実施形態の別の組において、 R^3 は、プロモ、ヒドロキシ、メチル、メトキシメチル、シクロプロピル、又はビニルである。

30

40

【0044】

R^4 は、 R^6 により表される同一であっても若しくは異なっているいてもよい1個、2個、3個、若しくは4個の基で任意に置換されていてもよいフェニルである。好ましくは、 R^4 は、 R^6 により表される同一であっても若しくは異なっているいてもよい1個、2個、若しくは3個の基で任意に置換されていてもよいフェニルである。より好ましくは、 R^4 は、 R^6 により表される同一であっても若しくは異なっているいてもよい1個若しくは2個の基で

50

任意に置換されていてもよいフェニルである。さらにより好ましくは、 R^4 は、 R^6 により表される同一であっても若しくは異なってもよい2個の基で任意に置換されていてもよいフェニルである。実施形態の1つの組において、 R^4 は、3,4-ジクロロフェニル、3-クロロ-4-シアノフェニル、4-シアノ-3-フルオロフェニル、3-クロロ-4-ニトロフェニル、又は3-フルオロ-4-ニトロフェニルである。実施形態の別の組において、 R^4 は、3,4-ジクロロフェニルである。

【0045】

R^5 は、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル、又はニトロである。好ましくは、 R^5 は、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_3$ アルキル、又はニトロである。より好ましくは、 R^5 は、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ $C_1 \sim C_3$ アルキル、又はニトロである。さらにより好ましくは、 R^5 は、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル、又は $C_1 \sim C_3$ ハロアルコキシである。さらにより好ましくは、 R^5 は、ハロゲン、シアノ、又は $C_1 \sim C_3$ ハロアルキルである。実施形態の1つの組において、 R^5 は、クロロ、フルオロ、シアノ、トリフルオロメチル、又はトリフルオロメトキシである。実施形態の別の組において、 R^5 は、クロロ、フルオロ、シアノ、又はトリフルオロメチルである。

【0046】

R^6 は、シアノ、ニトロ、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホンアミド、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノカルボニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルアミノカルボニル、又はN, N-ジ($C_1 \sim C_4$ アルキル)アミノカルボニルである。好ましくは、 R^6 は、シアノ、ニトロ、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホンアミド、 $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボニル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノカルボニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルアミノカルボニル、又はN, N-ジ($C_1 \sim C_3$ アルキル)アミノカルボニルである。より好ましくは、 R^6 は、シアノ、ニトロ、ハロゲン、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_3$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホンアミド、 $C_1 \sim C_3$ アルキルカルボニル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_3$ アルキルアミノカルボニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルアミノカルボニル、又はN, N-ジ($C_1 \sim C_3$ アルキル)アミノカルボニルである。さらにより好ましくは、 R^6 は、シアノ、ニトロ、ハロゲン、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_2$ アルキルカルボニル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシカルボニル、又はN, N-ジ($C_1 \sim C_2$ アルキル)アミノカルボニルである。実施形態の1つの組において、 R^6 は、シアノ、ニトロ、又はハロゲン、好ましくは、シアノ、ニトロ、フルオロ、又はクロロである。実施形態の別の組において、 R^6 は、ハロゲン、好ましくは、クロロである。

【0047】

本発明による式(I)の化合物において、好ましくは：

R^1 は、水素、メチル、フェニル、フェニル $C_1 \sim C_2$ アルキル、又はピリジルであり、こ

ここで、フェニル及びピリジル部分は、 R^5 により表される同一であっても若しくは異なっているてもよい1個若しくは2個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよく；

R^2 は、水素又はメチルであり；

R^3 は、水素、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、又は $C_2 \sim C_6$ アルキニルであり；

R^4 は、 R^6 により表される同一であっても若しくは異なっているてもよい1個若しくは2個の基で任意に置換されていてもよいフェニルであり；

R^5 は、ハロゲン、シアノ、又はトリフルオロメチルであり；

R^6 は、シアノ、ニトロ、又はハロゲンである。

10

【0048】

実施形態の別の組において、

R^1 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル、フェニル $C_1 \sim C_2$ アルキル、ヘテロアリール、又はヘテロアリール $C_1 \sim C_2$ アルキルであり、ここで、各ヘテロアリール部分は、N、O及びSから個々に選択される1個若しくは2個のヘテロ原子を含む5員若しくは6員芳香族単環式環であり、ここで、フェニル及びヘテロアリール部分は、 R^5 により表される同一であっても若しくは異なっているてもよい1個、2個若しくは3個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよく；

R^2 は、メチルであり；

R^3 は、水素、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、又は $C_2 \sim C_6$ アルキニルであり；

20

R^4 は、3，4-ジクロロフェニルであり；

R^5 は、ハロゲン、シアノ、又はトリフルオロメチルである。

【0049】

実施形態の別の組において、

R^1 は、水素、メチル、フェニル、フェニルメチル、又はピリジルであり、ここで、フェニル及びピリジル部分は、 R^5 により表される同一であっても若しくは異なっているてもよい1個若しくは2個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよく；

R^2 は、メチルであり；

30

R^3 は、水素、ブromo、クロロ、ヒドロキシ、メチル、エチル、メトキシメチル、シクロプロピル、又はビニルであり；

R^4 は、3，4-ジクロロフェニルであり；

R^5 は、クロロ、フルオロ、シアノ、又はトリフルオロメチルである。

【0050】

実施形態の別の組において、

R^1 は、メチル、フェニル、フェニルメチル、又はピリジルであり、ここで、フェニル及びピリジル部分は、 R^5 により表される同一であっても若しくは異なっているてもよい1個若しくは2個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよく；

R^2 は、メチルであり；

40

R^3 は、水素、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、又は $C_2 \sim C_6$ アルキニルであり；

R^4 は、3，4-ジクロロフェニルであり；

R^5 は、クロロ、フルオロ、シアノ、又はトリフルオロメチルである。

【0051】

実施形態の別の組において、

R^1 は、メチル、フェニル、フェニルメチル、又はピリジルであり、ここで、フェニル及びピリジル部分は、 R^5 により表される同一であっても若しくは異なっているてもよい1個若しくは2個の基でそれぞれ任意に置換されていてもよく；

50

R²は、メチルであり；

R³は、ブロモ、クロロ、ヒドロキシ、メチル、エチル、メトキシメチル、シクロプロピル、又はビニルであり；

R⁴は、3，4－ジクロロフェニルであり；

R⁵は、クロロ、フルオロ、シアノ、又はトリフルオロメチルである。

【0052】

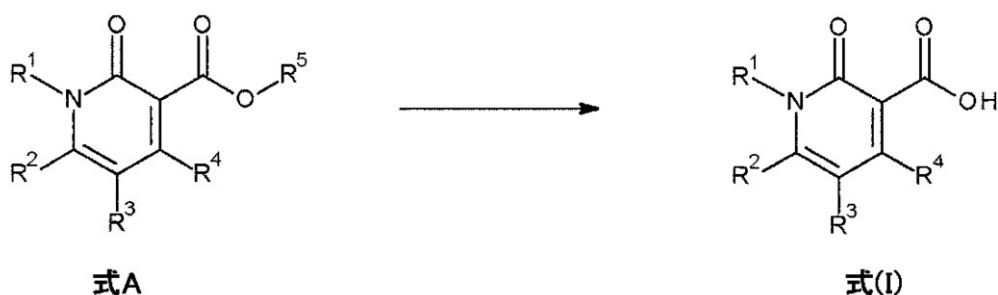
本発明の化合物は、以下のスキームにおいて示されているとおりに形成可能であり、ここでは、別段の定めがある場合を除き、各可変要素の定義は式（I）の化合物について上記に定義されているとおりである。式（I）の化合物を生成するための一般的な方法は以下に記載されている。文中に別段の定めがある場合を除き、R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は、本明細書中において既に定義されているとおりである。本発明の化合物の調製に用いられる出発材料は、通常の商業的な供給業者から購入し得、又は、公知の方法により調製し得る。出発材料並びに中間体は、クロマトグラフィ、結晶化、蒸留及びろ過などの最先端の技法によって、次のステップにおいて使用される前に精製してもよい。

10

【0053】

スキーム 1：

【化 2】



20

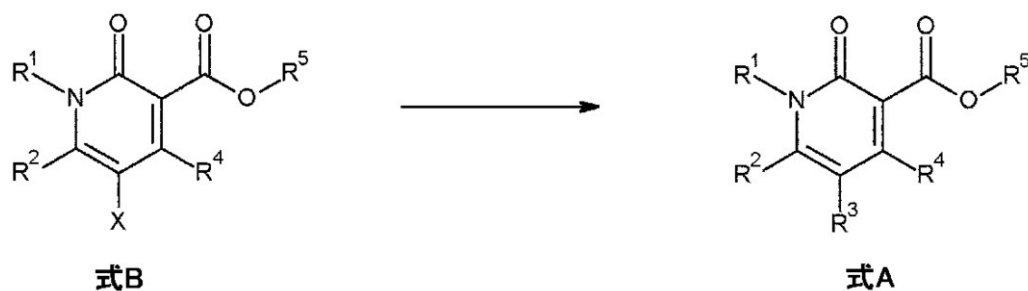
式（I）の化合物は、任意の共溶媒（例えば、水）を伴う好適な溶媒（例えば、メタノール、エタノール、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル若しくはテトラヒドロフラン）中、好適な塩基（例えば、水酸化ナトリウム若しくは水酸化リチウム）又は好適な酸（例えば、トリフルオロ酢酸、塩酸、ギ酸若しくは硫酸）を伴う、式 A の化合物（式中、R⁵は、水素ではないが、任意の C₁～C₆アルキルである）の加水分解によって調製し得る。塩基が使用された場合、好適な酸（例えば、塩酸）による酸性化に続いて生成物が得られた。これを上記のスキーム 1 において示す。

30

【0054】

スキーム 2：

【化 3】



40

式 A の化合物は、金属触媒クロスカップリング反応、例えば、文献の条件と同様の鈴木－宮浦クロスカップリングによって式 B の化合物（式中、X は、Cl 又は Br である）から調製し得る。典型的には、反応は、任意にリガンド（例えば、2－ジシクロヘキシルホスフィノ－2’，6’－ジメトキシビフェニル）を伴う、好適な触媒（例えば、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）、テトラキス（トリフェニルホスフィ

50

ン) パラジウム)、トリス(ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム、若しくはジクロロ(1, 1'-ビス(ジフェニルホスファニル) フェロセン) パラジウム(II) ジクロロメタン付加物) 又は二酢酸パラジウムの存在下で、塩基(例えば、カリウム若しくは炭酸セシウム若しくはリン酸三カリウム)の存在下で、好適な有機溶媒(例えば、1, 4-ジオキサン、トルエン若しくはテトラヒドロフラン)中、及び任意に水の存在下で、高温にて、式Bの化合物と R^3 -ボロン酸、ボロキシン又はテトラフルオロホウ酸塩との反応によって行われる。これを上記のスキーム2において示す。

【0055】

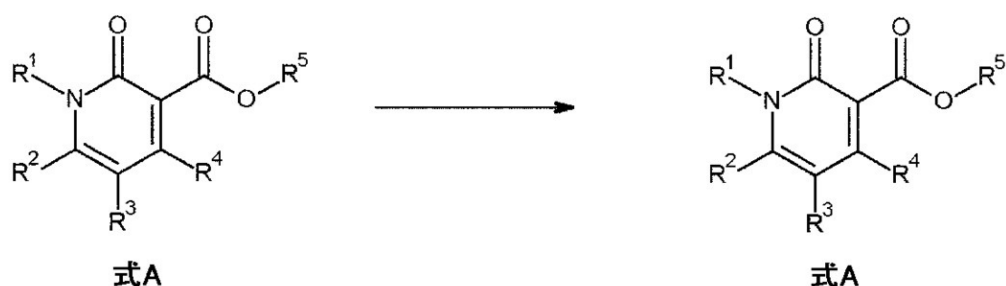
代わりに、式Aの化合物(式中、 R^3 は、シアノである)は、好適な溶媒(例えば、N, N-ジメチルホルムアミド)中、高温にて、好適なシアン化試薬、例えば、シアン化銅との反応によって、式Bの化合物(式中、Xは、Cl又はBrである)から調製し得る。

10

【0056】

スキーム3:

【化4】



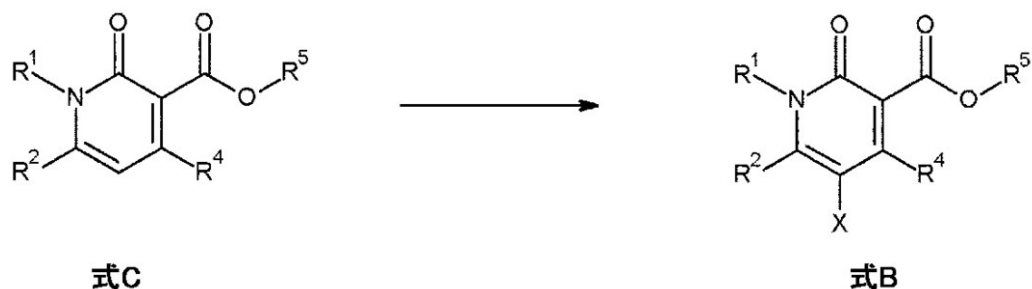
20

別の変換において、式Aの化合物(式中、 R^3 は、 $C_1 \sim C_6$ アルキルである)は、好適な金属触媒(例えば、酸化白金(IV))の存在下で、好適な溶媒(例えば、酢酸エチル)中、室温又は高温にて、水素ガスとの反応によって式Aの化合物(式中、 R^3 は、 $C_2 \sim C_6$ アルケニルである)から調製し得る。これを上記のスキーム3において示す。

【0057】

スキーム4:

【化5】



30

式Bの化合物(式中、Xは、Cl、Br又はIである)は、任意にトリフルオロ酢酸の存在下で、好適な溶媒(例えば、アセトニトリル又はジクロロメタン)中、室温又は高温(例えば、80℃)にて、好適なハロゲン化剤(例えば、N-ヨードスクシンイミド、N-ブロモスクシンイミド又はN-クロロスクシンイミド)による式Cの化合物の処理によって調製し得る。これを上記のスキーム4において示す。

40

【0058】

スキーム5:

50

【化6】



10

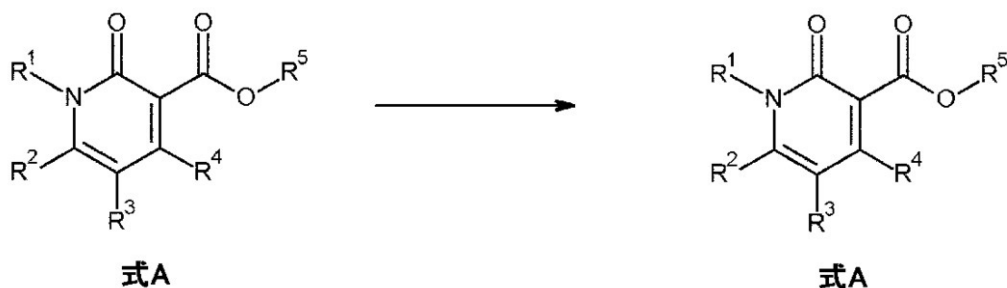
式Cの化合物（式中、 R^1 は、水素である）は、金属触媒クロスカップリング反応、例えば、文献の条件と同様の鈴木－宮浦クロスカップリングによって、式Dの化合物（式中、 X は、ハロゲン（例えば、クロロ）である）から調製し得る。典型的には、反応は、任意にリガンド（例えば、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 6'-ジメトキシビフェニル）を伴う、好適な触媒（例えば、ジクロロ-（クロロメチルクロロニオ）-ビス[シクロペンチル（ジフェニル）ホスファニウムイル]パラジウム（3-）；鉄、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム、若しくはジクロロ（1, 1'-ビス（ジフェニルホスファニル）フェロセン）パラジウム（II）ジクロロメタン付加物）又は二酢酸パラジウムの存在下で、塩基（例えば、カリウム若しくは炭酸セシウム若しくはリン酸三カリウム）の存在下で、好適な有機溶媒（例えば、1, 4-ジオキサン、トルエン若しくは2-メチルテトラヒドロフラン）中、及び任意に水の存在下で、高温にて、式Dの化合物と R^4 -ボロン酸との反応によって行われる。式Dの化合物は市販であるか、又は文献において報告されている方法によって調製し得る。これを上記のスキーム5において示す。

20

【0059】

スキーム6：

【化7】



30

式Aの化合物（式中、 R^1 は、フェニルである）は、文献において報告されているChan Lam条件下で、フェニルボロン酸を伴う銅触媒反応によって、式Aの化合物（式中、 R^1 は、水素である）から調製し得る。典型的には、反応は、塩基（例えば、ピリジン若しくはトリエチルアミン）の存在下で、触媒（例えば、銅（II）アセテート）の存在下で、任意にオキシダント（典型的には、空気）及び添加物（例えば、ホウ酸）の存在下で、好適な溶媒（例えば、アセトニトリル）中、高温にてアリールボロン酸との反応によって行われる。

40

【0060】

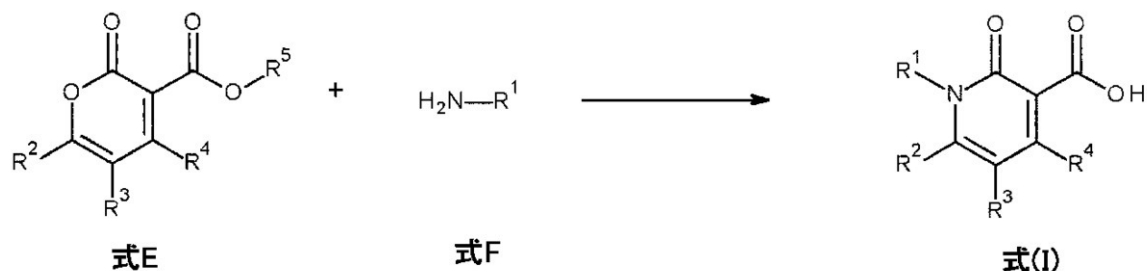
同様の変換において、式Aの化合物（式中、 R^1 は、アルキル（例えば、メチル）である）は、好適な溶媒（例えば、N, N-ジメチルホルムアミド）中、塩基（例えば、炭酸セシウム）の存在下で、またリチウム塩（例えば、塩化リチウム）の存在下で、好適なアルキル化剤（例えば、ヨウ化メチル）によるアルキル化によって式Aの化合物（式中、 R^1 は、水素である）から調製し得る。これを上記のスキーム6において示す。

50

【 0 0 6 1 】

スキーム 7 :

【 化 8 】



10

代わりに、式 (I) の化合物は、高温にて好適な溶媒（例えば、N，N－ジメチルホルムアミド）中、式 E の化合物と式 F の化合物との反応、それに続く室温でのスカンジウムトリフレートとの反応から調製し得る。式 F の化合物は市販であるか、又は文献において報告されている方法によって調製し得る。式 E の化合物は、文献において報告されている方法によって調製し得る。これを上記のスキーム 7 において示す。

【 0 0 6 2 】

本発明はさらに、生息地において雑草を防除する方法を提供するものであり、前記方法は、生息地に対する、雑草防除量の式 (I) の化合物を含む組成物の適用を含む。しかも、本発明はさらに、有用な（作物）植物及び雑草が含まれる生息地において雑草を選択的に防除する方法を提供し得、ここで、この方法は、生息地に対する、雑草防除量の本発明に係る組成物の適用を含む。「防除」とは、駆除、成長の低減若しくは妨害、又は、発芽の防止若しくは低減を意味する。本発明の化合物は、公知の構造的に類似する化合物と比して、かなり向上した選択性を示すことに注目されたい。一般に、防除されるべき植物は、不要な植物（雑草）である。「生息地」とは、植物が成長しているか、又は、成長することとなる領域を意味する。施用は、作物植物の発芽前及び／又は発芽後に生息地に対して行われ得る。好ましくは、本発明の化合物を作物の発芽後に生息地に施用する。いく種かの作物植物は、式 (I) の化合物による除草効果に対して先天的に耐性であり得る。

20

【 0 0 6 3 】

式 (I) の化合物の施用量は広い限度内において様々であり得、土壌の性質、適用方法（発芽前又は発芽後；種子粉衣；蒔き溝への適用；耕耘適用無し等）、作物植物、防除されるべき雑草、卓越的气象条件、並びに、適用方法、適用時期及び標的作物によって左右される他の要因に応じる。本発明に係る式 I の化合物は一般に、10～2500 g / ha、特に25～1000 g / ha、特に25～250 g / haの量で適用される。

30

【 0 0 6 4 】

適用は一般に、典型的にはトラクタに備え付けた大面積用噴霧器によって組成物を吹き付けることにより行われるが、散粉（粉末の場合）、滴下又は灌注などの他の方法もまた使用可能である。

【 0 0 6 5 】

「有用な植物」という用語はまた、従来の交配又は遺伝子操作法によって、プロモキシニルのような除草剤、又は、例えば、4－ヒドロキシフェニルピルビン酸ジオキシゲナーゼ（HPPD）阻害剤、ALS阻害剤、例えばプリミスルフロン、プロスルフロン及びトリフロキシスルフロン、5－エノール－ピロビル－シキメート－3－リン酸塩－シンターゼ（EPSPS）阻害剤、グルタミンシンターゼ（GS）阻害剤若しくはプロトポルフィリノーゲン－オキシダーゼ（PPO）阻害剤などのある分類の除草剤に対する耐性がもたらされた有用な植物を含むと理解されるべきである。従来の交配方法（突然変異誘発）によって、例えばイマザモックスといったイミダゾリノンに対する耐性がもたらされた作物の一例は、Clearfield（登録商標）夏ナタネ（カノーラ）である。遺伝子操作法によって除草剤又はあるクラスの除草剤に対する耐性がもたらされた作物の例とし

40

50

ては、商品名 Roundup Ready (登録商標)、Herculex I (登録商標) 及び Liberty Link (登録商標) で市販されているグリホサートー及びグルホシネートー耐性トウモロコシ品種が挙げられる。

【0066】

「有用な植物」という用語は、例えば、特にバチルス属 (*Bacillus*) のものといったトキシンー産生バクテリア由来の公知のものなどの1種以上の選択的に作用するトキシンを合成可能であるよう、組み換えDNA技術を用いて形質転換された有用な植物をも含むと理解されるべきである。

【0067】

このような植物の例は、Yield Gard (登録商標) (CryIA(b) トキシンを発現するトウモロコシ品種) ; Yield Gard 根食い線虫 (登録商標) (CryIIIB(b1) トキシンを発現するトウモロコシ品種) ; Yield Gard Plus (登録商標) (CryIA(b) 及びCryIIIB(b1) トキシンを発現するトウモロコシ品種) ; Starlink (登録商標) (Cry9(c) トキシンを発現するトウモロコシ品種) ; Herculex I (登録商標) (CryIF(a2) トキシン及び酵素ホスフィノトリシンN-アセチルトランスフェラーゼ (PAT) を発現して、除草剤グルホシネートアンモニウムに対する耐性を達成しているトウモロコシ品種) ; NuCOTN 33B (登録商標) (CryIA(c) トキシンを発現する綿品種) ; Bollgard I (登録商標) (CryIA(c) トキシンを発現する綿品種) ; Bollgard II (登録商標) (CryIA(c) 及びCryIIA(b) トキシンを発現する綿品種) ; VIPCOT (登録商標) (VIPトキシンを発現する綿品種) ; New Leaf (登録商標) (CryIIIAトキシンを発現するジャガイモ品種) ; Nature Gard (登録商標) Agrisure (登録商標) GT利点 (GA21グリホサート耐性形質)、Agrisure (登録商標) CB利点 (Bt11コーン穿孔性害虫 (CB) 形質)、Agrisure (登録商標) RW (コーン根食い線虫形質) 及びProtecta (登録商標) である。

【0068】

植物作物又はその種子材料は共に、除草剤に耐性であると共に、同時に、昆虫による摂食 (「スタック型」トランスジェニックイベント) に耐性であることが可能である。例えば、種子は、殺虫性Cry3タンパク質発現能を有する一方で、同時に、グリホサートに耐性であることが可能である。

【0069】

作物植物はまた、交配又は遺伝子操作に係る従来の方法により得ることが可能であると共に、いわゆる出力形質 (例えば向上した保管安定性、より高い栄養価、及び、向上した風味) を含むものを含むと理解されるべきである。

