

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5539870号
(P5539870)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int.Cl.

F 1

C07D 493/08	(2006.01)	C07D 493/08	C S P A
AO1N 43/90	(2006.01)	AO1N 43/90	1 O 1
AO1P 13/00	(2006.01)	AO1P 13/00	
AO1N 25/32	(2006.01)	AO1N 25/32	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B 61/00	3 O O

請求項の数 14 (全 129 頁)

(21) 出願番号 特願2010-519381 (P2010-519381)
 (86) (22) 出願日 平成20年8月7日 (2008.8.7)
 (65) 公表番号 特表2010-535726 (P2010-535726A)
 (43) 公表日 平成22年11月25日 (2010.11.25)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2008/006496
 (87) 國際公開番号 WO2009/019015
 (87) 國際公開日 平成21年2月12日 (2009.2.12)
 審査請求日 平成23年8月8日 (2011.8.8)
 (31) 優先権主張番号 0715576.5
 (32) 優先日 平成19年8月9日 (2007.8.9)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

(73) 特許権者 500371307
 シンジエンタ リミテッド
 イギリス国 サリー ジュード 7ワイ
 エイチ, ギルドフォード, サリー リサー
 チ パーク, ブリーストリー ロード, ユ
 アロピーアン リージョナル センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087871
 弁理士 福本 積
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次

最終頁に続く

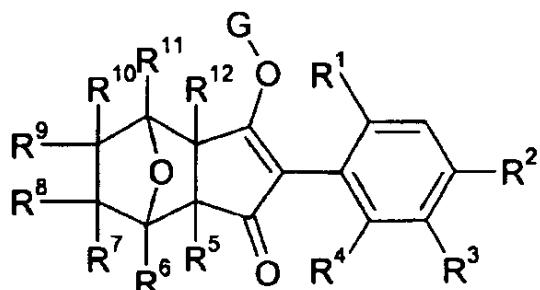
(54) 【発明の名称】新規の除草剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)

【化1】



(I),

(式中、R¹はメチル、エチル、ハロゲン、ビニル、エチニル、メトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ又はシクロプロピルであり、

R²及びR³が互いに独立に、水素；フェニル又は、C₁アルキル、C₁ハロアルキル、C₁～C₂アルコキシ、C₁ハロアルコキシ、フルオロ、クロロ、プロモもしくはシアノによって置換されたフェニル；ヘテロアリール又は、C₁アルキル、C₁ハロアルキル

10

20

、C₁～C₂アルコキシ、C₁ハロアルコキシ、フルオロ、クロロ、ブロモもしくはシアノによって置換されたヘテロアリールであり、R²及びR³の少なくとも1つは任意に置換されたアリール又は任意に置換されたヘテロアリールであり、

R⁴は水素、メチル、エチル、ハロゲン、ビニル、エチニル又はメトキシ、であり、

R⁵及びR¹²は互いに独立に、水素又はC₁～C₃アルキルであり、

R⁶及びR¹¹は互いに独立に、水素、メチル又は、C₁～C₃アルコキシによって置換されたメチルであり、

R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰は互いに独立に、水素、C₁アルキル又はC₁アルコキシC₁アルキルであり、又は、

R⁷及びR¹⁰は一緒に結合を形成し、

10

Gは、水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、スルホニウム、アンモニウム又は潜伏化基であり、

Gが潜伏化基の場合、Gが、基-C(X^a)-R^a、C(X^b)-X^c-R^b、C(X^d)-N(R^c)-R^d、-SO₂-R^e、-P(X^e)(R^f)-R^g及びCH₂-X^f-R^hから選択され、