【0070】

式(I)の化合物 (又はこれを含む組成物) は、不要な植物 (総括して「雑草」) の防除に用いることが可能である。防除される雑草は、例えばアグロステス属 (*Agrostis*)、スズメノテッポウ属 (*Alopecurus*)、カラスムギ属 (*Avena*)、ブラキアリア属 (*Brachiaria*)、スズメノチャヒキ属 (*Bromus*)、ケンクルス属 (*Cenchrus*)、カヤツリグサ属 (*Cyperus*)、メヒシバ属 (*Digitaria*)、エキノクロア属 (*Echinochloa*)、オヒシバ属 (*Eleusine*)、ドクムギ属 (*Lolium*)、モノコリア属 (*Monochoria*)、ロットボエリア属 (*Rottboellia*)、オモダカ属 (*Sagittaria*)、ホタルイ属 (*Scirpus*)、セタリア属 (*Setaria*) 及びモロコシ属 (*Sorghum*) といった単子葉種、並びに、例えばイチビ属 (*Abutilon*)、アマランサス属 (*Amaranthus*)、ブタクサ属 (*Ambrosia*)、アカザ属 (*Chenopodium*)、キク属 (*Chrysanthemum*)、イズハハコ属 (*Conyza*)、ヤエムグラ属 (*Galium*)、サツマイモ属 (*Ipomoea*)、オランダガラシ属 (*Nasturtium*)、シダ属 (*Sida*)、シロガラシ属 (*Sinapis*)

、ナス属 (Solanum)、ハコベ属 (Stellaria)、クワガタソウ属 (Veronica)、ビオラ属 (Viola) 及びオナモミ属 (Xanthium) といった双子葉種の両方であり得る。

【0071】

式 (I) の化合物は、未変性の形態で使用され得るか、又は、好ましくは、除草組成物を提供するために配合物の当該技術分野において従来採用されている補助剤と一緒に、キャリア、溶剤及び表面活性薬剤 (SAA) などの配合補助剤を用いて、使用され得る。本発明は従って、少なくとも1種の式 (I) の化合物と、農学的に許容可能なキャリアと、任意に補助剤とを含む除草組成物をさらに提供する。農業的に許容可能なキャリアは、例えば農業用の使用に好適なキャリアである。農業用キャリアは、当該技術分野において周知である。

10

【0072】

除草組成物は一般に、0.1~99重量%、特に0.1~95重量%の式 (I) の化合物と、好ましくは0~25重量%の表面活性物質を含む1~99.9重量%の配合補助剤を含む。

【0073】

組成物は、多数の配合物タイプから選択可能である。これらとしては、エマルジョン濃縮物 (EC)、懸濁液濃縮物 (SC)、サスポエマルジョン (SE)、カプセル懸濁液 (CS)、水分散性顆粒 (WG)、乳化性顆粒 (EG)、油中水型エマルジョン (EO)、水中油型エマルジョン (EW)、マイクロエマルジョン (ME)、油分散体 (OD)、混油性フロアブル剤 (OF)、混油性液体 (OL)、可溶性濃縮物 (SL)、超低体積懸濁液 (SU)、超低体積液体 (UL)、工業用濃縮物 (TK)、分散性濃縮物 (DC)、可溶性粉末 (SP)、水和剤 (WP) 及び可溶性顆粒 (SG) が挙げられる。いずれかの事例において選択される配合物タイプは、想定される特定の目的、並びに、式 (I) の化合物の物理的、化学的及び生物学的特性に応じることとなる。

20

【0074】

可溶性粉末 (SP) は、式 (I) の化合物を、1種以上の水溶性無機塩 (重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム又は硫酸マグネシウムなど) 若しくは1種以上の水溶性有機固形分 (多糖類など)、及び、任意により、1種以上の湿潤剤、1種以上の分散剤、又は、前記薬剤の混合物と混合して、水への分散性／溶解度を向上させることにより調製され得る。次いで、混合物は微粉末に粉碎される。同様の組成物を粒状化して、水溶性顆粒 (SG) を形成することもできる。

30

【0075】

水和剤 (WP) は、式 (I) の化合物を、1種以上の固体希釈剤又はキャリア、1種以上の湿潤剤、並びに、好ましくは、1種以上の分散剤、及び、任意により、1種以上の懸濁剤と混合して、液体における分散性を促進させることにより調製され得る。次いで、混合物は微粉末に粉碎される。同様の組成物が粒状化されて、水分散性顆粒 (WG) が形成されてもよい。

【0076】

顆粒 (GR) は、式 (I) の化合物と、1種以上の粉末固体希釈剤若しくはキャリアとの混合物を造粒することにより形成され得、又は、式 (I) の化合物 (又は、好適な薬剤中のその溶液) を多孔性の顆粒状材料 (軽石、アタパルジャイトクレイ、フーラー土、キースラガー、珪藻土又は粉碎されたトウモロコシ穂軸など) 中に吸収させ、若しくは、式 (I) の化合物 (又は、好適な薬剤中のその溶液) を硬質の核材料 (砂、ケイ酸、炭酸塩鉱物、硫酸塩又はリン酸塩など) に吸収させ、必要に応じて乾燥させることにより予め形成されている圧縮粉顆粒から形成され得る。吸収又は吸着を助けるために通常用いられる薬剤としては、溶剤 (脂肪族及び芳香族石油溶剤、アルコール、エーテル、ケトン、並びに、エステルなど) 及び固着材 (ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、デキストリン、糖質及び植物油など) が挙げられる。1種以上の他の添加剤もまた顆粒中に含まれていてもよい (例えば、乳化剤、湿潤剤又は分散剤)。

40

50

【0077】

分散性濃縮物（DC）は、式（I）の化合物を水、又は、ケトン、アルコール或いはグリコールエーテルなどの有機溶剤中に溶解させることにより調製され得る。これらの溶液は、表面活性剤を含有していてもよい（例えば、水による希釈を向上させるか、又は、噴霧タンク中での結晶化を防止するため）。

【0078】

乳化性濃縮物（EC）又は水中油型エマルジョン（EW）は、式（I）の化合物を有機溶剤（任意により、1種以上の湿潤剤、1種以上の乳化剤又は前記薬剤の混合物を有する）中に溶解させることにより調製され得る。ECにおいて好適に用いられる有機溶剤としては、芳香族炭化水素（SOLV ESSO 100、SOLV ESSO 150及びSOLV ESSO 200（SOLV ESSOは登録商標である）により例示されるアルキルベンゼン又はアルキルナフタレンなど）、ケトン（シクロヘキサノン又はメチルシクロヘキサノンなど）、及び、アルコール（ベンジルアルコール、フルフリルアルコール又はブタノールなど）、N-アルキルピロリドン（N-メチルピロリドン又はN-オクチルピロリドンなど）、脂肪酸ジメチルアミド（C₈～C₁₀脂肪酸ジメチルアミドなど）、及び、塩素化炭化水素が挙げられる。EC生成物は、水に添加されると自然に乳化して、適切な器具での噴霧用途が可能なほどに十分な安定性を有するエマルジョンをもたらし得る。

【0079】

EWの調製では、液体（室温で液体ではない場合には、典型的には70℃未満といった適切な温度で溶融されていてもよい）として、又は、溶液（適切な溶剤中に溶解させることにより）で式（I）の化合物を得、次いで、得られた液体又は溶液が1種以上のSAAを含有する水中に、高せん断下で乳化してエマルジョンがもたらされる。EWにおいて好適に用いられる溶剤としては、植物油、塩素化炭化水素（クロロベンゼンなど）、芳香族溶剤（アルキルベンゼン又はアルキルナフタレンなど）、及び、水への溶解度が低い他の適切な有機溶剤が挙げられる。

【0080】

ミクロエマルジョン（ME）は、1種以上の溶剤と1種以上のSAAとのブレンドを水と混合して、熱力学的に安定な等方性液体配合物を自然にもたらしことにより調製され得る。式（I）の化合物は、最初は、水又は溶剤／SAAブレンドのいずれかの中に存在している。MEにおいて好適に用いられる溶剤としては、EC又はEWにおける使用について前述されているものが挙げられる。MEは、水中油型又は油中水型系のいずれかであり得（どちらの系が存在しているかは、伝導率の測定によって判定され得る）、同一の配合物中の水溶性及び油溶性有害生物防除剤の混合に好適であればよい。MEは、マイクロエマルジョンのままで、又は、従来の水中油型エマルジョンを形成して水中に好適に希釈される。

【0081】

懸濁液濃縮物（SC）は、式（I）の化合物の微細な不溶性固体粒子の水性又は不水性懸濁液を含んでいてもよい。SCは、式（I）の固体化合物を、好適な媒体中で、任意により1種以上の分散剤と共にボールミル又はビーズミルにかけて、化合物の微細な粒子懸濁液をもたらすことにより調製され得る。1種以上の湿潤剤が組成物中に含まれていてもよく、懸濁剤が、粒子の沈降速度を低減するために含まれていてもよい。或いは、式（I）の化合物は、乾式ミルにかけられ、及び、明細書中に上述されている薬剤を含有する水に添加されることにより、所望の最終生成物がもたらされてもよい。

【0082】

エアロゾル配合物は、式（I）の化合物及び好適な噴射剤（例えばn-ブタン）を含む。式（I）の化合物はまた、好適な媒体（例えば水、又は、n-プロパノールなどの水和性の液体）中に溶解又は分散されて、非加圧式の手動噴霧ポンプにおける使用のための組成物がもたらされてもよい。

【0083】

カプセル懸濁液（CS）は、EW配合物の調製と同様に調製され得るが、油滴の各々が

10

20

30

40

50

高分子シェルに内包されており、式（Ⅰ）の化合物と、任意により、これのためのキャリア又は希釈剤とが含有されている、油滴の水性分散体を得られるような追加の重合ステージが伴う。高分子シェルは、界面重縮合反応若しくはコアセルベーション手法の一方により生成され得る。組成物は式（Ⅰ）の化合物の徐放をもたらし得、種子処理に用いられ得る。式（Ⅰ）の化合物はまた、生分解性高分子マトリックス中に配合されて、化合物がゆっくりとした徐放性とされてもよい。

【0084】

組成物は、例えば、式（Ⅰ）の化合物の濡れ性、保持性若しくは表面上での分布性；被処理表面上での雨に対する耐性；又は、摂取若しくは易動性を向上させることにより、組成物の生物学的性能を向上するために、1種以上の添加剤を含んでいてもよい。このような添加剤としては、表面活性剤（SAA）、例えば一定の鉱油又は天然の植物油（大豆油及びナタネ油など）といった油系の噴霧添加剤、メチル化ナタネ油（MRSO）などの変性植物油、及び、これらと他の生体活性増強（bio-enhancing）補助剤（式（Ⅰ）の化合物の作用を補助若しくは改変し得る処方成分）とのブレンドが挙げられる。

【0085】

湿潤剤、分散剤及び乳化剤は、カチオン性、アニオン性、両性又はノニオン性のSAAであり得る。

【0086】

好適なカチオン性のSAAとしては、第四級アンモニウム化合物（例えばセチルトリメチルアンモニウムブロミド）、イミダゾリン及びアミン塩が挙げられる。

【0087】

好適なアニオン性SAAとしては、脂肪酸のアルカリ金属塩、脂肪族モノエステルの硫酸塩（例えばラウリル硫酸ナトリウム）、スルホン化芳香族化合物の塩（例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム、ブチルナフタレンスルホネート、及び、ジーイソプロピルーナフタレンスルホン酸ナトリウムとトリイソプロピルーナフタレンスルホン酸ナトリウムとの混合物）、エーテル硫酸塩、アルコールエーテル硫酸塩（例えばラウレスー3硫酸ナトリウム）、エーテルカルボキシレート（例えばラウレスー3炭酸ナトリウム）、リン酸エステル（例えば、ラウリルアルコールと四リン酸との反応といった1種以上の脂肪族アルコールとリン酸（主にモノエステル）又は五酸化リン（主にジーエステル）との反応からの生成物；また、これらの生成物はエトキシ化されていてもよい）、スルホスクシナメート、パラフィン又はオレフィンスルホン酸塩、タウレート、リグノスルホネート、及び、トリスチリルフェノールのリン酸塩／硫酸塩が挙げられる。

【0088】

好適な両性SAAとしては、ベタイン、プロピオネート、及び、グリシネートが挙げられる。

【0089】

好適なノニオン性のSAAとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、又は、これらの混合物などのアルキレンオキシドと、脂肪族アルコール（オレイルアルコール又はセチルアルコールなど）若しくはアルキルフェノール（オクチルフェノール、ノニルフェノール又はオクチルクレゾールなど）との縮合物；長鎖脂肪酸又はヘキシトール無水物由来の部分エステル；前記部分エステルとエチレンオキシドとの縮合物；ブロックポリマー（エチレンオキシド及びプロピレンオキシドを含む）；アルカノールアミド；単純エステル（例えば脂肪酸ポリエチレングリコールエステル）；アミンオキシド（例えばラウリルジメチルアミンオキシド）；レシチン並びにそのソルビタン及びエステル、アルキルポリグリコシド及びトリスチリルフェノールが挙げられる。

【0090】

好適な懸濁剤としては、親水性コロイド（多糖類、ポリビニルピロリドン又はナトリウムカルボキシメチルセルロースなど）及び膨潤粘土（ベントナイト又はアタパルジャイトなど）が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0091】

本発明の化合物はまた、1種若しくは複数種の追加の除草剤及び／又は植物成長調節剤との混合物において用いることが可能である。このような追加の除草剤又は植物成長調節剤の例としては、アセトクロール、アシフルオルフェン（アシフルオルフェン－ナトリウムを含む）、アクロニフェン、アメトリン、アミカルバゾン、アミノピラリド、アミノトリアゾール、アトラジン、ベフルブタミド－M、ベンキトリオン、ベンスルフロン（ベンスルフロ－ン－メチルを含む）、ベントゾン、ビシクロピロン、ピラナホス、ビピラゾン、ビスピリバック－ナトリウム、ピクスロゾン、プロコロゾン、プロマシル、プロモキシニル、ブタクロール、ブタフェナシル、カルフェントラゾン（カルフェントラゾン－エチルを含む）、クロランスラム（クロランスラム－メチルを含む）、クロリムロン（クロリムロン－エチルを含む）、クロロトルロン、クロルスルフロ－ン、シンメチリン、クラシホス、クレトジム、クロジナホップ（クロジナホップ－プロパルギルを含む）、クロマゾン、クロピラリド、シクロピラニル、シクロピリモレート、シクロスルファミロン、シハロホップ（シハロホップ－ブチルを含む）、2，4－D（そのコリン塩及び2－エチルヘキシルエステルを含む）、2，4－DB、デスメディファム、ジカンバ（そのアルミニウム、アミノプロピル、ビス－アミノプロピルメチル、コリン、ジクロロプロップ、ジグリコールアミン、ジメチルアミン、ジメチルアンモニウム、カリウム及びナトリウム塩を含む）ジクロスラム、ジフルヘニカン、ジフルフェンゾピル、ジメタクロール、ジメテナミド－P、ジオキソピリトリオン、ダイコートジプロミド、ジウロン、エピリフェナシル、エタルフルラリン、エトフメセート、フェノキサプロップ（フェノキサプロップ－P－エチルを含む）、フェノキサスルフォン、フェンピラゾン、フェンキノトリオン、フェントラザミド、フラザスルフロ－ン、フロラスラム、フロルピラウキシフェン（フロルピラウキシフェン－ベンジルを含む）、フルアジホップ（フルアジホップ－P－ブチルを含む）、フルカルバゾン（フルカルバゾン－ナトリウムを含む）、フルクロラミノピル（フルクロラミノ－テフリルを含む）、フルフェナセツト、フルフェノキシマシル、フルメツラム、フルミオキサジン、フルオメツロン、フォメサフェンフルピルスルフロ－ン（フルピルスルフロ－ン－メチル－ナトリウムを含む）、フルロキシピル（フルロキシピル－メブチルを含む）、フルスルフィナム、フォメサフェン、ホラムスルフロ－ン、グルホシネート（L－グルホシネート及び両方のアンモニウム塩を含む）、グリホサート（そのジアンモニウム、イソプロピルアンモニウム及びカリウム塩を含む）、ハラウキシフェン（ハラウキシフェン－メチルを含む）、ハロキシホップ（ハロキシホップ－メチルを含む）、ヘキサジノン、ヒダントシジン、イカホリン（イカホリン－メチルを含む）、イマザモックス（R－イマザモックスを含む）、イマザピック、イマザピル、イマゼタピル、インダジフラム、インドロ－キシピル（インドロ－キシピル－シアノメチルを含む）、イオドスルフロ－ン（イオドスルフロ－ン－メチル－ナトリウムを含む）、イオフェンスルフロ－ン（イオフェンスルフロ－ン－ナトリウムを含む）、アイオキシニル、イブトリアゾピリド、イソプロツロン、イソキサフルトール、ランコトリオン、MCPA、MCPB、メコプロップ－P、メソスルフロ－ン（メソスルフロ－ン－メチルを含む）、メソトリオン、メタミトロン、メタザクロール、メチオゾリン、メトラクロール、メトスラム、メトリブジン、メトスルフロ－ン、ナプロパミド、ニコスルフロ－ン、ノルフラゾン、オキサジアゾン、オキサスルフロ－ン、オキシフルオルフェン、パラコートジクロリド、ペンディメタリン、ペノキススラム、フェンメディファム、ピクロラム、ピノキサデン、プレチラクロール、プリミスルフロ－ン－メチル、プロメトリン、プロパニル、プロパキサホップ、プロピリスルフロ－ン、プロピザミド、プロスルホカルブ、プロスルフロ－ン、ピラクロニル、ピラフルフェン（ピラフルフェン－エチルを含む）、ピラキネート、ピラスルホトール、ピリデート、ピリフタリド、ピリフルベンゾキシム、ピリミスルファン、ピロキサスルホン、ピロキスラム、キンクロラック、キンメラック、キザロホップ（キザロホップPエチル及びキザロホップ－P－テフリルを含む）、リミソキサフェン、リムスルフロ－ン、サフルフェナシル、セトキシジム、シマジン、S－メタロクロル、スルフェントラゾン、スルホスルフロ－ン、テブチウロン、テフリルトリオン、テンボトリオン、テルブチラジン、テルブトリン、テトフルピロリメト、チエ

ンカルバゾン、チフェンスルフロン、チアフェナシル、トルピラレート、トブラメゾン、
 トラルコキシジム、トリアファモン、トリアレート、トリアスルフロン、トリベヌロン（
 トリベヌロン－メチルを含む）、トリクロピル、トリフロキシスルフロン（トリフロキシ
 スルフロン－ナトリウムを含む）、トリフルジモキサジン、トリフルラリン、トリフルス
 スルフロン、トリピラスルホン、3－（2－クロロ－4－フルオロ－5－（3－メチル－2
 , 6－ジオキソ－4－トリフルオロメチル－3, 6－ジヒドロピリミジン－1（2H）－
 イル）フェニル）－5－メチル－4, 5－ジヒドロイソキサゾール－5－カルボン酸エチ
 ルエステル、4－ヒドロキシ－1－メトキシ－5－メチル－3－〔4－（トリフルオロメ
 チル）－2－ピリジル〕イミダゾリジン－2－オン、4－ヒドロキシ－1, 5－ジメチル
 －3－〔4－（トリフルオロメチル）－2－ピリジル〕イミダゾリジン－2－オン、5－
 エトキシ－4－ヒドロキシ－1－メチル－3－〔4－（トリフルオロメチル）－2－ピリ
 ジル〕イミダゾリジン－2－オン、4－ヒドロキシ－1－メチル－3－〔4－（トリフル
 オロメチル）－2－ピリジル〕イミダゾリジン－2－オン、4－ヒドロキシ－1, 5－ジ
 メチル－3－〔1－メチル－5－（トリフルオロメチル）ピラゾール－3－イル〕イミダ
 ザゾリジン－2－オン、（4R）1－（5－tert－ブチルイソオキサゾール－3－イル
 ）－4－エトキシ－5－ヒドロキシ－3－メチル－イミダゾリジン－2－オン、（1RS
 , 5SR）－3－〔2－メトキシ－4－（プロパ－1－イン－1－イル）フェニル〕－4
 －オキソビシクロ〔3.2.1〕オクタ－2－エン－2－イルメチルカーボネート、エチ
 ル－2－〔〔3－〔〔3－クロロ－5－フルオロ－6－〔3－メチル－2, 6－ジオキソ
 －4－（トリフルオロメチル）ピリミジン－1－イル〕－2－ピリジル〕オキシ〕アセテ
 ート、メチル2－〔2－〔2－ブromo－4－フルオロ－5－〔3－メチル－2, 6－ジオ
 キソ－4－（トリフルオロメチル）ピリミジン－1－イル〕フェノキシ〕フェノキシ〕－
 2－メトキシ－アセテート、6－クロロ－4－（2, 7－ジメチル－1－ナフチル）－5
 －ヒドロキシ－2－メチル－ピリダジン－3－オン、（2－フルオロフェニル）メチル6
 －アミノ－5－クロロ－2－（4－クロロ－2－フルオロ－3－メトキシ－フェニル）ピ
 リミジン－4－カルボキシレート、6－アミノ－5－クロロ－2－（4－クロロ－2－フ
 ルオロ－3－メトキシ－フェニル）ピリミジン－4－カルボン酸、及びメチル3－〔2－
 クロロ－5－〔3, 6－ジヒドロ－3－メチル－2, 6－ジオキソ－4－（トリフルオロ
 メチル）－1（2H）－ピリミジニル〕－4－フルオロフェニル〕－3a, 4, 5, 6－
 テトラヒドロ－6－メチル－6a－シクロペンタ〔d〕イソオキサゾール－6a－カルボ
 キシレートが挙げられる。

10

20

30

【0092】

式（I）の化合物の混合相手はまた、例えばThe Pesticide Manual, Nineteenth Edition, British Crop Protection Council, 2021において記載されているとおり、エステル又は塩の形態であってもよい。

【0093】

混合物は、上記の配合物において有利に用いられることが可能である（この場合、「有効成分」は式（I）の化合物と混合相手とのそれぞれの混合物に関連する）。

【0094】

本発明の化合物又は混合物は、1種以上の除草剤毒性緩和剤と組み合わせても使用可能である。このような毒性緩和剤の例としては、ベノキサコール、クロキントセット（クロキントセットメキシルを含む）、シプロスルファミド、ジクロルミド、フェンクロラゾール（フェンクロラゾール－エチルを含む）、フェンクロリム、フルキソフェニム、フリラゾール、イソキサジフェン（イソキサジフェン－エチルを含む）、メフェンピル（メフェンピル－ジエチルを含む）、メトカミフェン及びオキサベトリニルが挙げられる。式Iの化合物と、シプロスルファミド、イソキサジフェン－エチル、クロキントセットメキシル及び／又はメトカミフェンとの混合物が特に好ましい。

40

【0095】

式（I）の化合物の毒性緩和剤はまた、例えばThe Pesticide Manu

50

al, 19th Edition (BCPC), 2021に記載されているとおり、エステル又は塩の形態であり得る。クロキントセットメキシルに対する言及はまた、国際公開第02/34048号に開示されているとおり、そのリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、アンモニウム、第四級アンモニウム、スルホニウム又はホスホニウム塩にも適用される。

【0096】

好ましくは、式(I)の化合物対毒性緩和剤の混合比は、100:1~1:10、特に20:1~1:1である。

【0097】

式(I)の化合物は通常農薬組成物の形態で用いられ、処理されるべき作物領域又は植物に、さらなる化合物と同時に、又は、順次に適用されることが可能である。これらのさらなる化合物は、例えば肥料若しくは微量元素供与物、又は、植物の成長に影響を及ぼす他の調製物であることが可能である。これらはまた、選択的な除草剤若しくは非選択的な除草剤、並びに、殺虫剤、殺菌・殺カビ剤、殺菌剤、殺線虫剤、軟体動物駆除剤、又は、これらの調製物の数種の混合物であることが可能であり、所望の場合には配合物の当該技術分野において慣例的に利用されるさらなるキャリア、界面活性剤若しくは適用促進補助剤を伴うことが可能である。

10

【0098】

本明細書において用いられる場合、「生息地」という用語は、植物が成長している圃場、又は栽培されている植物の種子が播種された圃場、又は種子が土壤に蒔かれることとなる圃場を意味する。これは、土壤、種子及び実生並びに確立した植生を含む。

20

【0099】

「植物」という用語は、種子、実生、苗、根、塊茎、茎、柄、群葉及び果実を含む植物のすべての物理的な部分を指す。

【0100】

「植物繁殖材料」という用語は、その増殖に用いられ得る種子などの植物の生殖部及び挿し木若しくは例えばジャガイモといった塊茎などの栄養体を表すと理解される。例えば種子（厳密な意味で）、根、果実、塊茎、鱗茎、根茎及び植物の部分が挙げられ得る。発芽後若しくは土壤から出芽した後に移植されることとなる発芽した植物及び若芽も挙げられる。これらの若芽は、移植前に浸漬による完全又は部分的な処置によって保護され得る。好ましくは、「植物繁殖材料」は、種子を表すと理解される。

30

【0101】

慣用名を用いて本明細書において言及される殺有害生物剤は、例えば、“The Pesticide Manual”, 19th Ed., British Crop Protection Council 2021から公知である。

【0102】

式(I)の化合物は、未変性の形態で使用され得るか、又は、好ましくは、配合物の当該技術分野において従来採用されている補助剤と一緒に使用され得る。この目的のために、これらは、公知の様式において、乳化性濃縮物、コーティング用ペースト、直接噴射可能若しくは希釈可能な溶液又は懸濁液、希釈エマルジョン、水和剤、可溶性粉末、粉剤、粒質物及び例えば高分子物質中のカプセルに簡便に配合され得る。組成物のタイプと同様に、吹付け、霧吹き、散粉、散布、コーティング又は掛け流しなどの施用方法は、意図される目的及びその時点での状況に応じて選択される。組成物は、安定化剤、消泡剤、粘度調節剤、バインダ又は粘着剤並びに肥料、微量元素の供給源又は特別な効果を得るための他の配合物などのさらなる補助剤も含有し得る。

40

【0103】

例えば、農業に用いられる好適なキャリア及び補助剤は、固体又は液体であり得、配合技術において有用な物質であり、例えば天然若しくは再生ミネラル物質、溶剤、分散剤、湿潤剤、粘着剤、増粘剤、バインダ又は肥料である。このようなキャリアは、例えば、国際公開第97/33890号に記載されている。

50

【 0 1 0 4 】

式 (I) の化合物は、通常、組成物の形態で用いられ、処理されるべき作物領域又は植物にさらなる化合物と同時に又は順次に適用され得る。これらのさらなる化合物は、例えば、肥料若しくは微量元素供与物又は植物の成長に影響を及ぼす他の調製物であり得る。これらは、選択的な除草剤若しくは非選択的な除草剤並びに殺虫剤、殺菌・殺力ビ剤、殺菌剤、殺線虫剤、軟体動物駆除剤又はこれらの調製物の数種の混合物でもあり得、所望の場合には、配合物の当該技術分野において慣例的に利用されるさらなるキャリア、界面活性剤若しくは施用促進補助剤を伴う。

【 0 1 0 5 】

式 (I) の化合物は、組成物における唯一の有効成分であり得、また適切な場合、殺有害生物剤、殺菌・殺力ビ剤、共力剤、除草剤又は植物成長調節剤などの 1 種以上の追加の有効成分と混合され得る。追加の有効成分は、いくつかの場合、予期しない相乗的活性をもたらし得る。

10

【 0 1 0 6 】

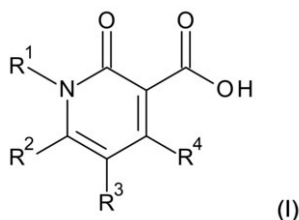
通常、配合物は、0.01～90 重量%の有効薬剤、0～20%の農学的に許容可能な界面活性剤並びに10～99.99%の固体又は液体不活性配合物及び補助剤を含み、有効薬剤は、コンポーネント (B) 及び (C) 並びに任意に他の有効薬剤、特に殺菌剤又は防腐剤等を一緒に伴って少なくとも式 (I) の化合物から構成される。組成物の濃縮形態は、一般に、約 2～80%、好ましくは約 5～70 重量%の有効薬剤を含有する。配合物の適用形態は、例えば、0.01～20 重量%、好ましくは 0.01～5 重量%の有効薬剤を含有し得る。市販製品は、濃縮物として配合されていることが好ましいであろうが、エンドユーザーは、通常、希釈した配合物を利用することとなる。

20

【 0 1 0 7 】

下記の表は、本発明による個々の式 (I)

【 化 9 】



30

の化合物の例を例示する。

【 0 1 0 8 】

40

50

【表 1 - 1】

表 1:本発明による個々の式(I)の化合物

番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
001	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	Me	H	(3-クロロ-4-シアノ-フェニル)
002	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	Me	Cl	(3-クロロ-4-シアノ-フェニル)
003	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	Me	Br	(3-クロロ-4-シアノ-フェニル)
004	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	Me	Me	(3-クロロ-4-シアノ-フェニル)
005	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	Me	H	(4-シアノ-3-フルオロ-フェニル)
006	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	Me	Cl	(4-シアノ-3-フルオロ-フェニル)
007	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	Me	Br	(4-シアノ-3-フルオロ-フェニル)
008	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	Me	Me	(4-シアノ-3-フルオロ-フェニル)
009	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	Me	H	(3-クロロ-4-ニトロ-フェニル)
010	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	Me	Cl	(3-クロロ-4-ニトロ-フェニル)
011	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	Me	Br	(3-クロロ-4-ニトロ-フェニル)
012	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	Me	Me	(3-クロロ-4-ニトロ-フェニル)
013	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	Me	H	(3-フルオロ-4-ニトロ-フェニル)

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
014	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	Me	Cl	(3-フルオロ-4-ニトロ-フェニル)
015	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	Me	Br	(3-フルオロ-4-ニトロ-フェニル)
016	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	Me	Me	(3-フルオロ-4-ニトロ-フェニル)
017	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	H	Cl	(3-クロロ-4-シアノ-フェニル)
018	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	H	Cl	(4-シアノ-3-フルオロ-フェニル)
019	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	H	Cl	(3-クロロ-4-ニトロ-フェニル)
020	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	H	Cl	(3-フルオロ-4-ニトロ-フェニル)
021	[2-クロロ-5-(トリフルオロメトキシ)フェニル]	Me	H	(3,4-ジクロロフェニル)
022	[2-クロロ-5-(トリフルオロメトキシ)フェニル]	Me	Cl	(3,4-ジクロロフェニル)
023	[2-クロロ-5-(トリフルオロメトキシ)フェニル]	Me	Br	(3,4-ジクロロフェニル)
024	[2-クロロ-5-(トリフルオロメトキシ)フェニル]	Me	Me	(3,4-ジクロロフェニル)
025	[2-フルオロ-5-(トリフルオロメトキシ)フェニル]	Me	H	(3,4-ジクロロフェニル)
026	[2-フルオロ-5-(トリフルオロメトキシ)フェニル]	Me	Cl	(3,4-ジクロロフェニル)
027	[2-フルオロ-5-(トリフルオロメトキシ)フェニル]	Me	Br	(3,4-ジクロロフェニル)
028	[2-フルオロ-5-(トリフルオロメトキシ)フェニル]	Me	Me	(3,4-ジクロロフェニル)

10

20

30

40

50

【表 1 - 3】

番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
029	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	H	H	(3,4-ジクロロフェニル)
030	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	H	Cl	(3,4-ジクロロフェニル)
031	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	H	Br	(3,4-ジクロロフェニル)
032	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)	H	Me	(3,4-ジクロロフェニル)
033	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)メチル	H	H	(3,4-ジクロロフェニル)
034	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)メチル	H	Cl	(3,4-ジクロロフェニル)
035	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)メチル	H	Br	(3,4-ジクロロフェニル)
036	(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)メチル	H	Me	(3,4-ジクロロフェニル)
037	2-(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)エチル	H	H	(3,4-ジクロロフェニル)
038	2-(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)エチル	H	Cl	(3,4-ジクロロフェニル)
039	2-(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)エチル	H	Br	(3,4-ジクロロフェニル)
040	2-(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)エチル	H	Me	(3,4-ジクロロフェニル)
041	[2-クロロ-5-(トリフルオロメトキシ)フェニル]メチル	H	H	(3,4-ジクロロフェニル)
042	[2-クロロ-5-(トリフルオロメトキシ)フェニル]メチル	H	Cl	(3,4-ジクロロフェニル)
043	[2-クロロ-5-(トリフルオロメトキシ)フェニル]メチル	H	Br	(3,4-ジクロロフェニル)
044	[2-クロロ-5-(トリフルオロメトキシ)フェニル]メチル	H	Me	(3,4-ジクロロフェニル)
045	2-[2-クロロ-5-(トリフルオロメトキシ)フェニル]エチル	H	H	(3,4-ジクロロフェニル)
046	2-[2-クロロ-5-(トリフルオロメトキシ)フェニル]エチル	H	Cl	(3,4-ジクロロフェニル)
047	2-[2-クロロ-5-(トリフルオロメトキシ)フェニル]エチル	H	Br	(3,4-ジクロロフェニル)
048	2-[2-クロロ-5-(トリフルオロメトキシ)フェニル]エチル	H	Me	(3,4-ジクロロフェニル)
049	2-(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)エチル	Me	H	(3,4-ジクロロフェニル)
050	2-(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)エチル	Me	Cl	(3,4-ジクロロフェニル)

10

20

30

40

【表 1 - 4】

番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
051	2-(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)エチル	Me	Br	(3,4-ジクロロフェニル)
052	2-(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)エチル	Me	Me	(3,4-ジクロロフェニル)

50

【 0 1 0 9 】

表 A - 1 は、式 (I) の 5 2 の化合物 A - 1 . 0 0 1 ~ A . 1 . 0 5 2 を提供し、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、表 1 において定義する通りである。

【 0 1 1 0 】

配合実施例

【 0 1 1 1 】

【 表 2 】

水和剤	a)	b)	c)	
有効成分[式(I)の化合物]	25 %	50 %	75 %	10
リグノスルホン酸ナトリウム	5 %	5 %	—	
ラウリル硫酸ナトリウム	3 %	—	5 %	
ジイソブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム	—	6 %	10 %	
フェノールポリエチレングリコールエーテル	—	2 %	—	
(7~8mol のエチレンオキシド)				20
高度に分散されたケイ酸	5 %	10 %	10 %	
カオリン	62 %	27 %	—	

【 0 1 1 2 】

有効成分を補助剤と十分に混合し、混合物を好適なミルで十分に粉砕して、水で希釈して所望の濃度の懸濁液を得ることが可能である水和剤が得られる。

【 0 1 1 3 】

【 表 3 】

乾燥種子処理のための粉末	a)	b)	c)	
有効成分[式(I)の化合物]	25 %	50 %	75 %	
軽油	5 %	5 %	5 %	
高度に分散されたケイ酸	5 %	5 %	—	
カオリン	65 %	40 %	—	
滑石粉	—		20 %	40

【 0 1 1 4 】

有効成分を補助剤と十分に混合し、混合物を好適なミルで十分に粉砕して、種子処理のために直接使用することができる粉末が得られる。

【 0 1 1 5 】

乳化性濃縮物

有効成分 [式 (I) の化合物] 1 0 %

オクチルフェノールポリエチレングリコールエーテル (4 ~ 5 m o l のエチレンオキシド) 50

) 3 %

ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム 3 %

ヒマシ油ポリグリコールエーテル (35 mol のエチレンオキシド) 4 %

シクロヘキサノン 30 %

キシレン混合物 50 %

【0116】

植物の保護に用いることが可能であるいずれかの要求される希釈率のエマルジョンは、この濃縮物から水による希釈によって得ることが可能である。

【0117】

【表4】

10

粉剤	a)	b)	c)
有効成分[式(I)の化合物]	5 %	6 %	4 %
滑石粉	95 %	—	—
カオリン	—	94 %	—
無機充填剤	—	—	96 %

20

【0118】

すぐに使用可能な粉剤は、有効成分をキャリアと混合し、この混合物を好適なミルで粉碎することにより得られる。このような粉末はまた、種子の乾燥粉衣に用いることが可能である。

【0119】

押出し顆粒

有効成分[式(I)の化合物] 15 %

リグノスルホン酸ナトリウム 2 %

カルボキシメチルセルロース 1 %

カオリン 82 %

30

【0120】

有効成分を混合し、補助剤と共に粉碎し、この混合物を水で湿らせる。混合物を押し出し、次いで、空気流中で乾燥させる。

【0121】

被覆顆粒

有効成分[式(I)の化合物] 8 %

ポリエチレングリコール (mol. wt. 200) 3 %

カオリン 89 %

40

【0122】

細かく粉碎した有効成分を、ポリエチレングリコールで湿らせたカオリンにミキサー中で均一に適用する。粉塵を発生させない被覆顆粒がこれにより得られる。

【0123】

懸濁液濃縮物

有効成分[式(I)の化合物] 40 %

プロピレングリコール 10 %

ノニルフェノールポリエチレングリコールエーテル (15 mol のエチレンオキシド) 6 %

リグノスルホン酸ナトリウム 10 %

カルボキシメチルセルロース 1 %

50

シリコーン油（７５％水中エマルジョンの形態） １％

水 ３２％

【０１２４】

細かく粉碎した有効成分を補助剤と完全に混合して懸濁液濃縮物を得、これから、いずれかの所望の希釈率を有する懸濁液を水による希釈によって得ることが可能である。このような希釈により、生存している植物、並びに、植物繁殖材料を、吹付け、注ぎかけ、又は、浸漬により処理し、微生物による外寄生から保護することが可能である。

【０１２５】

種子処理用フロアブル剤濃縮物

有効成分〔式（Ⅰ）の化合物〕 ４０％

プロピレングリコール ５％

コポリマーブタノールＰＯ／ＥＯ ２％

トリスチレンフェノール＋１０～２０モルのＥＯ ２％

１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン（２０％水溶液の形態） ０．５％

モノアゾ顔料カルシウム塩 ５％

シリコーン油（７５％水中エマルジョンの形態） ０．２％

水 ４５．３％

【０１２６】

細かく粉碎した有効成分を補助剤と完全に混合して懸濁液濃縮物を得、これから、いずれかの所望の希釈率を有する懸濁液を水による希釈によって得ることが可能である。このような希釈を使用することにより、生存している植物、並びに、植物繁殖材料を、吹付け、注ぎかけ、又は、浸漬により処理し、微生物による外寄生から保護することが可能である。

【０１２７】

緩効性カプセル懸濁液

２８部の式（Ⅰ）の化合物の組み合わせを、２部の芳香族溶剤及び７部のトルエンジイソシアネート／ポリメチレン－ポリフェニルイソシアネート混合物（８：１）と混合する。この混合物を、１．２部のポリビニルアルコール、０．０５部の脱泡剤及び５１．６部の水の混合物中に、所望の粒径が達成されるまで乳化させる。このエマルジョンに、５．３部の水中の２．８部の１，６－ジアミノヘキサンの混合物を添加する。混合物を重合反応が完了するまで攪拌する。得られるカプセル懸濁液を、０．２５部の増粘剤及び３部の分散剤を添加することにより安定化させる。このカプセル懸濁液配合物は、２８％の有効成分を含有する。中程度のカプセル径は８～１５ミクロンである。得られた配合物は、この目的のために好適な装置で水性懸濁液として種子に適用される。

【実施例】

【０１２８】

以下の非限定的な実施例は、以下の表２において参照される代表的な本発明の化合物の特定の合成方法を提供する。

【０１２９】

本明細書を通して、温度は摂氏温度（℃）で表し、「m. p.」は融点を意味する。LC／MSは液体クロマトグラフィー質量分析法を意味し、装置及び方法の説明は下記の通りである：

SPD－M40PDAを伴うSample Organizerを使用したShimadzu LC－MS2020。質量分析計－イオン化法：エレクトロスプレー（ESI）、極性：陽イオン及び陰イオン、熱ブロック温度（℃）400、DL温度（℃）250、噴霧ガス流（L／分）1.5。HALO C18カラム（カラム長30mm、カラムの内径3.0mm、粒径2.7ミクロン）を備えた機器。勾配溶離、2.5分に亘る1.5ml／分での水中の5～95％のMeCN。0.05％v／v FAを両方とも含有するMeCN及び水。

【０１３０】

略語のリスト

Å = オングストローム、b r m = 幅広い多重線、b r d = 幅広い二重線、b r s = 幅広い一重線、°C = 摂氏温度、d = 二重線、d d = 二重線の二重線、d d d = 二重線の二重線の二重線、D M S O = ジメチルスルホキシド、H P L C = 高速液体クロマトグラフィー、L C M S = 液体クロマトグラフィー質量分析法、M = モル、m = 多重線、M H z = メガヘルツ、q = 四重線、s = 一重線、t = 三重線。

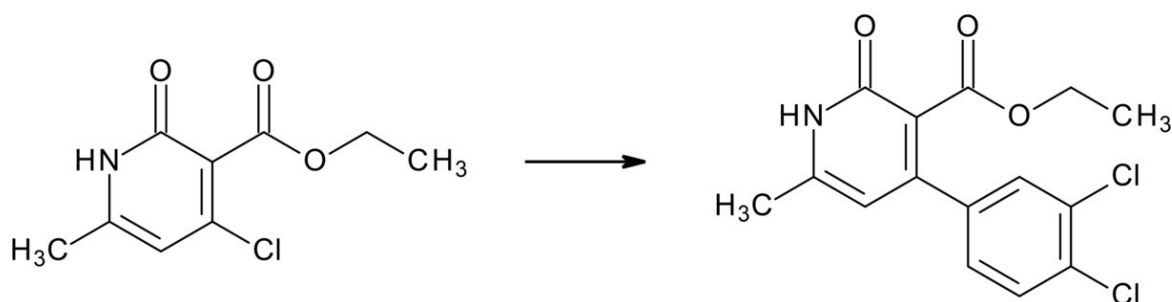
【0131】

実施例1：5-ブromo-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸（化合物1）の合成

ステップ1：エチル4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレートの合成

10

【化10】



20

エチル4-クロロ-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレート（0.100 g、0.46 mmol）及び（3,4-ジクロロフェニル）ボロン酸（0.097 g、0.51 mmol）の2-メチルテトラヒドロフラン（2.0 mL）及び水（0.37 mL）の混合物溶液に、三塩基性リン酸カリウム（0.30 g、1.39 mmol）を添加した。混合物を加熱し、リン酸カリウムを溶解した。混合物を窒素流下で15分間脱気した。これにジクロロ-（クロロメチルクロロニオ）-ビス[シクロペンチル（ジフェニル）ホスファニウムイル]パラジウム（3-）；鉄（0.038 g、0.046 mmol）を添加し、反応混合物を80℃にて18時間攪拌しながら加熱した。冷却した反応混合物を酢酸エチル（10 mL）及び水（10 mL）で希釈し、相を分離した。水相を酢酸エチル（2×10 mL）中に2回抽出した。合わせた有機相をブラインで洗浄し、減圧下で濃縮し、茶色の固体を得た。これを質量分析計直結型逆相HPLCによって精製し、エチル4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレートを茶色の固体（0.090 g、0.27 mmol）として得た。

30

^1H NMR（400 MHz，クロロホルム） δ = 7.49（d，2H），7.25（b r d，1H），6.05（b r s，1H），4.19（q，2H），2.39（s，3H），1.12（t，3H）

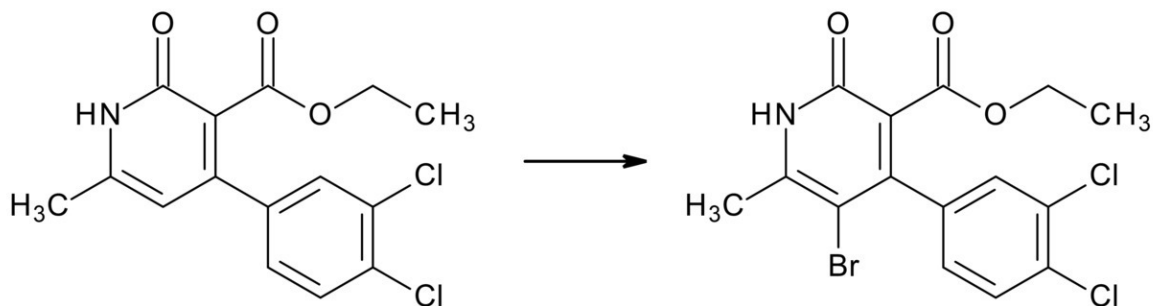
【0132】

40

ステップ2：エチル5-ブromo-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレートの合成

50

【化 1 1】



10

エチル 4- (3, 4-ジクロロフェニル) -6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレート (0.100 g、0.31 mmol) のジクロロメタン (1.0 mL) 溶液を、窒素下で 0℃ に冷却した。反応混合物を 0℃ に冷却し、1-ブロモピロリジン-2, 5-ジオン (0.055 g、0.31 mmol) を添加した。反応混合物を室温にて窒素雰囲気下で 18 時間攪拌した。反応混合物を減圧下で濃縮し、茶色の固体を得て、これを溶離液としてシクロヘキサン中の 5~100% 酢酸エチルの勾配を使用したシリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィーによって精製し、エチル 5-ブロモ-4- (3, 4-ジクロロフェニル) -6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレートを白色の固体 (0.12 g、0.30 mmol) として得た。

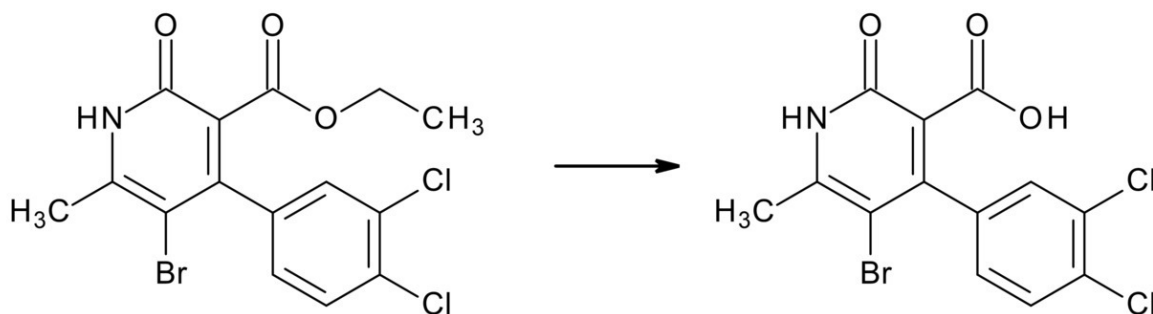
20

^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 13.48–12.92 (br m, 1 H), 7.51 (d, 1 H), 7.35 (s, 1 H), 7.08 (dd, 1 H), 4.08 (q, 2 H), 2.56 (s, 3 H), 1.00 (t, 3 H)

【0133】

ステップ 3: 5-ブロモ-4- (3, 4-ジクロロフェニル) -6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸の合成

【化 1 2】



30

エチル 5-ブロモ-4- (3, 4-ジクロロフェニル) -6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレート (0.11 g、0.27 mmol) のエタノール (4 mL) 溶液に、水酸化リチウム (0.013 g、0.30 mmol) の水 (1.1 mL) 溶液を添加した。反応混合物を室温にて 18 時間攪拌した。水 (1.1 mL) 中の追加の水酸化リチウム (0.013 g、0.30 mmol) を添加し、反応混合物を 18 時間加熱還流させた。反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液の添加によってクエンチし、酢酸エチル中に抽出した。水相を塩化水素水溶液 (2 M) の添加によって pH 1 へと酸性化し、相を分離した。水相を酢酸エチル (30 mL) 中にさらに抽出した。合わせた有機抽出物を減圧下で蒸発させ、白色の固体を得て、これを質量分析計直結型逆相 HPLC によって精製し、5-ブロモ-4- (3, 4-ジクロロフェニル) -6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸 (0.013 g、0.035 mmol) を得た。

40

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 7.71 (d, 1 H), 7.44 (s, 1 H), 7.15 (d, 1 H), 2.45 (s, 3 H)

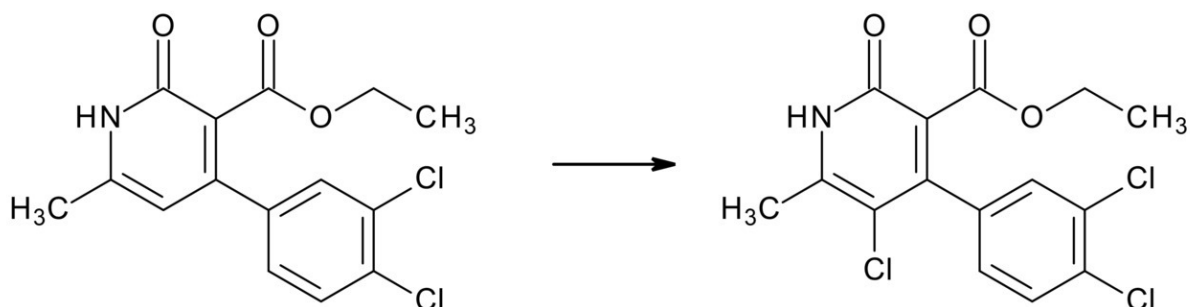
50

【0134】

実施例2：5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸（化合物2）の合成

ステップ1：エチル5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレートの合成

【化13】



10

エチル4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレート（0.163 g、0.500 mmol）のジクロロメタン（5 mL）溶液に、窒素雰囲気下で0℃にて1-クロロピロリジン-2,5-ジオン（0.067 g、0.500 mmol）を添加した。反応混合物を室温にて14日間攪拌した。反応混合物を減圧下で蒸発乾固させ、クリーム色の固体を得て、これを質量分析計直結型逆相HPLCによって精製し、エチル5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレートをクリーム色の固体（0.094 g、0.26 mmol）として得た。