式中、X^a、X^b、X^c、X^d、X^e及びX^fは互いに独立に酸素又は硫黄であり、そして、

R^aはH、C₁～C₁₈アルキル、C₂～C₁₈アルケニル、C₂～C₁₈アルキニル、C₁～C₁₀ハロアルキル、C₁～C₁₀シアノアルキル、C₁～C₁₀ニトロアルキル、C₁～C₁₀アミノアルキル、C₁～C₅アルキルアミノC₁～C₅アルキル、C₂～C₈ジアルキルアミノC₁～C₅アルキル、C₃～C₇シクロアルキルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルコキシC₁～C₅アルキル、C₃～C₅アルケニルオキシC₁～C₅アルキル、C₃～C₅アルキニルオキシC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルチオC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルスルフィニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルスルホニルC₁～C₅アルキル、C₂～C₈アルキリデンアミノオキシC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルカルボニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルコキシカルボニルC₁～C₅アルキル、アミノカルボニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルアミノカルボニルC₁～C₅アルキル、C₂～C₈ジアルキルアミノカルボニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルカルボニル-N-C₁～C₅アルキルアミノC₁～C₅アルキル、C₃～C₆トリアルキルシリルC₁～C₅アルキル、フェニルC₁～C₅アルキル(フェニルは任意にC₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、ヘテロアリールC₁～C₅アルキル(ヘテロアリールは任意にC₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、C₂～C₅ハロアルケニル、C₃～C₈シクロアルキル、フェニル又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたフェニル、あるいは、ヘテロアリール又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたヘテロアリールであり、

R^bはC₁～C₁₈アルキル、C₃～C₁₈アルケニル、C₃～C₁₈アルキニル、C₂～C₁₀ハロアルキル、C₁～C₁₀シアノアルキル、C₁～C₁₀ニトロアルキル、C₂～C₁₀アミノアルキル、C₁～C₅アルキルアミノC₁～C₅アルキル、C₂～C₈ジアルキルアミノC₁～C₅アルキル、C₃～C₇シクロアルキルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルコキシC₁～C₅アルキル、C₃～C₅アルケニルオキシC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルチオC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルスルフィニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アル

20

30

40

50

キルスルホニルC₁～C₅アルキル、C₂～C₈アルキリデンアミノオキシC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルカルボニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルコキシカルボニルC₁～C₅アルキル、アミノカルボニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルアミノカルボニルC₁～C₅アルキル、C₂～C₈ジアルキルアミノカルボニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルカルボニルアミノC₁～C₅アルキル、N-C₁～C₅アルキルカルボニル-N-C₁～C₅アルキルアミノC₁～C₅アルキル、C₃～C₆トリアルキルシリルC₁～C₅アルキル、フェニルC₁～C₅アルキル(フェニルは任意にC₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、ヘテロアリールC₁～C₅アルキル(ヘテロアリールは任意にC₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、C₃～C₅ハロアルケニル、C₃～C₈シクロアルキル、フェニル又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたフェニル、あるいは、ヘテロアリール又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたヘテロアリールであり、

R^c 及び R^d は互いに独立に、水素、C₁ ~ C₁₀ アルキル、C₃ ~ C₁₀ アルケニル、C₃ ~ C₁₀ アルキニル、C₂ ~ C₁₀ ハロアルキル、C₁ ~ C₁₀ シアノアルキル、C₁ ~ C₁₀ ニトロアルキル、C₁ ~ C₁₀ アミノアルキル、C₁ ~ C₅ アルキルアミノ、C₁ ~ C₅ アルキル、C₂ ~ C₈ ジアルキルアミノ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₇ シクロアルキル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルコキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₅ アルケニルオキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₅ アルキニルオキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルチオ C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルスルフィニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルスルホニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₂ ~ C₈ アルキリデンアミノオキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルコキシカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、アミノカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルアミノカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₂ ~ C₈ ジアルキルアミノカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルカルボニルアミノ C₁ ~ C₅ アルキル、N - C₁ ~ C₅ アルキルカルボニル - N - C₂ ~ C₅ アルキルアミノアルキル、C₃ ~ C₆ トリアルキルシリル C₁ ~ C₅ アルキル、フェニル C₁ ~ C₅ アルキル、(フェニルは任意に C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、C₁ ~ C₃ アルキルチオ、C₁ ~ C₃ アルキルスルフイニル、C₁ ~ C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、ヘテロアリール C₁ ~ C₅ アルキル (ヘテロアリールは任意に C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ アルキルチオ、C₁ ~ C₃ アルキルスルフィニル、C₁ ~ C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、C₂ ~ C₅ ハロアルケニル、C₃ ~ C₈ シクロアルキル、フェニル又は、C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたフェニル、ヘテロアリール又は、C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたヘテロアリール、ヘテロアリールアミノ又は、C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたヘテロアリールアミノ、ジヘテロアリールアミノ又は、C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたジヘテロアリールアミノ、フェニルアミノ又は、C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル