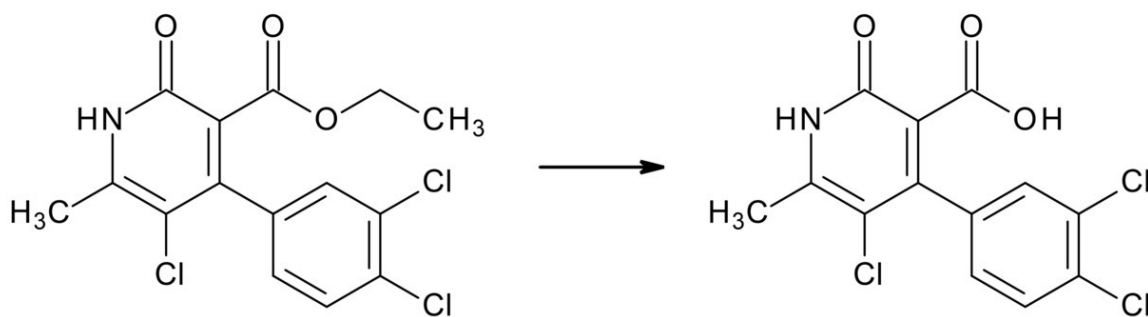
20

^1H NMR（500 MHz，クロロホルム） δ = 7.51（d，1H），7.34（s，1H），7.08（dd，1H），4.20–3.98（m，2H），2.54（s，3H），0.97（t，3H）

【0135】

ステップ2：5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸の合成

【化14】



40

テトラヒドロフラン及び水の混合物（4.00 mL、1：1）中のエチル5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレート（0.160 g、0.444 mmol）の攪拌した混合物に、水酸化リチウム（0.053 g、2.22 mmol）を一度に室温にて添加した。このように得られた混合物を65℃にて攪拌しながら2時間加熱した。冷却した反応混合物を減圧下で蒸発乾固させた。残渣を水で希釈し、塩化水素水溶液（2 M）の添加によってpH1に酸性化し、白色の固体の沈殿物を得た。固体を濾過し、水（10 mL）で洗浄し、乾燥させ、5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸を白色の固体（0.110 g、0.33 mmol）として得た。

50

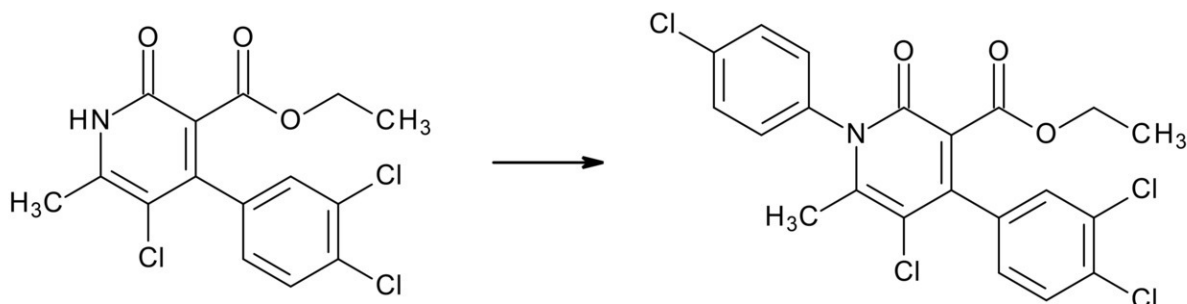
^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 7.72 (d, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.19 (dd, 1H), 2.42 (s, 3H)

【0136】

実施例3：5-クロロ-1-(4-クロロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸(化合物3)の合成

ステップ1：エチル5-クロロ-1-(4-クロロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボキシレートの合成

【化15】



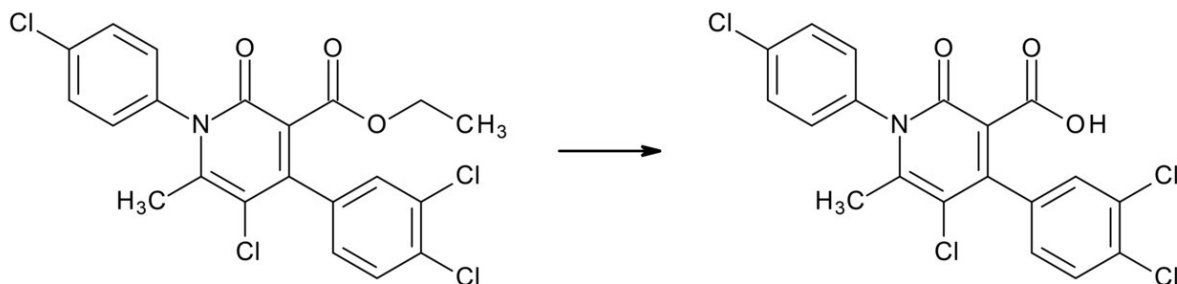
(4-クロロフェニル) ボロン酸 (0.035 g、0.22 mmol)、エチル5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレート (0.040 g、0.11 mmol)、ピリジン (0.017 g、0.19 mmol)、銅(II) アセテート (0.042 g、0.22 mmol)、ホウ酸 (0.0069 g、0.11 mmol) 及び4 Å分子篩 (0.0027 g) の混合物に、アセトニトリル (2.2 mL) を添加した。50℃へと18時間加熱した反応混合物に圧縮空気を泡立てた。(4-クロロフェニル) ボロン酸の追加の部分 (0.035 g、0.22 mmol) を添加し、LCMSが出発材料の消費を示すまで加熱を50℃にて続けた。反応混合物を塩化水素水溶液 (2 M、10 mL) 及び酢酸エチル (10 mL) で希釈し、相を分離した。水相を酢酸エチル中に抽出した。合わせた有機抽出物を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (15 mL) 及びブライン (15 mL) で洗浄し、減圧下で蒸発乾固させ、茶色の油を得て、これを質量分析計直結型逆相HPLCによって精製し、エチル5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレート (0.012 g、0.026 mmol) を得た。

^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.53 (d, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.37-7.32 (m, 3H), 7.13-7.08 (m, 2H), 4.12 (q, 2H), 2.50 (s, 3H), 1.06 (t, 3H)

【0137】

ステップ2：5-クロロ-1-(4-クロロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸の合成

【化16】



5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピ

リジン-3-カルボン酸についてのように、エチル 5-クロロ-1-(4-クロロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボキシレート (0.012 g、0.025 mmol) 及び水酸化リチウム (0.0021 g、0.051 mmol) から室温にて調製し、5-クロロ-1-(4-クロロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸 (0.012 g、0.025 mmol) を得た。

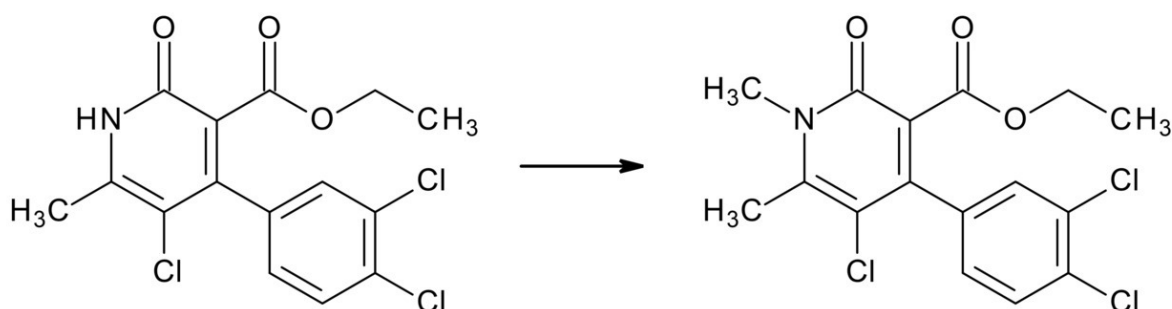
^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.55–7.52 (m, 1H), 7.44 (d, 1H), 7.38–7.34 (m, 2H), 7.20–7.15 (m, 1H), 7.12 (d, 2H), 2.51 (s, 3H)

【0138】

実施例 4：5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1,6-ジメチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸 (化合物 4) の合成

ステップ 1：エチル 5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1,6-ジメチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボキシレートの合成

【化 17】



エチル 5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレート (0.300 g、0.832 mmol) の N, N-ジメチルホルムアミド (無水、5 mL) 溶液に、炭酸セシウム (0.175 g、2.08 mmol) 及び塩化リチウム (0.106 g、2.5 mmol) を添加し、それに続いてヨードメタン (0.236 g、1.66 mmol) を少しずつ添加した。反応混合物を 45℃ にて攪拌しながら 3 時間加熱した。反応混合物を水 (30 mL) で希釈し、酢酸エチル (3 × 15 mL) 中に抽出した。合わせた有機抽出物を減圧下で蒸発乾固させた。粗生成物を、溶離液として石油エーテル中の 0～70% 酢酸エチルの勾配を使用したシリカゲル上のクロマトグラフィーによって精製し、エチル 5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1,6-ジメチル-2-オキソ-1,2-ジヒドロピリジン-3-カルボキシレート (100 mg、0.27 mmol) を白色の固体として得た。

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 7.76 (d, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.25 (dd, 1H), 3.96 (d, 2H), 3.57 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 0.89 (t, 3H)

【0139】

ステップ 2：5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1,6-ジメチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸の合成

10

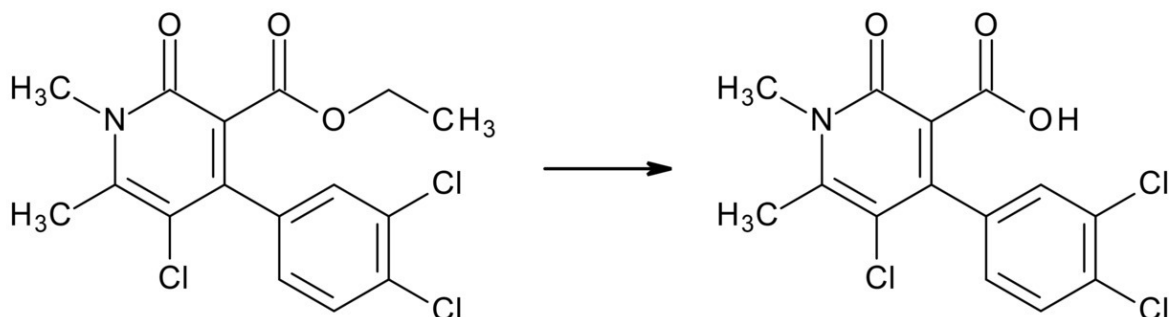
20

30

40

50

【化 18】



10

攪拌したエチル 5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1,6-ジメチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボキシレート (0.080 g、0.214 mmol) のメタノール (1.5 mL) 及び水 (1.5 mL) の混合物溶液に、水酸化リチウム (0.0153 g、0.641 mmol) を添加した。反応混合物を 65℃ にて 18 時間加熱した。冷却した反応混合物を減圧下で蒸発乾固させ、残渣を水で希釈し、塩化水素水溶液 (2 M) の添加によって pH 1 に酸性化した。沈殿した固体を濾過し、水で洗浄し、次いで、分取 HPLC によって精製し、5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1,6-ジメチル-2-オキソ-1,2-ジヒドロピリジン-3-カルボン酸 (25.4 mg、0.073 mmol) を白色の固体として得た。

20

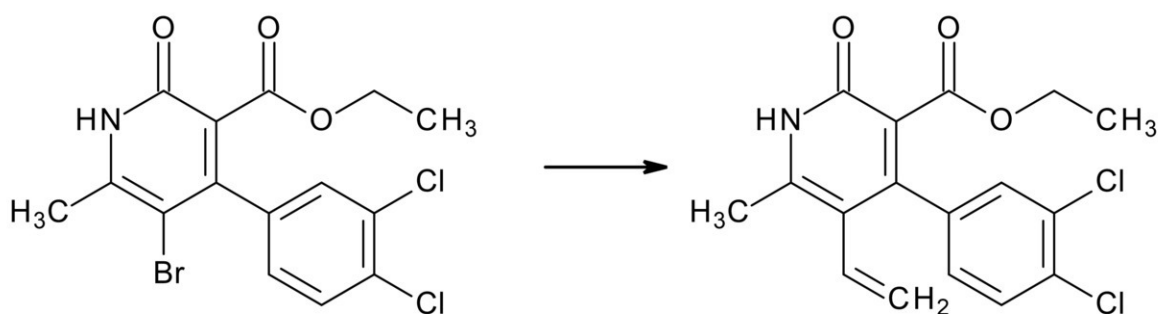
^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 13.57 (br s, 1H), 7.74 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.22 (dd, 1H), 3.62 (s, 3H), 2.60 (s, 3H)

【0140】

実施例 5：4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-5-ビニル-1H-ピリジン-3-カルボン酸 (化合物 8) の合成

ステップ 1：エチル 4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-5-ビニル-1,2-ジヒドロピリジン-3-カルボキシレートの合成

【化 19】



30

攪拌したエチル 5-ブロモ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレート (2.07 g、5.10 mmol) の 1,4-ジオキサン (10 mL) 及び水 (2 mL) の混合物溶液に、20℃ にてカリウムヒドリドトリフルオロ (ビニル) ホウ素 (1.71 g、12.8 mmol)、炭酸ジセシウム (4.99 g、15.3 mmol) 及び [1,1'-ビス (ジフェニルフェニルホスフィノ) フェロセン] ジクロロパラジウム (II) (0.373 g、0.510 mmol) を添加した。反応混合物を窒素下及び窒素雰囲気下で 100℃ にて 2.5 時間攪拌した。

40

【0141】

反応混合物をジクロロメタン (3 × 10 mL) 中に抽出した。合わせた有機抽出物を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、減圧下で蒸発乾固させた。残渣を、溶離液として石油エーテル中の 25 ~ 50 % 酢酸エチルの勾配を使用したシリカゲル上のクロマトグ

50

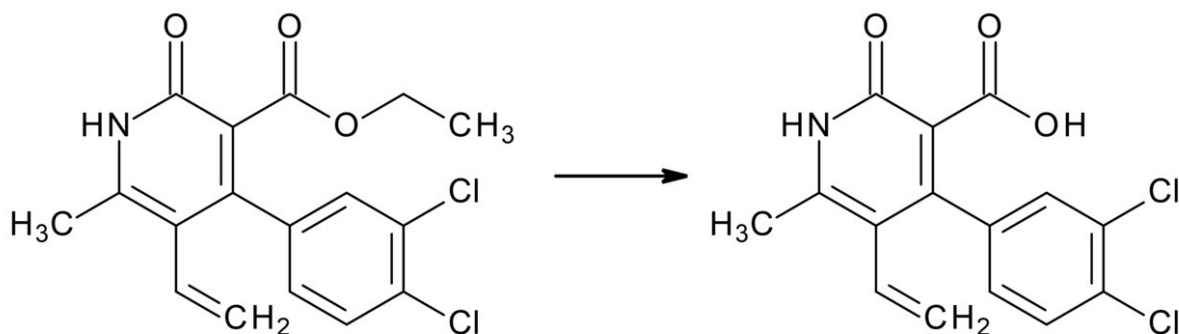
ラフィーによって精製し、エチル 4-（3，4-ジクロロフェニル）-6-メチル-2-オキソ-5-ビニル-1，2-ジヒドロピリジン-3-カルボキシレート（0.020 g、0.011 mmol）を白色の固体として得た。

^1H NMR（400 MHz，DMSO- d_6 ） δ = 12.26（s，1H），7.69（d，1H），7.41（d，1H），7.14（dd，1H），6.05（dd，1H），5.24（d，1H），4.97（d，1H），3.9（q，2H），2.31（s，3H），0.87（t，3H）

【0142】

ステップ2：4-（3，4-ジクロロフェニル）-6-メチル-2-オキソ-5-ビニル-1H-ピリジン-3-カルボン酸の合成

【化20】



攪拌したエチル 4-（3，4-ジクロロフェニル）-1，6-ジメチル-2-オキソ-5-ビニル-ピリジン-3-カルボキシレート（0.125 g、0.341 mmol）のテトラヒドロフラン（4 mL）、メタノール（1 mL）及び水（1 mL）の混合物溶液に、水酸化リチウム（0.036 g、0.853 mmol）を添加した。反応混合物を室温にて18時間攪拌した。反応混合物をジクロロメタン（10 mL）で希釈し、塩化水素水溶液（2 M）の添加によってpH 1に酸性化した。ジクロロメタンを添加して、沈殿した固体を溶解し、相を分離した。有機抽出物を水（2×10 mL）で洗浄し、次いで、減圧下で蒸発乾固させ、4-（3，4-ジクロロフェニル）-6-メチル-2-オキソ-5-ビニル-1H-ピリジン-3-カルボン酸（0.035 g、0.11 mmol）を白色の固体として得た。

^1H NMR（400 MHz，DMSO- d_6 ） δ = 7.65（d，1H），7.37（s，1H），7.09（d，1H），5.95（dd，1H），5.30（m，1H），5.06（dd，1H），2.39（s，3H）

【0143】

実施例6：4-（3，4-ジクロロフェニル）-5-エチル-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸（化合物10）の合成

ステップ1：エチル 4-（3，4-ジクロロフェニル）-5-エチル-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレートの合成

10

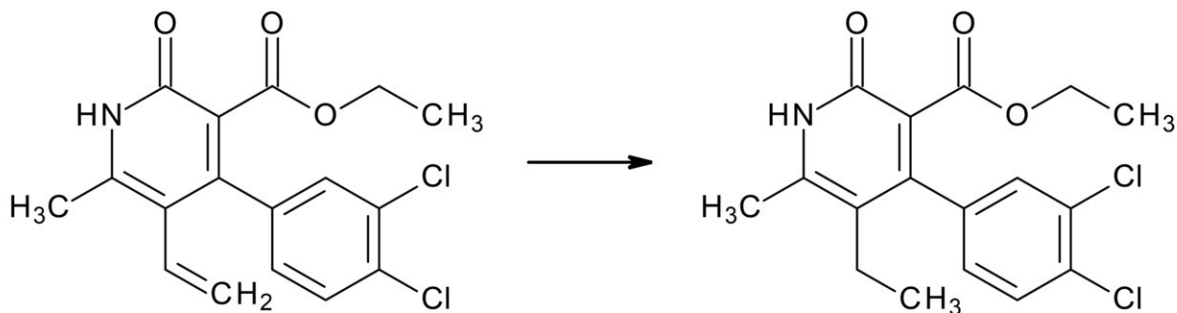
20

30

40

50

【化 2 1】



10

エチル 4- (3, 4-ジクロロフェニル) -6-メチル-2-オキソ-5-ビニル-1H-ピリジン-3-カルボキシレート (0.704 g、2.00 mmol) の酢酸エチル (10 mL) 溶液に、酸化白金 (IV) (0.0908 g、0.400 mmol) を添加した。反応混合物を室温にて水素ガス雰囲気 (バルーンを介して提供) 下で 1 時間攪拌した。反応混合物を濾過し、残渣を酢酸エチル (10 mL) で洗浄した。有機濾液を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、減圧下で蒸発乾固させた。粗残渣を、溶離液として石油エーテル中の 10~20% 酢酸エチルの勾配を使用したシリカゲル上のクロマトグラフィーによって精製し、4- (3, 4-ジクロロフェニル) -5-エチル-6-メチル-2-オキソ-1, 2-ジヒドロピリジン-3-カルボン酸 (0.030 g、0.085 mmol) を白色の固体として得た。

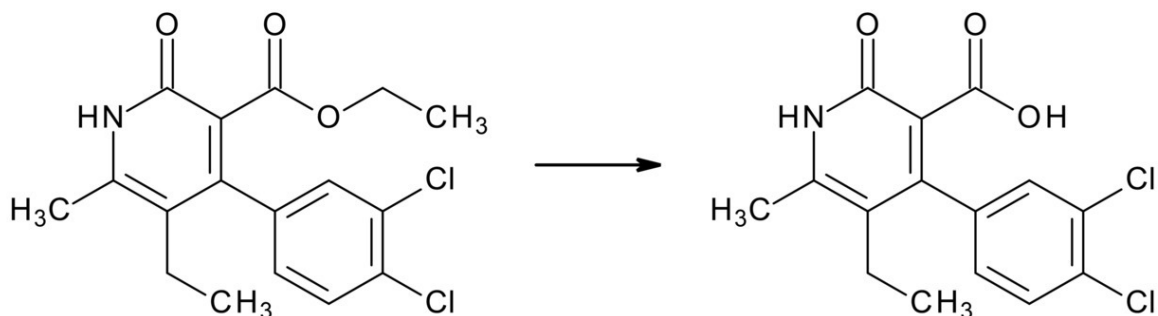
20

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 12.10 (s, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.20 (dd, 1H), 3.87 (q, 2H), 2.11 (s, 3H), 2.10 (dd, 2H), 0.86-0.77 (m, 6H)

【0144】

ステップ 2: 4- (3, 4-ジクロロフェニル) -5-エチル-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸の合成

【化 2 2】



30

5-ブロモ-4- (3, 4-ジクロロフェニル) -6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸についてのように、エチル 4- (3, 4-ジクロロフェニル) -5-エチル-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレート (0.150 g、0.341 mmol) 及び水酸化リチウム (0.051 g、1.22 mmol) から室温にて 16 時間調製し、4- (3, 4-ジクロロフェニル) -5-エチル-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸 (0.012 g、0.025 mmol) を白色の固体として得た。

40

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 7.64 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.11 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.08 (q, 2H), 0.79 (t, 3H)

【0145】

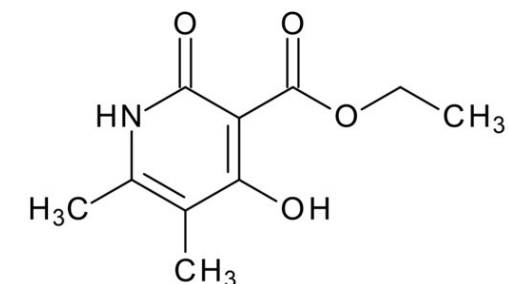
実施例 7: 4- (3, 4-ジクロロフェニル) -5, 6-ジメチル-2-オキソ-1H-

50

ピリジン-3-カルボン酸（化合物 9）の合成

ステップ 1：エチル 4-クロロ-5, 6-ジメチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレート

の合成



10

エチル 4-ヒドロキシ-5, 6-ジメチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレート（0.987 g、4.63 mmol）のアセトニトリル（20 mL）溶液に、室温にて三塩化ホスホリル（3.90 mL、25.5 mmol）及びベンジル（トリエチル）アンモニウムクロリド（4.22 g、18.5 mmol）を逐次的に添加した。反応混合物を 80℃にて攪拌しながら 1 時間加熱した。反応混合物を減圧下で蒸発乾固させ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液（15 mL）で希釈し、ジクロロメタン（3×15 mL）中に抽出した。合わせた有機抽出物を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、蒸発乾固させた。粗残渣を分取薄層クロマトグラフィーによって精製し、エチル 4-クロロ-5, 6-ジメチル-2-オキソ-1, 2-ジヒドロピリジン-3-カルボキシレート（0.519 g、2.26 mmol）を白色の固体として得た。

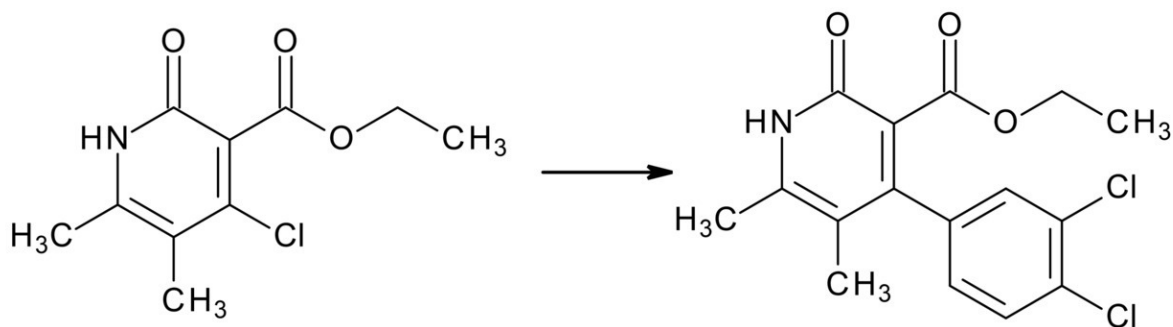
20

LCMS（ESI） $C_{10}H_{13}ClNO_3$ に対する計算値 $[M + H]^+ m/z$ 230.05, 実測値 230.1

【0146】

ステップ 2：エチル 4-（3, 4-ジクロロフェニル）-5, 6-ジメチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレートの合成

【化 2 4】



30

攪拌したエチル 4-クロロ-5, 6-ジメチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレート（0.413 g、1.80 mmol）の 1, 4-ジオキサン（5 mL）及び水（1.2 mL）の混合物溶液に、室温にて（3, 4-ジクロロフェニル）ボロン酸（0.412 g、2.16 mmol）、[1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]（II）（0.132 g、0.180 mmol）及び炭酸ナトリウム（0.498 g、3.60 mmol）を逐次的に添加した。反応混合物を 85℃にて窒素雰囲気下で攪拌しながら 5 時間加熱した。冷却した反応混合物を酢酸エチル（3×15 mL）中に抽出し、合わせた有機抽出物を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、減圧下で蒸発乾固させた。粗残渣を分取 HPLC によって精製し、エチル 4-（3, 4-ジクロロフェニル）-5, 6-ジメチル-2-オキソ-1, 2-ジヒドロピリジン-3-カルボキシレート（0.130 g、0.38 mmol）を白色の固体として得た。

40

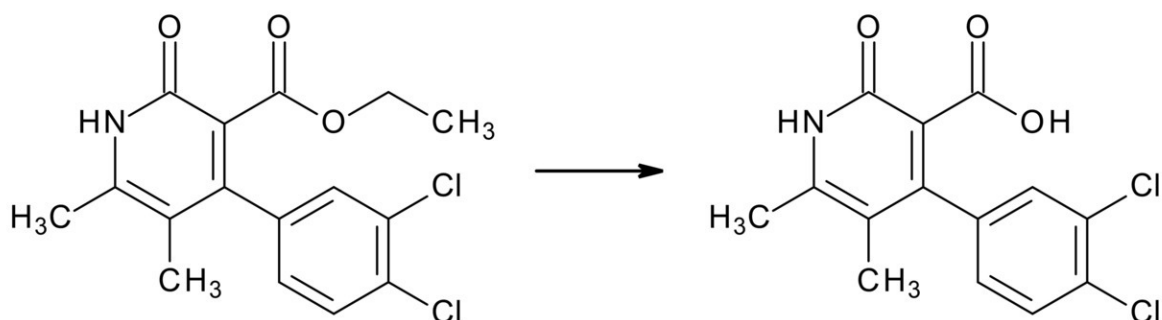
50

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 12.10 (s, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.45 (d, 1H), 7.17 (dd, 1H), 3.87 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 0.85 (t, 3H)

【0147】

ステップ3：4-(3,4-ジクロロフェニル)-5,6-ジメチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸の合成

【化25】



攪拌したエチル4-(3,4-ジクロロフェニル)-5,6-ジメチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレート(0.200 g、0.588 mmol)のテトラヒドロフラン(1 mL)、メタノール(1 mL)及び水(1 mL)の混合物溶液に、室温にて水酸化リチウム(0.070 g、2.94 mmol)を添加した。反応混合物を50℃にて攪拌しながら4時間加熱した。冷却した反応混合物をジクロロメタン(10 mL)で希釈し、水相を塩化水素水溶液(1 M)の添加によってpH3に調節した。相を分離し、水相をジクロロメタン(3×10 mL)中に抽出した。合わせた有機抽出物を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、減圧下で蒸発乾固させた。粗残渣を分取HPLCによって精製し、4-(3,4-ジクロロフェニル)-5,6-ジメチル-2-オキソ-1,2-ジヒドロピリジン-3-カルボン酸(0.076 g、0.24 mmol)を白色の固体として得た。

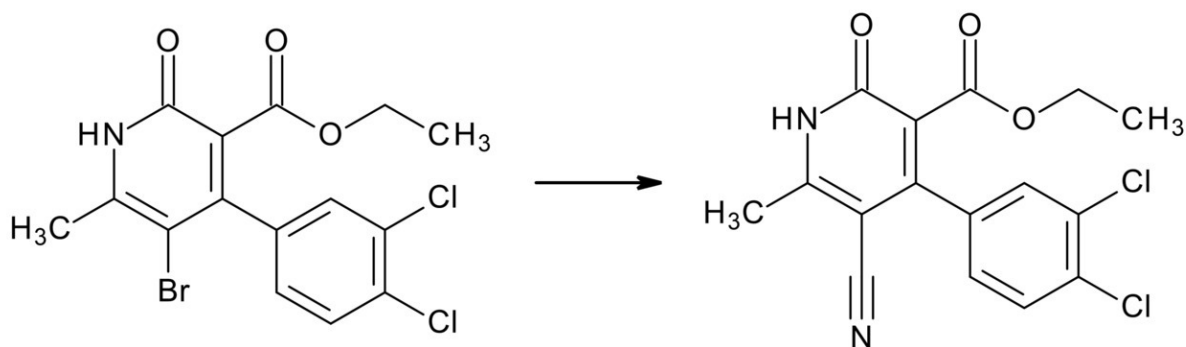
^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 15.18 (s, 1H), 13.24 (s, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.39 (d, 1H), 7.08 (dd, 1H), 2.38 (s, 3H), 1.65 (s, 3H)

【0148】

実施例8：5-シアノ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸(化合物11)の合成

ステップ1：エチル5-シアノ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレートの合成

【化26】



攪拌したエチル5-ブロモ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレート(0.200 g、0.494 mmol)の

N, N-ジメチルホルムアミド (5.0 mL) 溶液に、シアン化銅 (0.111 g、1.23 mmol) を添加した。反応混合物を 160 °C にて攪拌しながら 3 時間加熱した。冷却した反応混合物を水 (30 mL) の添加によってクエンチし、酢酸エチル (3 × 30 mL) 中に抽出した。合わせた有機抽出物をブラインで洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、減圧下で蒸発乾固させた。粗残渣を分取 HPLC によって精製し、エチル 5-シアノ-4-(3, 4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレート (0.126 g、0.36 mmol) を白色の粉末として得た。

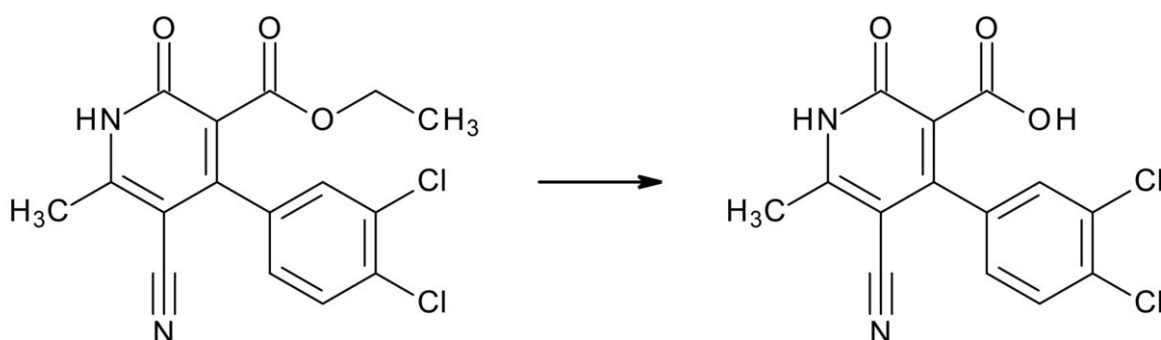
^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 7.81 (d, 1H), 7.66 (d, 1H), 7.36 (dd, 1H), 3.99 (q, 2H), 2.48 (s, 3H), 0.92 (t, 3H)

10

【0149】

ステップ 2: 5-シアノ-4-(3, 4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸の合成

【化 27】



20

5-ブromo-4-(3, 4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸についてのよう、エチル 5-シアノ-4-(3, 4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボキシレート (0.100 g、0.285 mmol) 及び水酸化リチウム (0.017 mg、0.712 mmol) から室温にて 12 時間調製し、5-シアノ-4-(3, 4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸 (0.030 g、0.093 mmol) を白色の固体として得た。

30

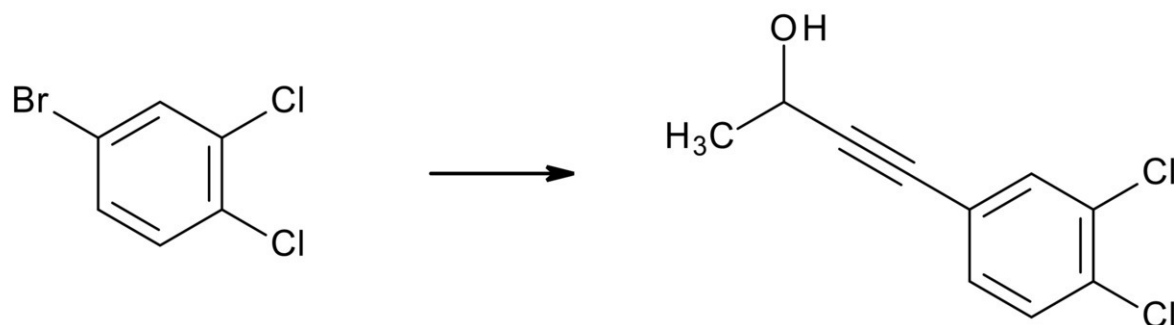
^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 7.63 (d, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.18 (d, 1H), 2.43 (s, 3H)

【0150】

実施例 9: 1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3, 4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸 (化合物 13) の合成

ステップ 1: 4-(3, 4-ジクロロフェニル)ブタ-3-イン-2-オール

【化 28】



40

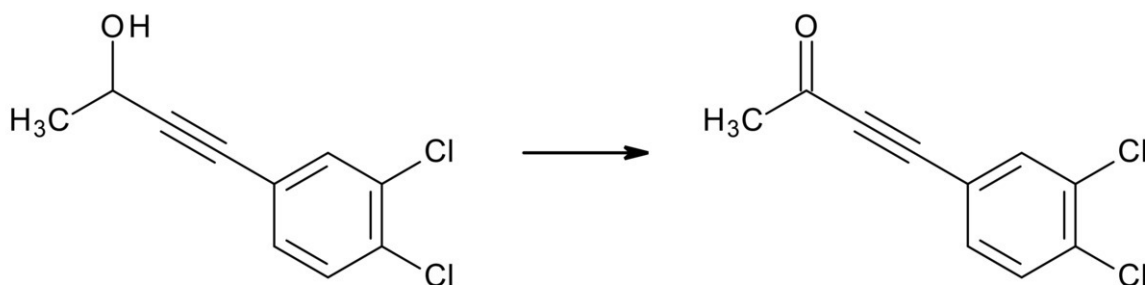
50

4-ブロモ-1,2-ジクロロベンゼン (5.00 g、22.1 mmol) のアセトニトリル (32.5 mL) 溶液に、ブタ-3-イン-2-オール (1.94 g、27.7 mmol) を添加し、それに続いて、N,N-ジエチルエタンアミン (6.38 g、63 mmol)、トリフェニルホスファン (0.0581 g、0.22 mmol)、ヨード銅 (0.0426 g、0.22 mmol) 及びテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (0.092 g、0.078 mmol) を逐次的に添加した。反応混合物を窒素でフラッシュし、60℃にて18時間加熱した。冷却した反応混合物を減圧下で蒸発乾固させ、酢酸エチル (200 mL) 及び水 (150 mL) に分配した。水相を酢酸エチル (200 mL) 中に抽出した。合わせた有機抽出物を水、次いで、ブラインで洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、減圧下で蒸発乾固させた。粗残渣を、溶離液としてシクロヘキサン中の5～30%酢酸エチルの勾配を使用したシリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィーによって精製し、4-(3,4-ジクロロフェニル)ブタ-3-イン-2-オール (3.72 g、17.3 mmol) を茶色の固体として得た。

^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.51 (s, 1H), 7.38 (d, 1H), 7.24 (dd, 1H), 4.80–4.68 (m, 1H), 1.96 (d, 1H), 1.55 (d, 3H)

【0151】

ステップ2：4-(3,4-ジクロロフェニル)ブタ-3-イン-2-オンの合成
【化29】



4-(3,4-ジクロロフェニル)ブタ-3-イン-2-オール (3.71 g、17.2 mmol) のテトラヒドロフラン (52 mL) 溶液に、ジオキソマンガン (7.50 g、86.2 mmol) を添加した。反応混合物を室温にて3.5時間攪拌した。追加のジオキソマンガン (4.50 g、51.7 mmol) を添加し、反応混合物を室温にてさらに18時間攪拌した。反応混合物を珪藻土を通して濾過し、酢酸エチル (300 mL) で洗浄した。有機濾液を減圧下で蒸発乾固させ、粗残渣を溶離液としてシクロヘキサン中の1～10%酢酸エチルの勾配を使用したシリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィーによって精製し、4-(3,4-ジクロロフェニル)ブタ-3-イン-2-オン (2.87 g、13.5 mmol) を得た。

^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.66 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.40 (dd, 1H), 2.45 (s, 3H)

【0152】

ステップ3：メチル4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピラン-3-カルボキシレートの合成

10

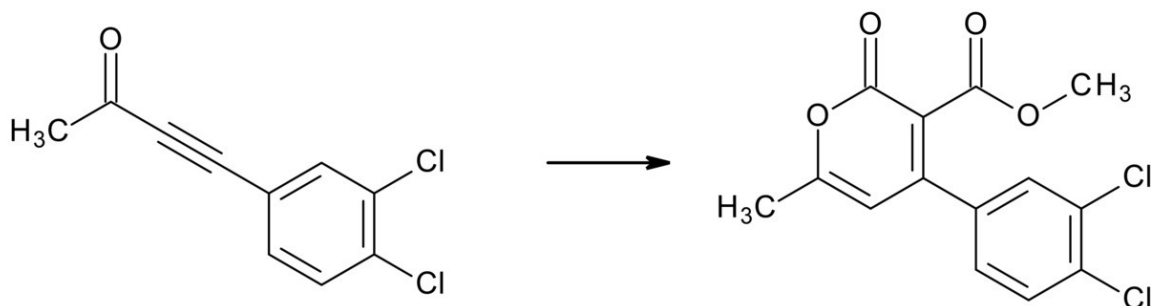
20

30

40

50

【化 3 0】



10

水素化ナトリウムの鉱油懸濁液（60質量%、0.090 g、2.3 mmol）に、窒素下で室温にてテトラヒドロフラン（17 mL）、それに続いて、ジメチルプロパンジオエート（A、0.71 g、5.4 mmol、0.62 mL）を添加した。反応混合物を室温にて5分間攪拌し、それに続いて、4-（3,4-ジクロロフェニル）ブタ-3-イン-2-オン（0.96 g、4.5 mmol）のテトラヒドロフラン（15 mL）溶液を添加した。反応混合物を室温にて18時間攪拌した。反応混合物を窒素でガスシールしながら三塩化アルミニウム（0.063 g、0.47 mmol）を添加し、混合物を室温にて18時間攪拌した。反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液の添加によってクエンチし、減圧下で蒸発させ、テトラヒドロフランを除去した。酢酸エチル（100 mL）及び水（60 mL）を添加し、水相を酢酸エチル（50 mL）中に抽出した。合わせた有機抽出物をブラインで洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、減圧下で蒸発させた。粗残渣を、溶離液としてシクロヘキサン中の5～30%酢酸エチルの勾配を使用したシリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィーによって精製し、メチル4-（3,4-ジクロロフェニル）-6-メチル-2-オキソピラン-3-カルボキシレート（0.76 g、2.4 mmol）を黄色の固体として得た。

20

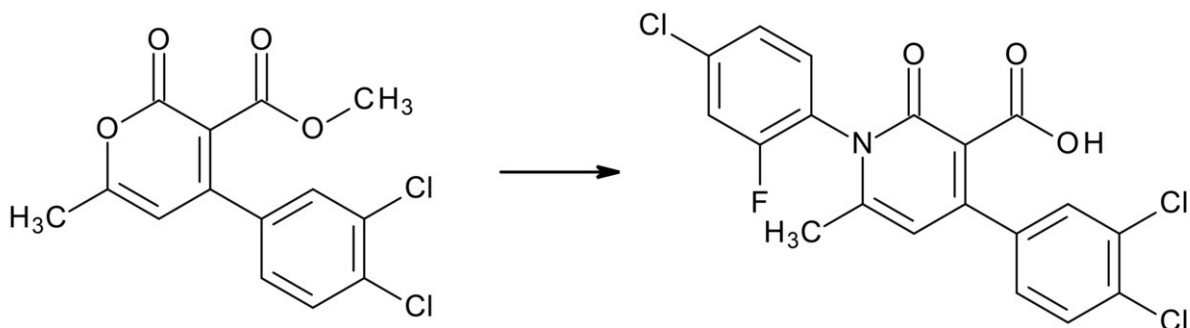
^1H NMR（400 MHz, クロロホルム） δ = 7.52（d, 1H）, 7.48（d, 1H）, 7.22（dd, 1H）, 6.08（d, 1H）, 3.73（s, 3H）, 2.34（d, 3H）

30

【0153】

ステップ4：1-（4-クロロ-2-フルオロフェニル）-4-（3,4-ジクロロフェニル）-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸の合成

【化 3 1】



40

メチル4-（3,4-ジクロロフェニル）-6-メチル-2-オキソピラン-3-カルボキシレート（0.100 g、0.32 mmol）のN,N-ジメチルホルムアミド（1.5 mL）溶液に、室温にて窒素雰囲気下で、4-クロロ-2-フルオロアニリン（0.070 g、0.48 mmol）、それに続いてスカンジウムトリフレート（0.158 g、0.32 mmol）を添加した。反応混合物を室温にて3日間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液（4 mL）及び酢酸エチル（20 mL）を添加した。水相を酢酸エチル（20 mL）中に抽出し、合わせた有機抽出物を減圧下で蒸発乾固させた。粗残渣を質

50

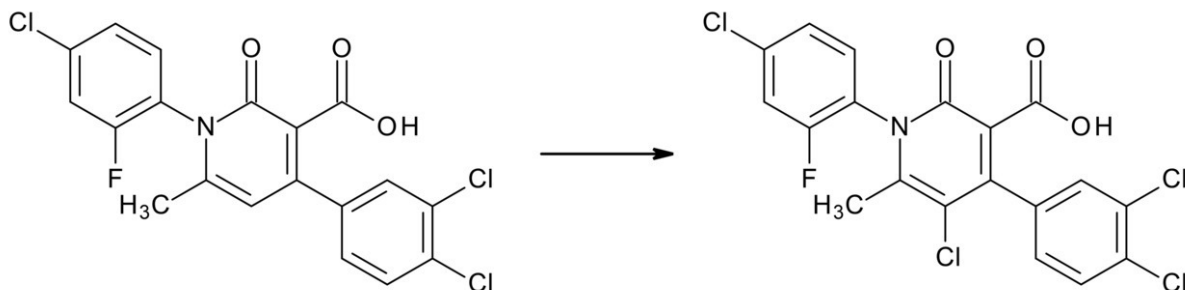
量分析計直結型逆相HPLCによって精製し、1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸(0.029g、0.068mmol)を茶色の固体として得た。

^1H NMR (400MHz, クロロホルム) δ = 14.42–13.87 (m, 1H), 7.50 (d, 1H), 7.45–7.38 (m, 3H), 7.26 (s, 1H), 7.17 (dd, 1H), 6.38 (s, 1H), 2.19 (s, 3H)

【0154】

実施例10: 5-クロロ-1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸(化合物25)の合成

【化32】



1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸(0.120g、0.28mmol)のアセトニトリル(2.0mL)溶液に、1-クロロピリジン-2,5-ジオン(0.035g、0.26mmol)を添加した。反応混合物を80℃にて攪拌しながら3時間加熱した。冷却した反応混合物を減圧下で蒸発乾固させ、質量分析計直結型逆相HPLCによって精製し、5-クロロ-1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸(0.32mg、0.069mmol)をクリーム色の固体として得た。

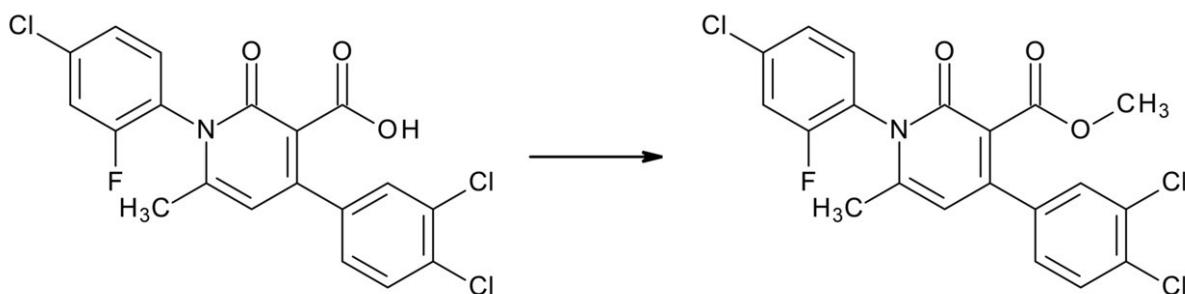
^1H NMR (400MHz, メタノール) δ = 7.56 (dd, 1H), 7.46–7.40 (m, 3H), 7.36–7.29 (m, 1H), 7.13 (ddd, 1H), 2.34 (s, 3H)

【0155】

実施例11: 5-ブロモ-1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸(化合物21)の合成

ステップ1: メチル1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボキシレートの合成

【化33】



冷却した(氷浴) 1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸(1.3g、3.0mmol)のジクロロメタン(20mL)溶液に、二塩化オキサリル(0.73g、5

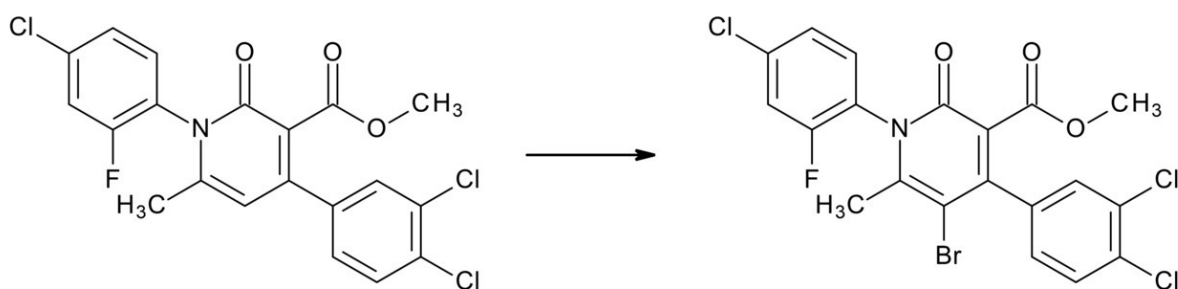
． 7 mmol)、それに続いて、触媒作用的 N, N-ジメチルホルムアミド (0.2 mL) を添加した。反応混合物を室温にて 1 時間攪拌した。酸塩化物の得られた溶液を 0℃ に冷却し、メタノール (10 mL) を添加した。反応混合物を室温にて 0.5 時間攪拌した。反応混合物を減圧下で蒸発乾固させた。水及びジクロロメタンを添加し、相を分離した。有機相を減圧下で蒸発乾固させ、粗残渣を溶離液としてシクロヘキサン中の 10～90 % 酢酸エチル／エタノール (3:1) の勾配を使用したシリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィーによって精製し、メチル 1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボキシレート (1.07 g、2.43 mmol) をピンク色の固体として得た。

¹H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.55 (d, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.35–7.32 (m, 1H), 7.32–7.29 (m, 1H), 7.27 (d, 1H), 7.25–7.21 (m, 1H), 6.17 (d, 1H), 3.72 (s, 3H), 2.09 (s, 3H)

【0156】

ステップ 2: メチル 5-ブromo-1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボキシレートの合成

【化 34】



メチル 1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボキシレート (1.07 g、2.43 mmol) のアセトニトリル (20 mL) 懸濁液に、2,2,2-トリフルオロ酢酸 (0.30 g、2.6 mmol) を添加した。懸濁液を 80℃ にて加熱し、溶液を得て、これに N-ブromosuccinimide (0.450 g、2.53 mmol) を添加した。反応混合物を 80℃ にて 1 時間加熱した。冷却した反応混合物を減圧下で蒸発乾固させ、水中のアセトニトリルの勾配を使用した C-18 シリカゲル上の逆相フラッシュクロマトグラフィーによって精製し、メチル 5-ブromo-1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボキシレート (1.10 g、2.1 mmol) をクリーム色の固体として得た。