ル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたフェニルアミノ、ジフェニルアミノ又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたジフェニルアミノ、あるいは、C₃～C₇シクロアルキルアミノ、ジ-C₃～C₇シクロアルキルアミノ、又は、C₃～C₇シクロアルコキシであり、あるいは、R^cとR^dとは一緒になって3～7員環を形成してもよく、その環は任意にO及びSから選ばれる1つのヘテロ原子を含んでよく、

R^eはC₁～C₁₀アルキル、C₂～C₁₀アルケニル、C₂～C₁₀アルキニル、C₁～C₁₀ハロアルキル、C₁～C₁₀シアノアルキル、C₁～C₁₀ニトロアルキル、C₁～C₁₀アミノアルキル、C₁～C₅アルキルアミノC₁～C₅アルキル、C₂～C₈ジアルキルアミノC₁～C₅アルキル、C₃～C₇シクロアルキルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルコキシC₁～C₅アルキル、C₃～C₅アルケニルオキシC₁～C₅アルキル、C₃～C₅アルキニルオキシC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルチオC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルスルフィニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルスルホニルC₁～C₅アルキル、C₂～C₈アルキリデンアミノオキシC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルカルボニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルコキシカルボニルC₁～C₅アルキル、アミノカルボニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルアミノカルボニルC₁～C₅アルキル、C₂～C₈ジアルキルアミノカルボニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルカルボニル-N-C₁～C₅アルキルアミノC₁～C₅アルキル、C₃～C₆トリアルキルシリルC₁～C₅アルキル、フェニルC₁～C₅アルキル(フェニルは任意にC₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、ヘテロアリールC₁～C₅アルキル(ヘテロアリールは任意にC₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、C₂～C₅ハロアルケニル、C₃～C₈シクロアルキル、フェニル又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたフェニル、ヘテロアリール又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたヘテロアリール、ヘテロアリールアミノ又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたヘテロアリールアミノ、ジヘテロアリールアミノ又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたジヘテロアリールアミノ、フェニルアミノ又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたフェニルアミノ、ジフェニルアミノ又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたジフェニルアミノ、あるいは、C₃～C₇シクロアルキルアミノ、ジ-C₃～C₇シクロアルキルアミノ、あるいは、C₃～C₇シクロアルコキシ、C₁～C₁₀アルコキシ、C₁～C₁₀ハロアルコキシ、C₁～C₅アルキルアミノ又はC₂～C₈ジアルキルアミノであり、

R^f及びR^gは互いに独立に、C₁～C₁₀アルキル、C₂～C₁₀アルケニル、C₂～C₁₀アルキニル、C₁～C₁₀アルコキシ、C₁～C₁₀ハロアルキル、C₁～C₁₀シアノアルキル、C₁～C₁₀ニトロアルキル、C₁～C₁₀アミノアルキル、C₁～C₅アルキルアミノC₁～C₅アルキル、C₂～C₈ジアルキルアミノC₁～C₅アルキル、C₃～C₇シクロアルキルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルコキシC₁～C₅ア