¹H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.52 (dd, 1H), 7.47–7.38 (m, 1H), 7.38–7.31 (m, 2H), 7.26–7.21 (m, 1H), 7.20–7.11 (m, 1H), 3.62 (s, 3H), 2.31 (s, 3H)

【0157】

ステップ 3: 5-ブromo-1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸の合成

10

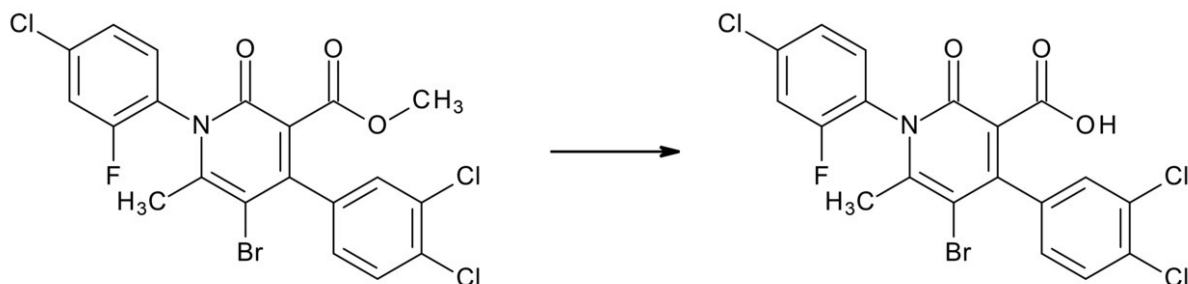
20

30

40

50

【化 3 5】



メチル 5-ブromo-1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボキシレート (0.100 g、0.19 mmol) のメタノール (3.0 mL) 溶液に、リチウム；水酸化物；水和物 (0.040 g、0.95 mmol) 及び水 (1.0 mL) を添加した。反応混合物を 70℃ にて 1 時間加熱した。冷却した反応混合物を水で希釈し、塩化水素水溶液の添加によって pH 1 に酸性化し、生成した沈殿物をジクロロメタン中に抽出した。有機抽出物を減圧下で蒸発乾固させ、粗残渣を水中のアセトニトリルの勾配を使用した C-18 シリカゲル上の逆相フラッシュクロマトグラフィーによって精製し、5-ブromo-1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸 (0.030 g、0.060 mmol) をクリーム色の固体として得た。

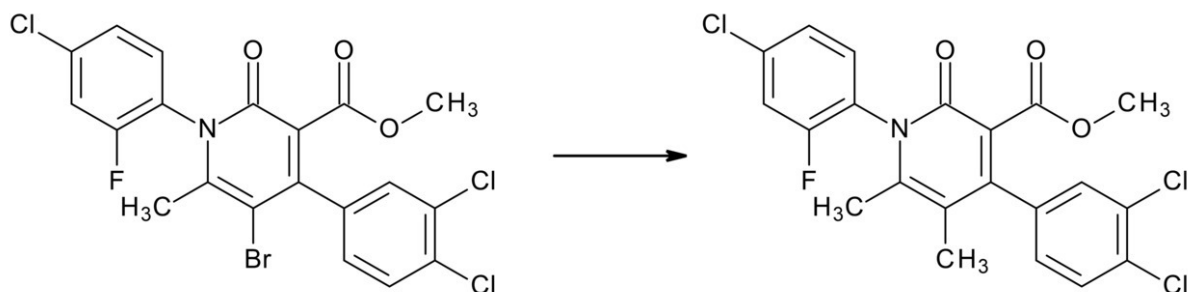
¹H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.55 (dd, 1H), 7.46 – 7.40 (m, 2H), 7.28 (brd, 1H), 7.26 – 7.20 (m, 1H), 6.99 (ddd, 1H), 2.43 (s, 3H)

【 0 1 5 8 】

実施例 12：1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-5,6-ジメチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸(化合物26)の合成

ステップ 1：メチル 1－（4－クロロ－2－フルオロ－フェニル）－4－（3，4－ジクロロフェニル）－5，6－ジメチル－2－オキソ－ピリジン－3－カルボキシレートの合成

【化 3 6】



メチル 5-ブromo-1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボキシレート (0.200 g、0.38 mmol) のアセトニトリル (8 mL) 及び水 (2 mL) の脱気した混合物溶液に、メチルボロン酸 (0.040 g、0.67 mmol)、SPhos Pd G4 触媒 (0.060 g、0.076 mmol) 及び炭酸カリウム (0.200 g、1.4 mmol) を逐次的に添加した。反応混合物を窒素でパージし、マイクロ波照射下で 100 °C にて 0.5 時間加熱した。反応混合物を珪藻土を通して濾過し、濾液を水で希釈し、ジクロロメタン中に抽出した。合わせた有機抽出物を無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、減圧下で蒸発乾固させた。粗残渣を逆相 HPLC によって精製し、メチル 1

－（４－クロロ－２－フルオロ－フェニル）－４－（３，４－ジクロロフェニル）－５，６－ジメチル－２－オキソ－ピリジン－３－カルボキシレート（０．０３０ｇ、０．０５９ｍｍｏｌ）を濃オレンジ色のガムとして得た。

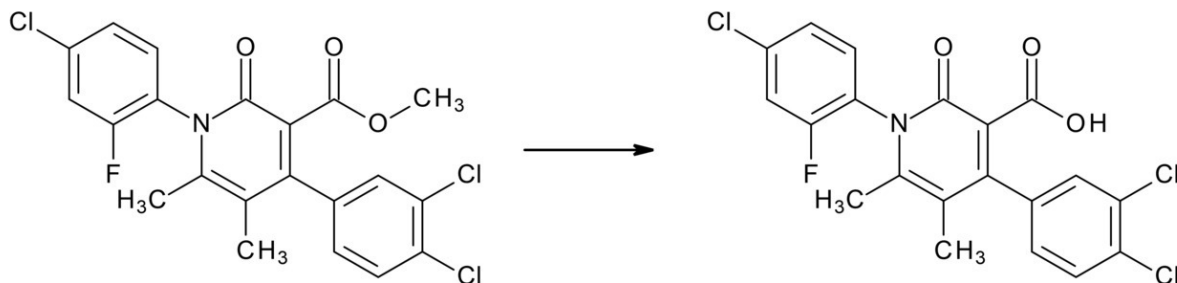
^1H NMR（４００ＭＨｚ，クロロホルム） δ ＝７．５２（ｄｄ，１Ｈ），７．４１－７．３４（ｍ，１Ｈ），７．３２（ｔｄ，２Ｈ），７．２６－７．２０（ｍ，１Ｈ），７．１１（ｄｄｄ，１Ｈ），３．６０（ｓ，３Ｈ），２．０７（ｓ，３Ｈ），１．８５（ｓ，３Ｈ）

【０１５９】

ステップ２：１－（４－クロロ－２－フルオロ－フェニル）－４－（３，４－ジクロロフェニル）－５，６－ジメチル－２－オキソ－ピリジン－３－カルボン酸の合成

10

【化３７】



20

５－ブromo－１－（４－クロロ－２－フルオロ－フェニル）－４－（３，４－ジクロロフェニル）－６－メチル－２－オキソ－ピリジン－３－カルボン酸についてのよう、メチル１－（４－クロロ－２－フルオロ－フェニル）－４－（３，４－ジクロロフェニル）－５，６－ジメチル－２－オキソ－ピリジン－３－カルボキシレート（０．０３０ｇ、０．０５９ｍｍｏｌ）及び水酸化リチウム；水和物（０．０４０ｇ、０．９５ｍｍｏｌ）から８０℃にて調製し、１－（４－クロロ－２－フルオロ－フェニル）－４－（３，４－ジクロロフェニル）－５，６－ジメチル－２－オキソ－ピリジン－３－カルボン酸（０．０２５ｇ、０．０５１ｍｍｏｌ）をクリーム色の固体として得た。

^1H NMR（４００ＭＨｚ，クロロホルム） δ ＝１４．３０（ｂｒｓ，１Ｈ），７．５４（ｄｄ，１Ｈ），７．４３－７．３９（ｍ，２Ｈ），７．２８－７．２６（ｍ，１Ｈ），７．２１（ｄｄ，１Ｈ），６．９６（ｄｄｄ，１Ｈ），２．２０（ｓ，３Ｈ），１．８５（ｓ，３Ｈ）

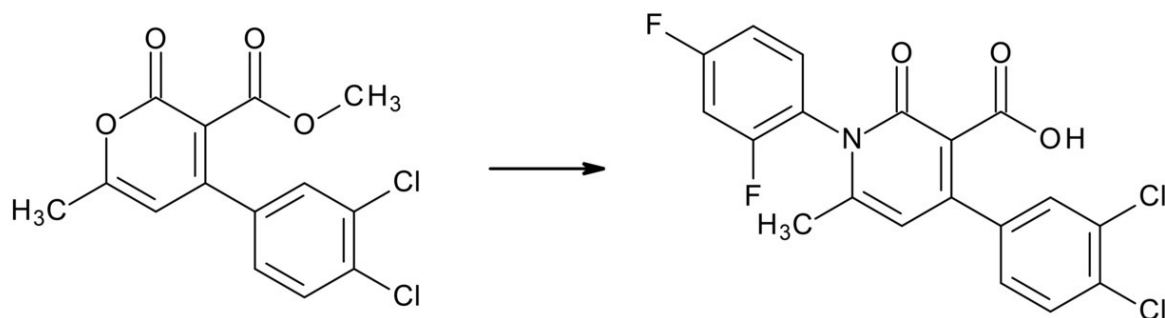
30

【０１６０】

実施例１３：４－（３，４－ジクロロフェニル）－１－（２，４－ジフルオロフェニル）－５－（メトキシメチル）－６－メチル－２－オキソ－ピリジン－３－カルボン酸（化合物３６）の合成

ステップ１：４－（３，４－ジクロロフェニル）－１－（２，４－ジフルオロフェニル）－６－メチル－２－オキソ－ピリジン－３－カルボン酸の合成

【化３８】



40

１－（４－クロロ－２－フルオロ－フェニル）－４－（３，４－ジクロロフェニル）－

50

6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸についてのように、N,N-ジメチルホルムアミド (5 mL) 中のメチル 4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピラン-3-カルボキシレート (0.500 g、1.6 mmol) 及び 2,4-ジフルオロアニリン (0.250 g、1.9 mmol) からスカンジウム；トリフルオロメタンスルホネート (0.800 g、1.6 mmol) の存在下で室温にて調製し、精製の後で 4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(2,4-ジフルオロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸 (0.540 g、1.316 mmol) を得た。

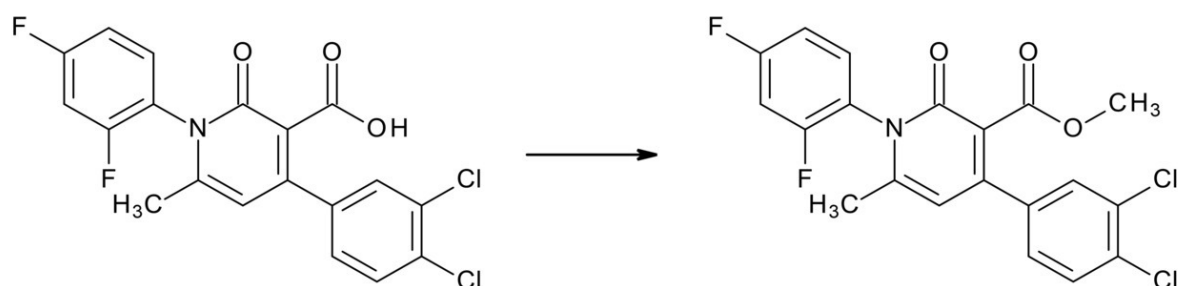
^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.50 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.36–7.28 (m, 1H), 7.20–7.11 (m, 3H), 6.37 (s, 1H), 2.19 (s, 3H).

10

【0161】

ステップ2：メチル 4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(2,4-ジフルオロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボキシレートの合成

【化39】



20

メチル 1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボキシレートについてのように、ジクロロメタン (20 mL) 中の 4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(2,4-ジフルオロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸 (1.15 g、2.80 mmol) 及び二塩化オキサリル (0.73 g、5.7 mmol) から触媒作用的 N,N-ジメチルホルムアミドの存在下で室温にて調製し、それに続いてメタノール (10 mL) でクエンチし、精製の後でメチル 4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(2,4-ジフルオロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボキシレート (1.07 g、2.52 mmol) をピンク色の固体として得た。

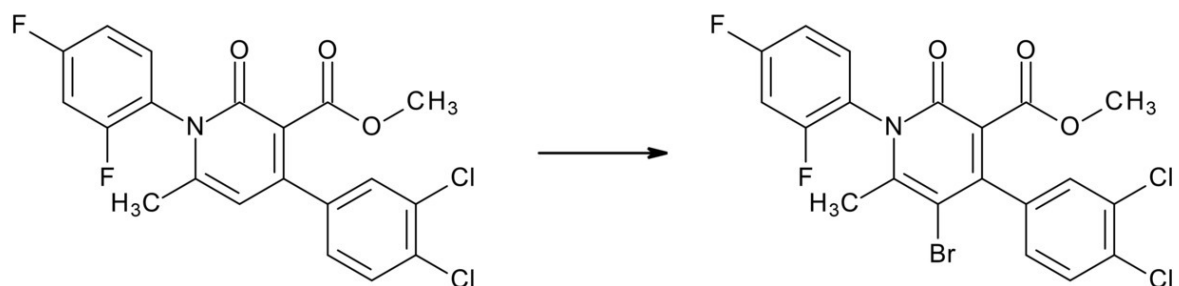
30

^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.56 (d, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.32–7.26 (m, 2H), 7.09–7.01 (m, 2H), 6.17 (d, 1H), 3.72 (s, 3H), 2.09 (s, 3H)

【0162】

ステップ3：メチル 5-ブロモ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(2,4-ジフルオロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボキシレートの合成

【化40】



40

メチル 5-ブロモ-1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジ

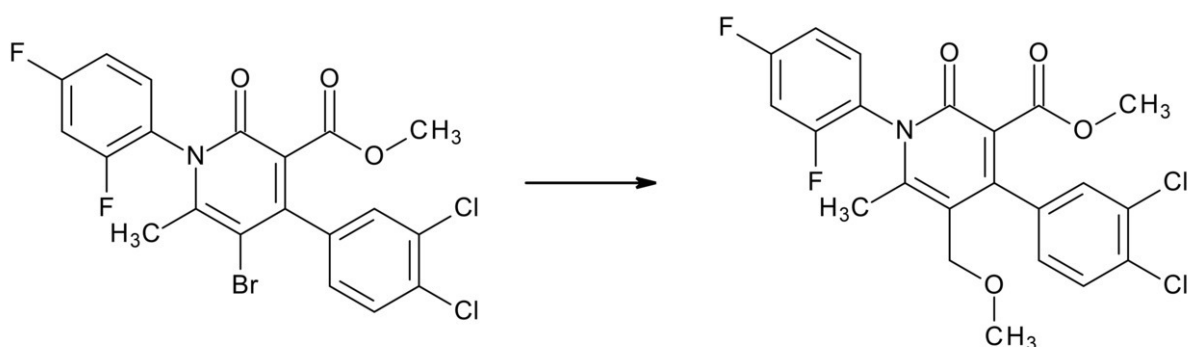
50

クロロフェニル) - 6 - メチル - 2 - オキソ - ピリジン - 3 - カルボキシレートについてのように、アセトニトリル (10 mL) 中のメチル 4 - (3, 4 - ジクロロフェニル) - 1 - (2, 4 - ジフルオロフェニル) - 6 - メチル - 2 - オキソ - ピリジン - 3 - カルボキシレート (0.640 g、1.5 mmol) と N - ブロモスクシンイミド (0.280 g、1.6 mmol) との反応から 2, 2, 2 - トリフルオロ酢酸 (0.04 mL、0.5 mmol) の存在下で 80 °C にて 1 時間調製し、精製の後でメチル 5 - ブロモ - 4 - (3, 4 - ジクロロフェニル) - 1 - (2, 4 - ジフルオロフェニル) - 6 - メチル - 2 - オキソ - ピリジン - 3 - カルボキシレート (0.430 g、0.85 mmol) をクリーム色の固体として得た。

¹H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.52 (dd, 1H), 7.48 - 7.38 (m, 1H), 7.33 - 7.26 (m, 1H), 7.21 - 7.12 (m, 1H), 7.11 - 7.01 (m, 2H), 3.62 (s, 3H), 2.31 (s, 3H) [0163]

ステップ 4: メチル 4 - (3, 4 - ジクロロフェニル) - 1 - (2, 4 - ジフルオロフェニル) - 5 - (メトキシメチル) - 6 - メチル - 2 - オキソ - ピリジン - 3 - カルボキシレートの合成

[化 41]



ジクロロメタン (0.060 g、0.073 mmol) 及びカリウムメトキシメチルトリフルオロボレート (0.150 g、0.99 mmol) を伴うメチル 5 - ブロモ - 4 - (3, 4 - ジクロロフェニル) - 1 - (2, 4 - ジフルオロフェニル) - 6 - メチル - 2 - オキソ - ピリジン - 3 - カルボキシレート (0.200 g、0.40 mmol)、11' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセンジクロロパラジウム (II) 錯体の混合物に、1, 4 - ジオキサン (5 mL) 及び水 (1 mL) を添加した。この攪拌した混合物に、炭酸セシウム (0.390 g、1.20 mmol) を添加し、この後、反応混合物をマイクロ波照射下で 120 °C にて 1 時間加熱した。冷却した反応混合物を濾過し、次いで、水及びジクロロメタンで希釈した。相を分離し、有機抽出物を減圧下で蒸発乾固させた。粗残渣を質量分析計直結型逆相 HPLC によって精製し、メチル 4 - (3, 4 - ジクロロフェニル) - 1 - (2, 4 - ジフルオロフェニル) - 5 - (メトキシメチル) - 6 - メチル - 2 - オキソ - ピリジン - 3 - カルボキシレート (0.020 g、0.043 mmol) をベージュ色の固体として得た。

¹H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.52 (d, 2H), 7.28 - 7.18 (m, 2H), 7.11 - 7.00 (m, 2H), 4.00 - 3.80 (m, 2H), 3.61 (s, 3H), 3.21 (d, 3H), 2.17 (s, 3H)

[0164]

ステップ 5: 4 - (3, 4 - ジクロロフェニル) - 1 - (2, 4 - ジフルオロフェニル) - 5 - (メトキシメチル) - 6 - メチル - 2 - オキソ - ピリジン - 3 - カルボン酸の合成

10

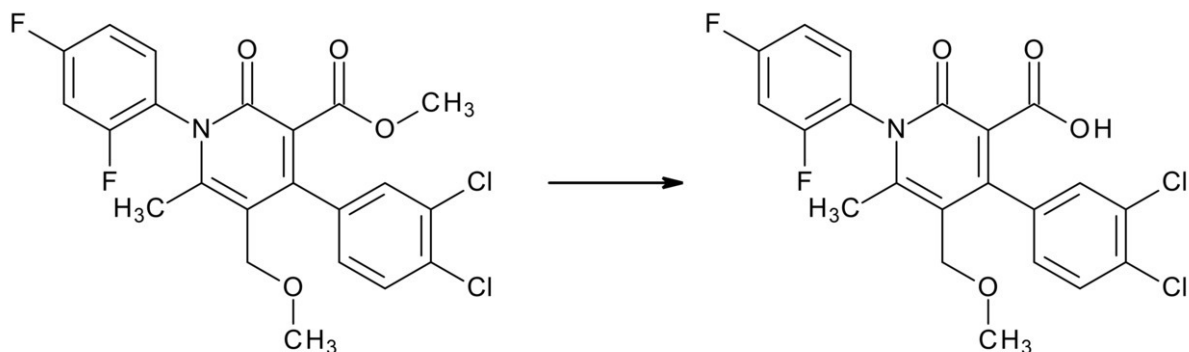
20

30

40

50

【化 4 2】



10

メチル 4- (3, 4-ジクロロフェニル) -1- (2, 4-ジフルオロフェニル) -5- (メトキシメチル) -6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボキシレート (0.017 g、0.036 mmol) のメタノール (1.0 mL) 溶液に、リチウム；水酸化物；水和物 (0.010 g、0.24 mmol) 及び水 (0.1 mL) を添加した。溶液を 80 °C にて 2 時間加熱した。反応混合物を水中に注ぎ、塩化水素水溶液 (2 M) の添加によって pH 1 に酸性化し、生成した沈殿物をジクロロメタン中に抽出した。相を分離し、有機抽出物を減圧下で蒸発乾固させ、4- (3, 4-ジクロロフェニル) -1- (2, 4-ジフルオロフェニル) -5- (メトキシメチル) -6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸 (0.015 g、0.030 mmol) をベージュ色の固体として得た。

20

^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 14.16 (brs, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.36–7.27 (m, 2H), 7.18–7.10 (m, 2H), 7.06 (ddd, 1H), 3.97–3.77 (m, 2H), 3.15 (d, 3H), 2.28 (s, 3H)

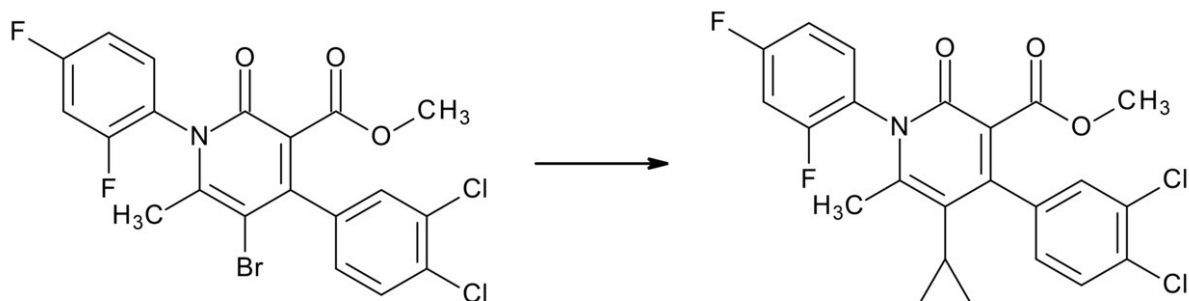
【0165】

実施例 14：5-シクロプロピル-4- (3, 4-ジクロロフェニル) -1- (2, 4-ジフルオロフェニル) -6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸 (化合物 37) の合成

30

ステップ 1：5-シクロプロピル-4- (3, 4-ジクロロフェニル) -1- (2, 4-ジフルオロフェニル) -6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸の合成

【化 4 3】



40

1, 4-ジオキサン (5 mL) 及び水 (1 mL) 中のジクロロメタン (0.100 g、0.12 mmol) 及びカリウムシクロプロピルトリフルオロボレート (0.115 g、0.78 mmol) を伴うメチル 5-ブromo-4- (3, 4-ジクロロフェニル) -1- (2, 4-ジフルオロフェニル) -6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボキシレート (0.200 g、0.40 mmol)、11'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセンジクロロパラジウム (ii) 錯体の混合物に、攪拌しながら炭酸セシウム (0.400 g、1.2 mmol) を添加した。反応混合物をマイクロ波照射下で 120 °C にて

50

50分間加熱した。冷却した反応混合物を濾過し、次いで、ジクロロメタン及び水で希釈した。相を分離し、有機抽出物を減圧下で蒸発乾固させた。粗残渣を、水中のアセトニトリルの勾配を使用したC-18シリカゲル上の逆相フラッシュクロマトグラフィーによって精製し、メチル5-シクロプロピル-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(2,4-ジフルオロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボキシレート(0.090g、0.19mmol)をベージュ色の固体として得た。

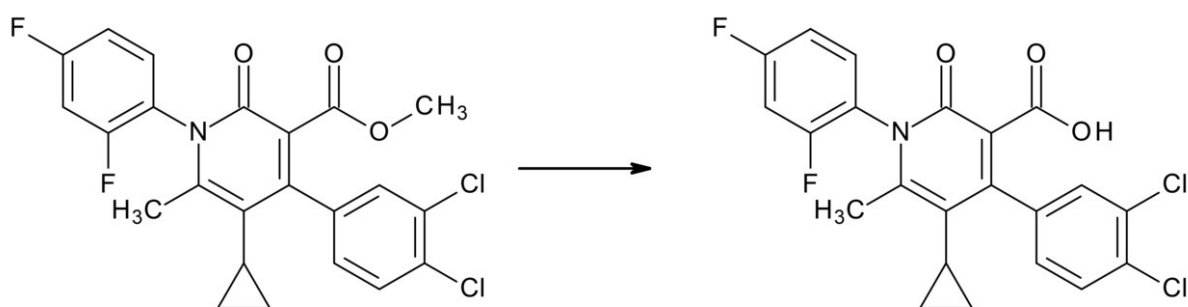
^1H NMR (400MHz, クロロホルム) δ = 7.56–7.43 (m, 2H), 7.26–7.14 (m, 2H), 7.09–7.00 (m, 2H), 3.63 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 1.54–1.46 (m, 1H), 0.66 (br s, 2H), 0.26–0.08 (m, 2H)

10

【0166】

ステップ2：5-シクロプロピル-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(2,4-ジフルオロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸の合成

【化44】



20

4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(2,4-ジフルオロフェニル)-5-(メトキシメチル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸についてのように、メタノール(10mL)及び水(1mL)中のメチル5-シクロプロピル-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(2,4-ジフルオロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボキシレート(0.090g、0.19mmol)及びリチウム水酸化物；水和物(0.050g、1.2mmol)から80℃にて調製し、5-シクロプロピル-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(2,4-ジフルオロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸(0.087g、0.19mmol)をベージュ色の固体として得た。

30

^1H NMR (400MHz, クロロホルム) δ = 14.35 (br s, 1H), 7.51 (dd, 1H), 7.33–7.27 (m, 2H), 7.18–7.10 (m, 2H), 7.06 (ddd, 1H), 2.33 (s, 3H), 1.50–1.37 (m, 1H), 0.79–0.54 (m, 2H), 0.31–0.12 (m, 2H)

【0167】

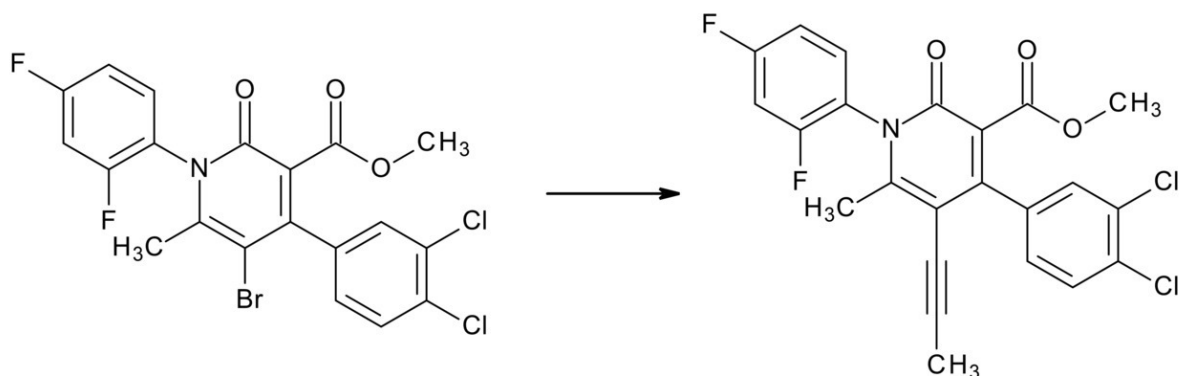
実施例15：1-(3-クロロ-5-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-5-プロパ-1-イニル-ピリジン-3-カルボン酸(化合物40)の合成

40

ステップ1：メチル1-(3-クロロ-5-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-5-プロパ-1-イニル-ピリジン-3-カルボキシレートの合成

50

【化 4 5】



10

メチル 5-(3-クロロプロピル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(2,4-ジフルオロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボキシレートについてのように、メチル 5-ブromo-1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボキシレート (0.200 g、0.38 mmol) 及びカリウム；トリフルオロ(プロパー-1-イニル)ボラヌイド (0.080 g、0.55 mmol) から 120℃ にて 1 時間調製し、メチル 1-(3-クロロ-5-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-5-プロパー-1-イニル-ピリジン-3-カルボキシレート (0.025 g、0.052 mmol) をベージュ色の固体として得た。

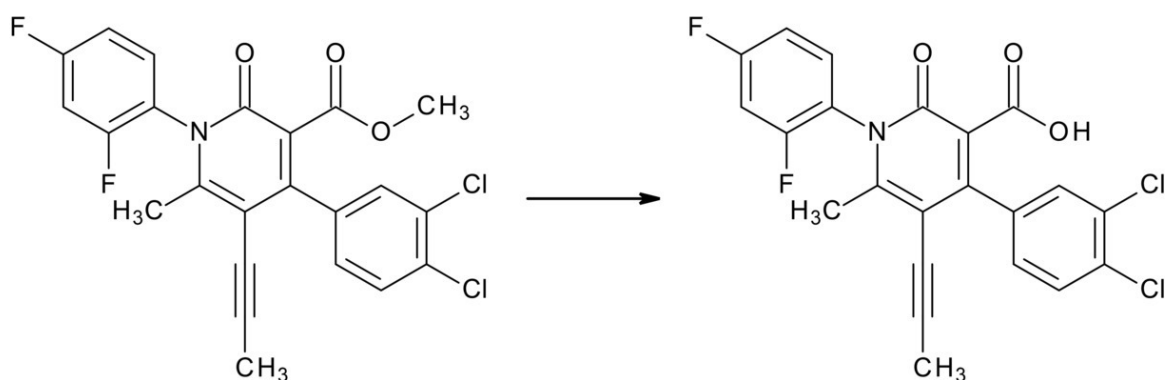
20

^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.55 (d, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.36–7.30 (m, 3H), 7.24–7.22 (m, 1H), 3.65 (s, 3H), 2.27 (s, 3H), 1.85 (s, 3H)

【0168】

ステップ 2：1-(3-クロロ-5-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-5-プロパー-1-イニル-ピリジン-3-カルボン酸の合成

【化 4 6】



30

4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(2,4-ジフルオロフェニル)-5-(メトキシメチル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸についてのように、メタノール (3 mL) 及び水 (0.5 mL) 中のメチル 1-(3-クロロ-5-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-5-プロパー-1-イニル-ピリジン-3-カルボキシレート (0.020 g、0.025 mmol) 及びリチウム；水酸化物；水和物 (0.000 g、0.24 mmol) から 80℃ にて調製し、1-(3-クロロ-5-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-5-プロパー-1-イニル-ピリジン-3-カルボン酸 (0.009 g、0.017 mmol) をクリーム色の固体として得た。

40

^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.51 (dd, 1H), 7.44 –

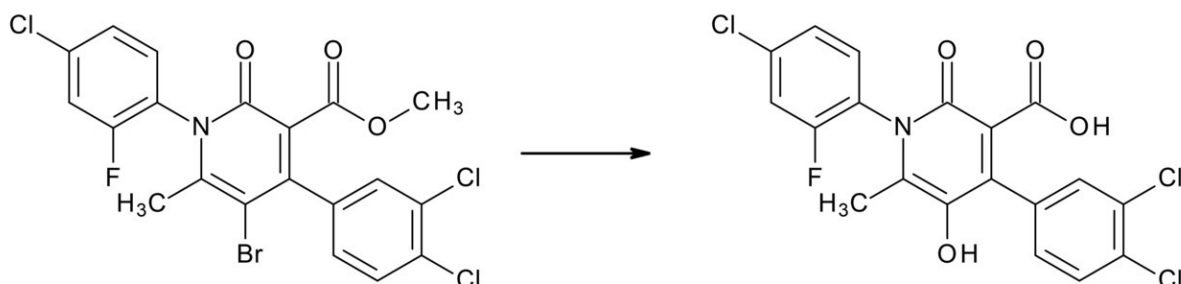
50

7.39 (m, 2H), 7.34 (dd, 1H), 7.29–7.23 (m, 1H), 7.11–7.03 (m, 1H), 2.37 (s, 3H), 1.81 (s, 3H)

【0169】

実施例16：1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-5-ヒドロキシ-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸(化合物42)の合成

【化47】



10

メチル5-ブromo-1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボキシレート(0.200g、0.38mmol)のメタノール(5mL)溶液に、リチウム；水酸化物；水和物(0.220g、5.2mmol)及び水(5mL)を添加した。反応混合物を90℃にて2時間加熱した。反応混合物を水中に注ぎ、塩化水素水溶液(2M)の添加によってpH1に酸性化し、生成した沈殿物をジクロロメタン中に抽出した。有機抽出物を減圧下で蒸発乾固させ、粗残渣を水中のアセトニトリルの勾配を使用したC-18シリカゲル上の逆相フラッシュクロマトグラフィーによって精製し、1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-5-ヒドロキシ-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸(0.022g、0.050mmol)を淡いオレンジ色の固体として得た。

20

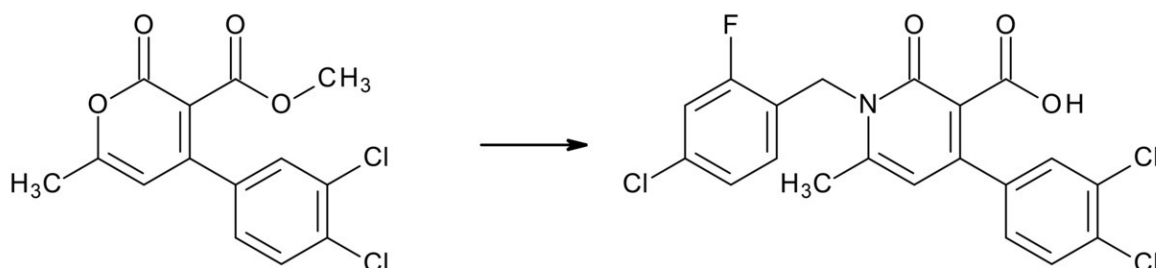
^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6) δ = 7.79 (dd, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.64–7.59 (m, 1H), 7.57 (d, 1H), 7.55–7.50 (m, 1H), 7.31 (dd, 1H), 2.01 (s, 3H)

30

【0170】

実施例17：1-[(4-クロロ-2-フルオロフェニル)メチル]-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸(化合物22)の合成

【化48】



40

メチル4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボキシレート(0.200g、0.64mmol)のN,N-ジメチルホルムアミド(3mL)溶液に、スカンジウム；トリフルオロメタンスルホネート(0.320g、0.64mmol)及び(4-クロロ-2-フルオロフェニル)メタンアミン(0.105g、0.658mmol)を添加した。反応混合物をマイクロ波照射下で120℃にて1時間加熱し、次いで、さらに2時間加熱した。反応混合物を水中に注ぎ、塩化水素水溶液

50

(2 M) の添加によって pH 1 に酸性化し、ジクロロメタン中に抽出した。有機抽出物を減圧下で蒸発乾固させ、粗残渣を得て、これを水中のアセトニトリルの勾配を使用した C-18 シリカゲル上の逆相フラッシュクロマトグラフィーによって精製し、1-[(4-クロロ-2-フルオロ-フェニル)メチル]-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸 (0.060 g、0.14 mmol) を黄色の固体として得た。

^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.47 (d, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.20–7.08 (m, 4H), 6.28 (s, 1H), 5.44 (s, 2H), 2.49 (s, 3H)

【0171】

10

20

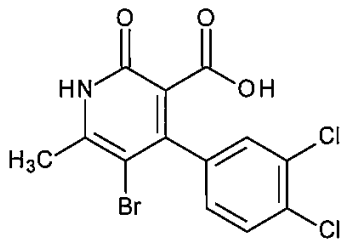
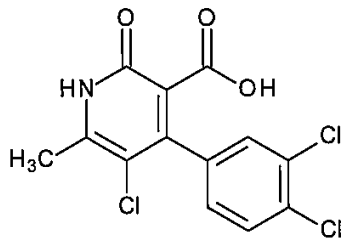
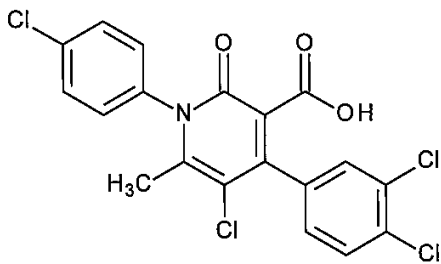
30

40

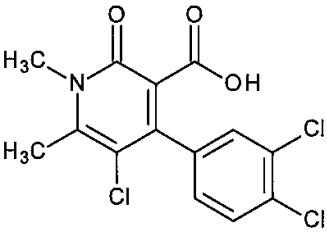
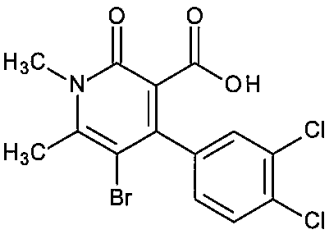
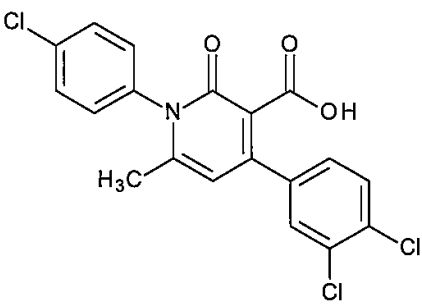
50

【表 5 - 1】

表 2: 本発明の選択した化合物についての ^1H NMR データ。

化合物番号	化合物名	構造及び ^1H NMR データ
1	5-ブromo-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 7.71 (d, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.15 (d, 1H), 2.45 (s, 3H)
2	5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 7.72 (d, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.19 (dd, 1H), 2.42 (s, 3H)
3	5-クロロ-1-(4-クロロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.55 - 7.52 (m, 1H), 7.44 (d, 1H), 7.38 - 7.34 (m, 2H), 7.20 - 7.15 (m, 1H), 7.12 (d, 2H), 2.51 (s, 3H)

【表 5 - 2】

化合物番号	化合物名	構造及び ^1H NMR データ
4	5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1,6-ジメチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 13.57 (brs, 1H), 7.74 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.22 (dd, 1H), 3.62 (s, 3H), 2.60 (s, 3H)
5	5-ブromo-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1,6-ジメチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 13.51 (s, 1H), 7.74 (d, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.19 (dd, 1H), 3.64 (s, 3H), 2.67 (s, 3H)
6	1-(4-クロロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 7.77 (d, 1H), 7.74 - 7.71 (m, 1H), 7.66 (d, 2H), 7.49 - 7.41 (m, 3H), 6.53 (s, 1H), 2.03 (s, 3H)

10

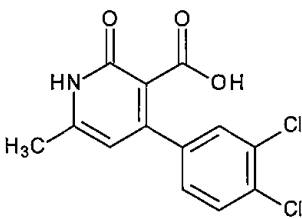
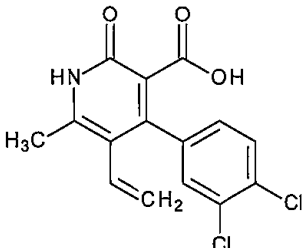
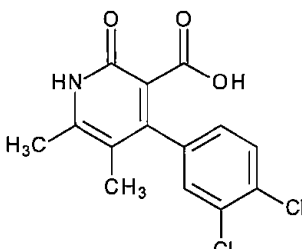
20

30

40

50

【表 5 - 3】

化合物番号	化合物名	構造及び ^1H NMR データ
7	4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 15.49 – 15.00 (m, 1H), 13.32 – 12.88 (m, 1H), 7.46 (d, 1H), 7.35 (d, 1H), 7.11 (dd, 1H), 6.14 (s, 1H), 2.40 (s, 3H)
8	4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-5-ビニル-1H-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 7.65 (d, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.09 (d, 1H), 5.95 (dd, 1H), 5.30 (m, 1H), 5.06 (dd, 1H), 2.39 (s, 3H)
9	4-(3,4-ジクロロフェニル)-5,6-ジメチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 15.18 (s, 1H), 13.24 (s, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.39 (d, 1H), 7.08 (dd, 1H), 2.38 (s, 3H), 1.65 (s, 3H)

10

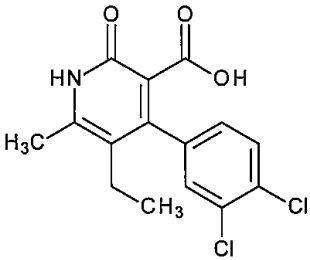
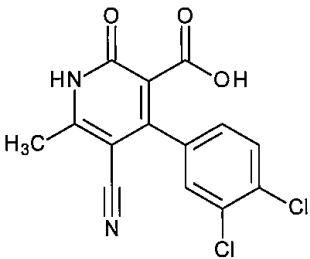
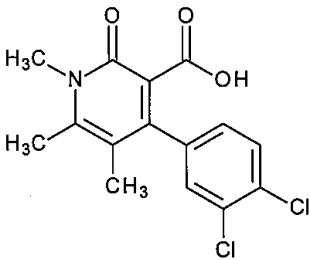
20

30

40

50

【表 5 - 4】

化合物番号	化合物名	構造及び ^1H NMR データ
10	4-(3,4-ジクロロフェニル)-5-エチル-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 7.64 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.11 (d, J=8.0 Hz, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.08 (q, 2H), 0.79 (t, 3H)
11	5-シアノ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 7.63 (d, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.18 (d, 1H), 2.43 (s, 3H)
12	4-(3,4-ジクロロフェニル)-1,5,6-トリメチル-2-オキソ-1H-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 14.40 (brs, 1H), 7.69 (d, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.11 (dd, 1H), 3.66 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 1.76 (s, 3H)

10

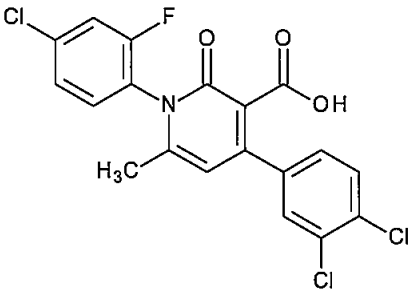
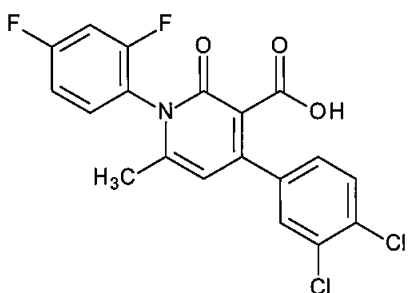
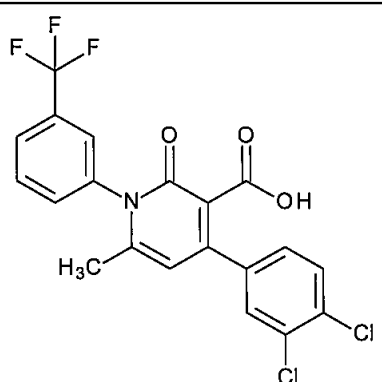
20

30

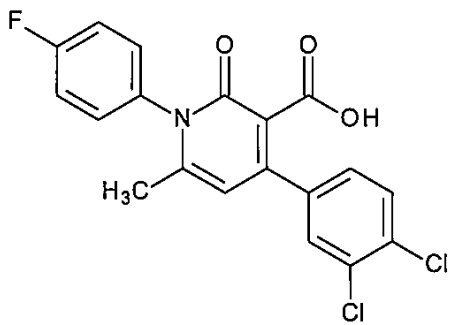
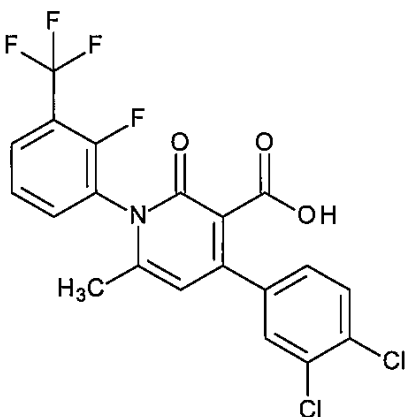
40

50

【表 5 - 5】

化合物番号	化合物名	構造及び ^1H NMR データ
13	1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 14.42 - 13.87 (m, 1H), 7.50 (d, 1H), 7.45 - 7.38 (m, 3H), 7.26 (s, 1H), 7.17 (dd, 1H), 6.38 (s, 1H), 2.19 (s, 3H)
14	4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(2,4-ジフルオロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 14.30 (brs, 1H), 7.50 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.35 - 7.27 (m, 1H), 7.20 - 7.10 (m, 3H), 6.36 (d, 1H), 2.18 (s, 3H)
15	4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-1-[3-(トリフルオロメチル)フェニル]ピリジン-3-カルボン酸	

【表 5 - 6】

化合物番号	化合物名	構造及び ^1H NMR データ
		^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.88 (d, 1H), 7.80 (t, 1H), 7.58 (brs, 1H), 7.53 – 7.48 (m, 2H), 7.41 (d, 1H), 7.17 (dd, 1H), 6.38 (s, 1H), 2.15 (s, 3H)
16	4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(4-フルオロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 14.57 – 14.16 (m, 1H), 7.50 (d, 1H), 7.41 (d, 1H), 7.36 – 7.29 (m, 2H), 7.30 – 7.22 (m, 2H), 7.17 (dd, 1H), 6.35 (s, 1H), 2.15 (s, 3H)
17	4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-[2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル]-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.98 – 7.81 (m, 1H), 7.59 – 7.53 (m, 2H), 7.51 (d, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.19 (dd, 1H), 6.40 (s, 1H), 2.19 (s, 3H)

10

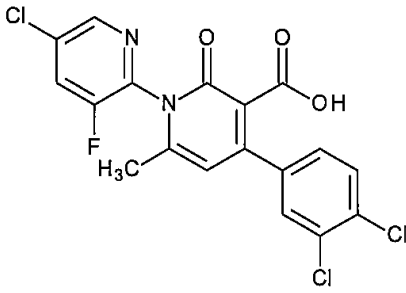
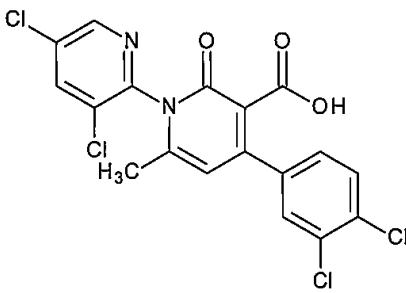
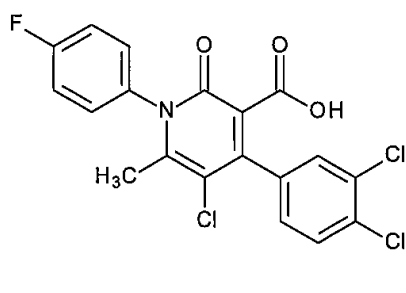
20

30

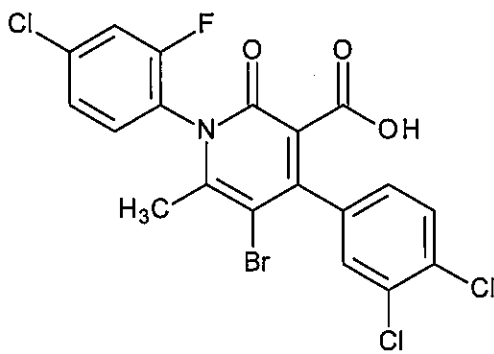
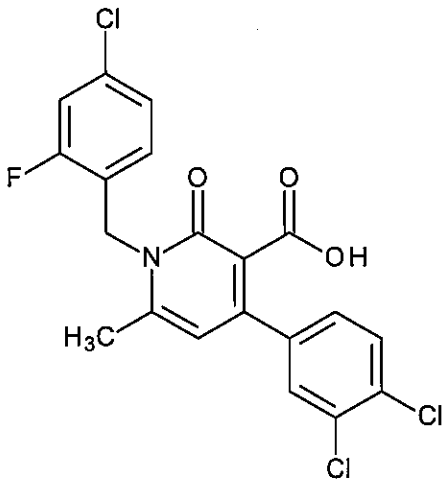
40

50

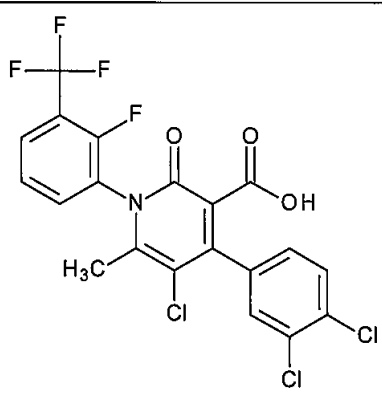
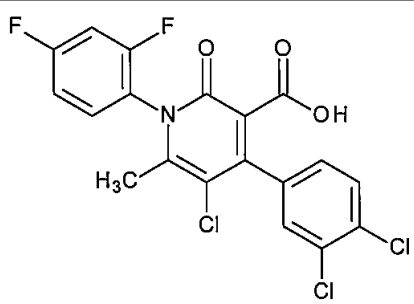
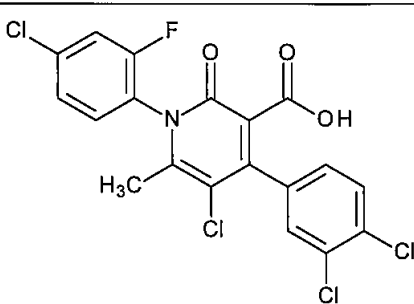
【表 5 - 7】