ルキル、C₃～C₅アルケニルオキシC₁～C₅アルキル、C₃～C₅アルキニルオキシC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルチオC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルスルフィニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルスルホニルC₁～C₅アルキル、C₂～C₈アルキリデンアミノオキシC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルカルボニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルコキシカルボニルC₁～C₅アルキル、アミノカルボニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルアミノカルボニルC₁～C₅アルキル、C₂～C₈ジアルキルアミノカルボニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルカルボニルアミノC₁～C₅アルキル、N-C₁～C₅アルキルカルボニル-N-C₂～C₅アルキルカルボニルアミノアルキル、C₃～C₆トリアルキルシリルC₁～C₅アルキル、フェニルC₁～C₅アルキル(フェニルは任意にC₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、ヘテロアリールC₁～C₅アルキル(ヘテロアリールは任意にC₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、C₂～C₅ハロアルケニル、C₃～C₈シクロアルキル、フェニル又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたフェニル、ヘテロアリール又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたヘテロアリール、ヘテロアリールアミノ又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたヘテロアリールアミノ、ジヘテロアリールアミノ又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたジヘテロアリールアミノ、フェニルアミノ又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたフェニルアミノ、ジフェニルアミノ又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたジフェニルアミノ、あるいは、C₃～C₇シクロアルキルアミノ、ジC₃～C₇シクロアルキルアミノ又はC₃～C₇シクロアルコキシ、C₁～C₁₀ハロアルコキシ、C₁～C₅アルキルアミノ又はC₂～C₈ジアルキルアミノ、ベンジルオキシ又はフェノキシ(ベンジル及びフェニル基はそれぞれC₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)であり、R^hはC₁～C₁₀アルキル、C₃～C₁₀アルケニル、C₃～C₁₀アルキニル、C₁～C₁₀ハロアルキル、C₁～C₁₀シアノアルキル、C₁～C₁₀ニトロアルキル、C₂～C₁₀アミノアルキル、C₁～C₅アルキルアミノC₁～C₅アルキル、C₂～C₈ジアルキルアミノC₁～C₅アルキル、C₃～C₇シクロアルキルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルコキシC₁～C₅アルキル、C₃～C₅アルケニルオキシC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルチオC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルスルフィニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルスルホニルC₁～C₅アルキル、C₂～C₈アルキリデンアミノオキシC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルカルボニルC₁～C₅アルキル、アミノカルボニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルアミノカルボニルC₁～C₅アルキル、C₂～C₈ジアルキルアミノカルボニルC₁～C₅アルキル、N-C₁～C₅アルキルカルボニル-N-C₁～C₅アルキルアミノC₁～C₅アルキル、C₃～C₆トリアルキルシリルC₁～C₅アルキル、フェニルC₁～C₅アルキル(フェニルは任意にC₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロ

10

20

30

40

50

アルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、ヘテロアリールC₁～C₅アルキル(ヘテロアリールは任意にC₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、フェノキシC₁～C₅アルキル(フェノキシは任意にC₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、ヘテロアリールオキシC₁～C₅アルキル(ヘテロアリールは任意にC₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、C₃～C₅ハロアルケニル、C₃～C₈シクロアルキル、フェニル又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン又はニトロによって置換されたフェニル、あるいは、ヘテロアリール又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたヘテロアリールであり、

「ヘテロアリール」は少なくとも1つのヘテロ原子を含み、単一の環又は2つの環の縮合環からなる芳香環系を意味し、ここで単環は窒素、酸素及び硫黄から選ばれる3個以下のヘテロ原子を含み、二環系は窒素、酸素及び硫黄から選ばれる4個以下のヘテロ原子を含む)の化合物。

【請求項2】

R¹がメチル、エチル、ビニル、エチニル、シクロプロピル、ジフルオロメトキシ又はトリフルオロメトキシである、請求項1記載の化合物。

【請求項3】

R²が水素であり、R³がフェニルであるか、又は、C₁アルキル、C₁ハロアルキル、C₁～C₂アルコキシ、C₁ハロアルコキシ、フルオロ、クロロ、プロモもしくはシアノによって置換されたフェニルであるか、もしくは、R²がフェニルであるか、又は、C₁アルキル、C₁ハロアルキル、C₁～C₂アルコキシ、C₁ハロアルコキシ、フルオロ、クロロ、プロモもしくはシアノによって置換されたフェニルであり、R³が水素である、請求項1又は2記載の化合物。

【請求項4】

R⁴が水素、メチル、エチル、ビニル又はエチニルである、請求項1～3のいずれか1項記載の化合物。

【請求項5】

R⁵及びR^{1～2}が互いに独立に、水素である、請求項1～4のいずれか1項記載の化合物。

【請求項6】

R⁷、R⁸、R⁹及びR^{1～0}が互いに独立に、水素、C₁アルキル又はC₁アルコキシC₁アルキルである、請求項1～5のいずれか1項記載の化合物。

【請求項7】

R⁷及びR^{1～0}が一緒に結合を形成する、請求項1～5のいずれか1項記載の化合物。

【請求項8】

Gが水素、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属又は潜伏化基である、請求項1～7のいずれか1項記載の化合物。

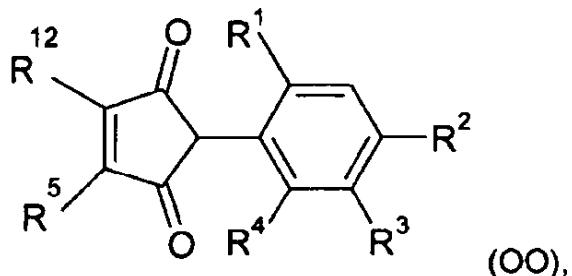
【請求項9】

Gが潜伏化基であり、Gは基-C(X^a)-R^a又は-C(X^b)-X^c-R^b(式中、X^a、R^a、X^b、X^c及びR^bは請求項1に規定されるとおり)である、請求項1～8のいずれか1項記載の化合物。