化合物番号	化合物名	構造及び ^1H NMR データ
18	1-(5-クロロ-3-フルオロ-2-ピリジル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 8.51 (s, 1H), 7.81 (dd, 1H), 7.53 – 7.48 (m, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.17 (dd, 1H), 6.37 (s, 1H), 2.18 (s, 3H)
19	4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(3,5-ジクロロ-2-ピリジル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 8.60 (d, 1H), 8.06 (d, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.44 (d, 1H), 7.18 (ss, 1H), 6.37 (d, 1H), 2.14 (s, 3H)
20	5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(4-フルオロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.55 (d, 1H), 7.39 – 7.31 (m, 2H), 7.26 (s, 3H), 7.01 (dd, 1H), 2.34 (s, 3H)

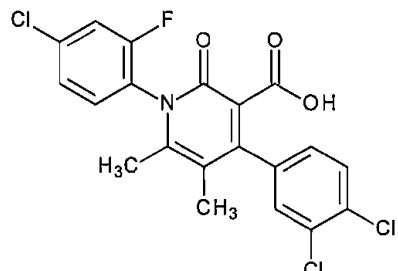
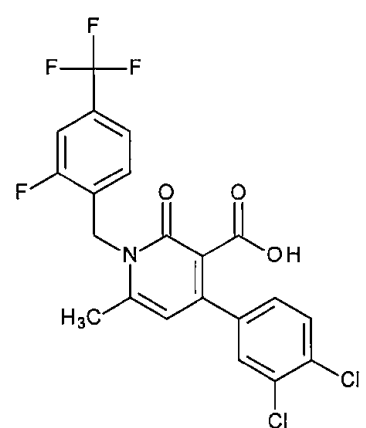
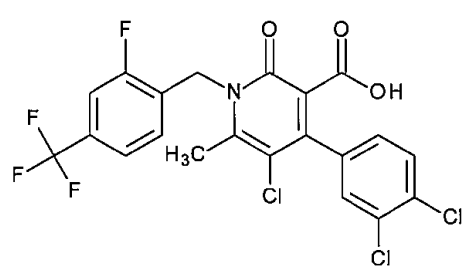
【表 5 - 8】

化合物番号	化合物名	構造及び ^1H NMR データ
21	5-ブromo-1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.55 (dd, 1H), 7.46 - 7.40 (m, 2H), 7.28 (brd, 1H), 7.26 - 7.20 (m, 1H), 6.99 (ddd, 1H), 2.43 (s, 3H)
22	1-[(4-クロロ-2-フルオロフェニル)メチル]-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.47 (d, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.20 - 7.08 (m, 4H), 6.28 (s, 1H), 5.44 (s, 2H), 2.49 (s, 3H)

【表 5 - 9】

化合物番号	化合物名	構造及び ^1H NMR データ
23	5-クロロ-4-(3,4-ジ クロロフェニル)-1- [2-フルオロ-3-(ト リフルオロメチル) フェニル]-6-メチル -2-オキソピリジ ン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.94 – 7.86 (m, 1H), 7.59 – 7.53 (m, 3H), 7.27 (dd, 1H), 7.02 (ddd, 1H), 2.37 (s, 3H)
24	5-クロロ-4-(3,4-ジ クロロフェニル)-1- (2,4-ジフルオロフ エニル)-6-メチル -2-オキソピリジ ン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.55 (dd, 1H), 7.35 – 7.28 (m, 3H), 7.18 (brd, 1H), 7.06 – 6.99 (m, 1H), 2.37 (s, 3H)
25	5-クロロ-1-(4-クロ ロ-2-フルオロフェ ニル)-4-(3,4-ジク ロロフェニル)-6-メ チル-2-オキソピ リジン-3-カルボン 酸	 ^1H NMR (400 MHz, メタノール) δ = 7.56 (dd, 1H), 7.46 – 7.40 (m, 3H), 7.36 – 7.29 (m, 1H), 7.13 (ddd, 1H), 2.34 (s, 3H)

【表 5 - 1 0】

化合物番号	化合物名	構造及び ^1H NMR データ
26	1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-5,6-ジメチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 14.30 (brs, 1H), 7.54 (dd, 1H), 7.43 – 7.39 (m, 2H), 7.28 – 7.26 (m, 1H), 7.21 (dd, 1H), 6.96 (ddd, 1H), 2.20 (s, 3H), 1.85 (s, 3H)
27	4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-[[2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル]メチル]-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 14.51 (brs, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.46 – 7.40 (m, 2H), 7.37 (d, 1H), 7.27 – 7.22 (m, 1H), 7.13 (dd, 1H), 6.31 (s, 1H), 5.52 (s, 2H), 2.49 (s, 3H)
28	5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-[[2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル]メチル]-2-オキソピリジン-3-カルボン酸	

10

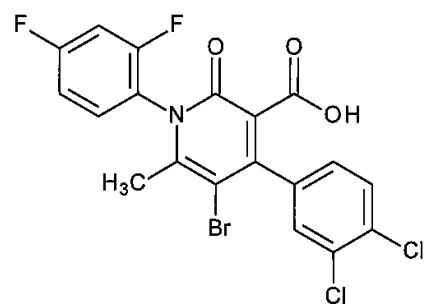
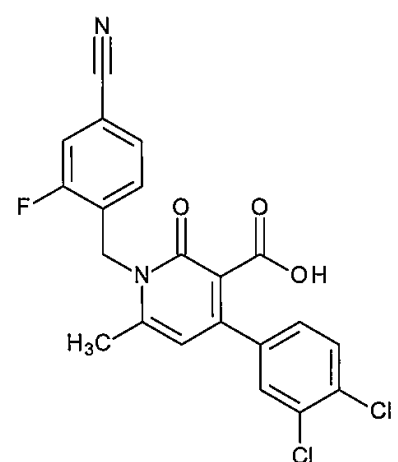
20

30

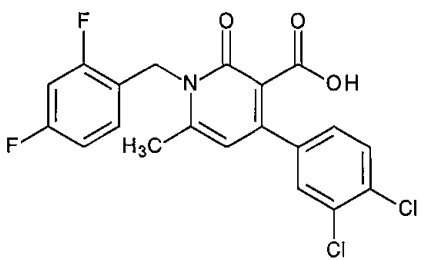
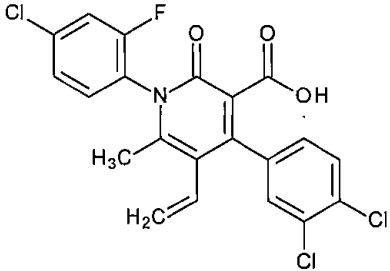
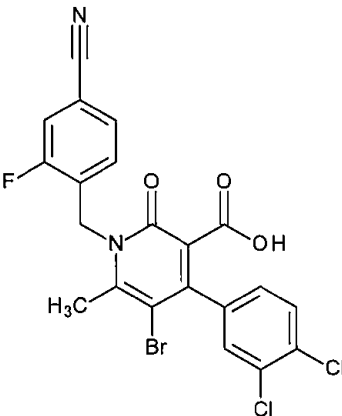
40

50

【表 5 - 1 1】

化合物番号	化合物名	構造及び ^1H NMR データ
	6-メチル-2-オキソ -ピリジン-3-カル ボン酸	^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 14.41 (brs, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.49 – 7.42 (m, 2H), 7.24 – 7.28 (m, 1H), 7.21 (d, 1H), 6.96 (dd, 1H), 5.63 (s, 2H), 2.67 (s, 3H)
29	5-ブromo-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(2,4-ジフルオロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 14.35 – 13.74 (m, 1H), 7.55 (dd, 1H), 7.37 – 7.29 (m, 1H), 7.26 – 7.20 (m, 1H), 7.20 – 7.11 (m, 2H), 6.99 (ddd, 1H), 2.43 (s, 3H)
30	1-[(4-シアノ-2-フルオロフェニル)メチル]-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, メタノール) δ = 7.51 (d, 3H), 7.45 (d, 1H), 7.26 (t, 1H), 7.20 (dd, 1H), 6.37 (s, 1H), 5.53 (s, 2H), 2.50 (s, 3H)

【表 5 - 1 2】

化合物番号	化合物名	構造及び ^1H NMR データ
31	4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-[(2,4-ジフルオロフェニル)メチル]-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 14.66 (brs, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.36 (d, 1H), 7.19 (dt, 1H), 7.12 (dd, 1H), 6.94 – 6.86 (m, 2H), 6.27 (d, 1H), 5.44 (s, 2H), 2.50 (s, 3H)
32	1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-5-ビニル-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.49 (dd, 1H), 7.45 – 7.39 (m, 2H), 7.32 – 7.26 (m, 1H), 7.19 (dd, 1H), 6.94 (ddd, 1H), 5.97 (dd, 1H), 5.43 (dd, 1H), 5.12 (dd, 1H), 2.25 (s, 3H)
33	5-ブロモ-1-[(4-シアノ-2-フルオロフェニル)メチル]-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸	

10

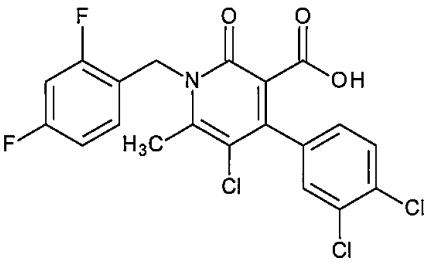
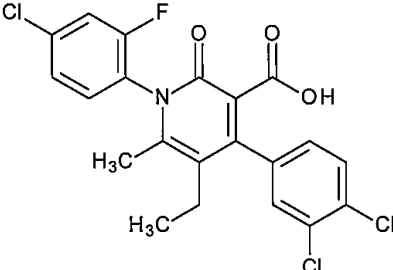
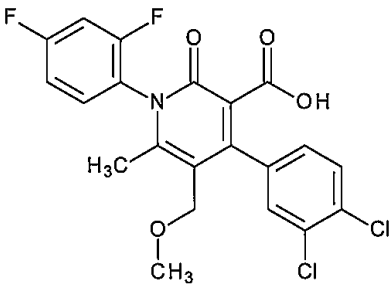
20

30

40

50

【表 5 - 1 3】

化合物番号	化合物名	構造及び ^1H NMR データ
		^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.56 – 7.46 (m, 3H), 7.26 – 7.22 (m, 1H), 7.18 (d, 1H), 6.93 (dd, 1H), 5.65 (s, 2H), 2.73 (s, 3H)
34	5-クロロ-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-[(2,4-ジフルオロフェニル)メチル]-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.53 (d, 1H), 7.25 – 7.11 (m, 2H), 6.99 – 6.89 (m, 3H), 5.55 (s, 2H), 2.68 (s, 3H)
35	1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-5-エチル-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 14.44 (brdd, 1H), 7.54 (dd, 1H), 7.46 – 7.38 (m, 2H), 7.31 – 7.27 (m, 1H), 7.26 – 7.21 (m, 1H), 7.01 (ddd, 1H), 2.27 (q, 2H), 2.22 (s, 3H), 0.93 (t, 3H)
36	4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(2,4-ジフルオロフェニル)-5-(メトキシメチル)-6-メチル-2-オキソ	

10

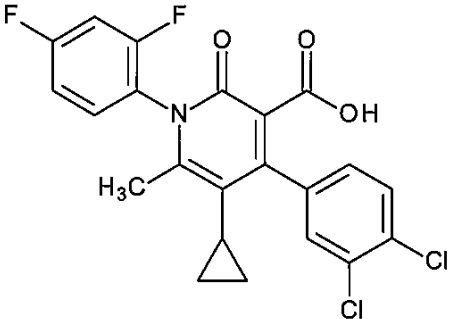
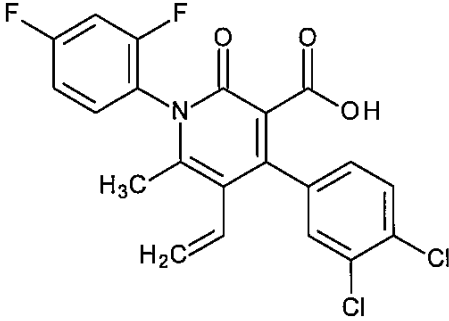
20

30

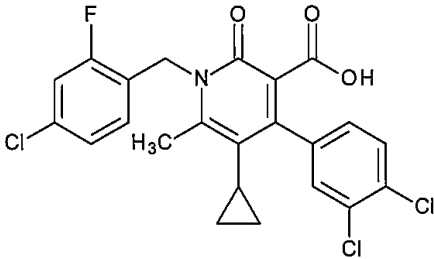
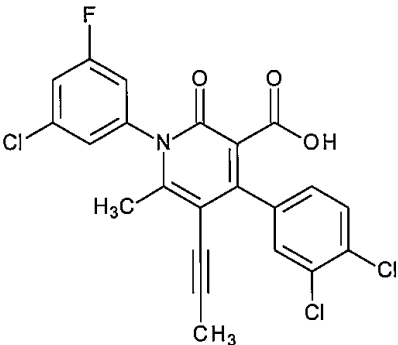
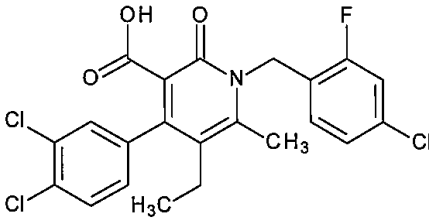
40

50

【表 5 - 1 4】

化合物番号	化合物名	構造及び ^1H NMR データ
	-ピリジン-3-カルボン酸	^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 14.16 (brs, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.36 – 7.27 (m, 2H), 7.18 – 7.10 (m, 2H), 7.06 (ddd, 1H), 3.97 – 3.77 (m, 2H), 3.15 (d, 3H), 2.28 (s, 3H)
37	5-シクロプロピル-4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(2,4-ジフルオロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 14.35 (brs, 1H), 7.51 (dd, 1H), 7.33 – 7.27 (m, 2H), 7.18 – 7.10 (m, 2H), 7.06 (ddd, 1H), 2.33 (s, 3H), 1.50 – 1.37 (m, 1H), 0.79 – 0.54 (m, 2H), 0.31 – 0.12 (m, 2H)
38	4-(3,4-ジクロロフェニル)-1-(2,4-ジフルオロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-5-ビニル-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 14.27 (brs, 1H), 7.49 (dd, 1H), 7.34 (dt, 1H), 7.24 – 7.11 (m, 3H), 6.95 (ddd, 1H), 5.98 (dd, 1H), 5.43 (dd, 1H), 5.13 (d, 1H), 2.25 (s, 3H)

【表 5 - 1 5】

化合物番号	化合物名	構造及び ^1H NMR データ
39	1-[(4-クロロ-2-フルオロフェニル)メチル]-5-シクロプロピル-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.49 (d, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.21 – 7.13 (m, 2H), 7.06 – 6.97 (m, 2H), 5.66 – 5.34 (m, 2H), 2.65 (s, 3H), 1.52 – 1.34 (m, 1H), 0.80 – 0.52 (m, 2H), 0.26 – 0.06 (m, 2H)
40	1-(3-クロロ-5-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-6-メチル-2-オキソ-5-プロパ-1-イニルピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.51 (dd, 1H), 7.44 – 7.39 (m, 2H), 7.34 (dd, 1H), 7.29 – 7.23 (m, 1H), 7.11 – 7.03 (m, 1H), 2.37 (s, 3H), 1.81 (s, 3H)
41	1-[(4-クロロ-2-フルオロフェニル)メチル]-4-(3,4-ジクロロフェニル)-5-エチル-6-メチル-2-オキソピリジン-3-カルボン酸	

10

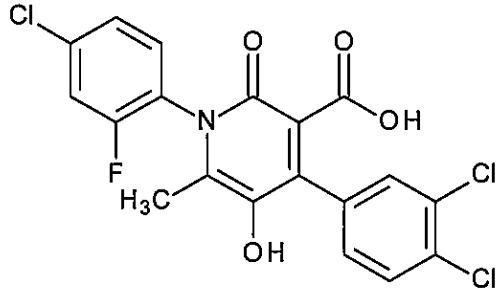
20

30

40

50

【表 5 - 1 6】

化合物番号	化合物名	構造及び ^1H NMR データ
	オキソ-ピリジン-3-カルボン酸	^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 14.97 (brs, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.22 - 7.14 (m, 3H), 7.06 - 7.00 (m, 1H), 6.95 (dd, 1H), 5.61 - 5.49 (m, 2H), 2.49 (s, 3H), 2.24 (q, 2H), 0.89 (t, 3H)
42	1-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)-4-(3,4-ジクロロフェニル)-5-ヒドロキシ-6-メチル-2-オキソ-ピリジン-3-カルボン酸	 ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 7.79 (dd, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.64 - 7.59 (m, 1H), 7.57 (d, 1H), 7.55 - 7.50 (m, 1H), 7.31 (dd, 1H), 2.01 (s, 3H)

10

20

【0172】

生物学的実施例

多様なテスト種の種子をポット中の標準土壌に播種する（オオホナガアオゲイトウ（*Amaranthus palmeri*）（AMAPA）、（アオゲイトウ（*Amaranthus retroflexus*）（AMARE）、ウスゲケイヌビエ（*Echinochloa crus-galli*）（ECHCG）、トウモロコシ（*Zea mays*）（ZEAMX）、アメリカアサガオ（*Ipomoea hederacea*）（IPOHE）、及びアキノエノコログサ（*Setaria faberi*）（SETFA））。制御された条件下に温室（24℃／16℃、昼／夜；14時間の明かり；65％湿度）で8日間栽培した後、0.5％Tween 20（ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、CAS RN 9005-64-5）を含むアセトン／水（50：50）溶液中の工業用有効成分の配合物由来の水性噴霧溶液を植物に噴霧する。別段の定めがある場合を除き、化合物は、1000g／haで適用する。次いで、制御された条件下に温室（24℃／16℃、昼／夜；14時間の明かり；65％湿度）中でテスト植物を育て、毎日2回給水した。13日後、テストを、植物による損傷の割合について評価する。生物学的活性を5段階で以下の表に示す（5＝81～100％；4＝61～80％；3＝41～60％；2＝21～40％；1＝1～20％；0＝植物への損傷なし；－＝未試験）。

30

40

【0173】

【表 6－1】

表B1:出芽前テスト

化合物番号	AMAPA	AMARE	ECHCG	ZEAMX	IPOHE	SEFTA
1	3	2	1	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0
3	4	2	1	0	0	2
4	1	1	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0
6	－	－	－	－	－	－
7	0	0	0	0	0	0
8	1	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0
12	1	0	1	0	0	2
13	2	2	2	0	0	0
14	－	0	0	0	0	0
15	4	4	0	0	0	2
16	0	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0
20	5	4	1	0	1	2
21	4	4	1	0	－	1

10

20

30

40

50

【表 6－2】

化合物番 号	AMAPA	AMARE	ECHCG	ZEAMX	IP0HE	SEFTA
22	1	1	1	1	0	1
23	4	4	1	0	0	1
24	－	－	－	－	－	－
25	4	4	2	1	1	2
26	3	3	0	1	1	1
27	1	0	－	0	0	0
28	4	3	1	1	1	0
29	－	1	1	0	1	1
30	－	－	－	－	－	－
31	1	1	0	0	0	1
32	4	3	2	1	1	1
33	3	3	1	1	1	1
34	4	3	1	0	0	1
35	4	4	1	0	0	0
36	2	2	1	0	1	0
37	4	3	2	1	1	1
38	1	1	2	0	0	0
39	1	0	2	1	1	2
40	0	0	0	0	0	0
41	－	－	－	－	－	－
42	2	2	1	0	0	0

【 0 1 7 4 】

10

20

30

40

50

【表 7 - 1】

表B2:出芽後テスト

化合物番号	AMAPA	AMARE	IPOHE	ZEAMX	SEFTA	ECHCG
1	5	5	1	1	1	0
2	0	0	0	0	0	0
3	4	4	2	1	1	0
4	2	1	0	0	0	0
5	1	1	1	1	0	0
6	-	-	-	-	-	-
7	0	0	0	0	0	0
8	1	1	1	1	1	1
9	1	1	1	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0
12	2	1	1	0	1	1
13	3	2	0	1	0	0
14	1	1	0	1	1	1
15	4	4	1	1	2	1
16	2	1	1	1	2	1
17	2	1	0	0	1	0
18	1	0	1	1	0	1
19	1	0	1	1	1	1
20	5	4	2	4	4	2
21	4	-	1	1	1	0

10

20

30

40

50

【表 7 - 2】

化合物番 号	AMAPA	AMARE	IPOHE	ZEAMX	SEFTA	ECHCG
22	3	3	1	1	1	0
23	4	4	1	1	1	1
24	-	-	-	-	-	-
25	3	3	1	1	1	1
26	3	3	0	1	1	1
27	1	0	-	0	0	0
28	4	3	1	1	1	0
29	-	1	1	0	1	1
30	-	-	-	-	-	-
31	1	1	0	0	0	1
32	4	3	2	1	1	1
33	3	3	1	1	1	1
34	4	3	1	0	0	1
35	4	4	1	0	0	0
36	2	2	1	0	1	0
37	4	3	2	1	1	1
38	1	1	2	0	0	0
39	1	0	2	1	1	2
40	0	0	0	0	0	0
41	-	-	-	-	-	-
42	2	2	1	0	0	0

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/060266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D213/80 A01N43/40 A01P13/00
ADD.

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)
C07D

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

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

EPO-Internal, BIOSIS, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 086 948 A1 (SUMITOMO PHARMA [JP]) 28 March 2001 (2001-03-28) reference examples 5 (step d) and 6-11 in paragraphs 267-274; compound (16) on page 20 ----- -/--	1-9

☒ 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

21 June 2023

Date of mailing of the international search report

28/06/2023

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stroeter, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/060266

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LI W ET AL: "A facile solid-phase synthesis of 3,4,6-trisubstituted-2-pyridones using sodium benzenesulfinate as a traceless linker", TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM , NL, vol. 45, no. 35, 23 August 2004 (2004-08-23), pages 6545-6547, XP004556585, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/J.TETLET.2004.07.051 table 1; compound 5h -----	1-9
X	PRAGER RH ET AL: "The synthesis of perloline, 6-(3,4-Dimethoxyphenyl)-5-hydroxy-5,6-dihydrobenzo[c]-[2,7]naphthyridin-4(3H)-one", AUSTRALIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 36, no. 7, 1 January 1983 (1983-01-01), page 1441, XP055960819, AU ISSN: 0004-9425, DOI: 10.1071/CH9831441 compounds prepared as described on page 1447, last paragraph (with a 2-Cl-phenyl-substitution) and as described on page 1450, last paragraph (with a 2-Br-phenyl-substitution, i.e. compound 20 of page 1444) -----	1-9
X	PRAGER R H ET AL: "A SIMPLE SYNTHESIS OF AMPHIMEDINE", AUSTRALIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, C S I R O PUBLISHING, AU, vol. 44, 1 January 1991 (1991-01-01), pages 277-285, XP009071089, ISSN: 0004-9425 compound 10 (page 278) -----	1-9
A	GB 2 328 614 A (ZENECA LTD [GB]) 3 March 1999 (1999-03-03) cited in the application claims; compounds (I), in particular c, j, l, n, p-t (page 13) -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2023/060266

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1086948	A1	28-03-2001	AU 2547399 A 15-09-1999
		CA 2321237 A1	02-09-1999
		EP 1086948 A1	28-03-2001
		US 6300500 B1	09-10-2001
		WO 9943659 A1	02-09-1999

GB 2328614	A	03-03-1999	NONE

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,
ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,C
O,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,I
R,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW
,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL
,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100212509

弁理士 太田 知子

(72)発明者 モリス ジェイムズ アラン

イギリス アールジー 4 2 6 イーワイ バークシャー ブラックネル シンジェンタ ジーロズ ヒル
インターナショナル リサーチ センター シンジェンタ リミテッド内

(72)発明者 ウォーリー ルイーザ

イギリス アールジー 4 2 6 イーワイ バークシャー ブラックネル シンジェンタ ジーロズ ヒル
インターナショナル リサーチ センター シンジェンタ リミテッド内

(72)発明者 マンズ ゴードン リチャード

イギリス アールジー 4 2 6 イーワイ バークシャー ブラックネル シンジェンタ ジーロズ ヒル
インターナショナル リサーチ センター シンジェンタ リミテッド内

(72)発明者 トンプソン アリソン ジェーン

イギリス アールジー 4 2 6 イーワイ バークシャー ブラックネル シンジェンタ ジーロズ ヒル
インターナショナル リサーチ センター シンジェンタ リミテッド内

F ターム (参考) 4H011 AB01 BA03 BB09 BB10 BC05 BC06 BC07 BC16 BC18 BC19

DA02 DA03 DA04 DA13 DA15 DA16 DD03 DE15 DH10