【請求項 10】

G が H であり、R⁷ 及び R¹⁰ が結合を形成している請求項 1 記載の式 (I) の化合物の製造方法であって、触媒としてルイス酸の存在下又は非存在下に、溶剤の存在下又は非存在下に、式 (OO)

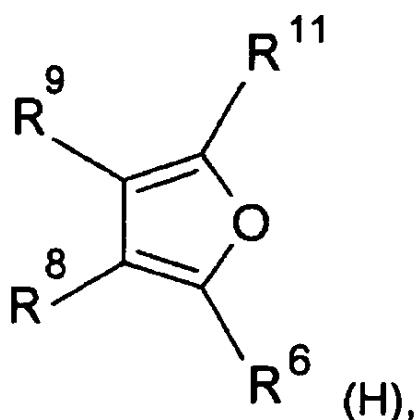
【化 2】



10

(式中、R¹ ~ R⁵ 及び R^{1~2} は請求項 1 に規定されるとおりである) の化合物を、式 (H)

【化 3】



20

30

(式中、R⁶、R⁸、R⁹ 及び R^{1~1} は請求項 1 に規定されるとおりである) の化合物と反応させることを含む、方法。

【請求項 11】

製剤補助剤を含むのに加えて、除草に有効な量の請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の式 (I) の化合物を含む、除草剤組成物。

【請求項 12】

式 (I) の化合物を含むのに加えて、混合パートナーとしてさらなる除草剤を含み、そして任意にセーフナーを含む、請求項 11 記載の除草剤組成物。

【請求項 13】

有用な植物作物において野草又は雑草類を制御する方法であって、除草に有効な量の請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の式 (I) の化合物又はこのような化合物を含む組成物を植物又はその所在地に施用することを含む、方法。

【請求項 14】

除草に有効な量の前記化合物を含む組成物を植物又はその所在地に施用することを含む方法であって、有用な植物の作物が、穀物、コメ、コーン、ナタネ、テンサイ、サトウキビ、大豆、綿、ヒマワリ、ナンキンマメ及びプランテーション作物である、請求項 13 記

40

50

載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規の除草活性を有するシクロペンタンジオン化合物及びその誘導体、その製造方法、その化合物を含む組成物、ならびに、特に、有用な植物作物において雑草を制御しそして望まれない植物成長を抑制するためのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

除草作用を有するシクロペンタンジオン化合物は、たとえば、WO 01/74770及びWO 96/0 10 3366に記載されている。

【発明の概要】

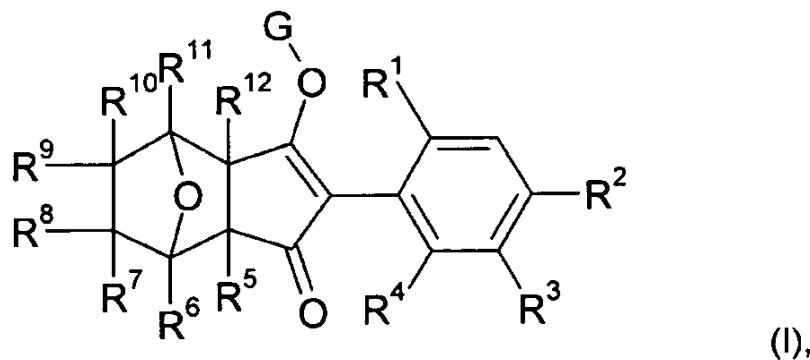
【0003】

今回、除草及び成長抑制特性を有する新規のシクロペンタンジオン化合物及びその誘導体が発見された。

【0004】

それによると、本発明は式Iの化合物に関する。

【化1】



30

【0005】

式中、R¹はメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、ハロメチル、ハロエチル、ハロゲン、ビニル、エチニル、メトキシ、エトキシ、ハロメトキシ、ハロエトキシ又はシクロプロピルであり、

R²及びR³は互いに独立に、水素、ハロゲン、C₁～C₆アルキル、C₁～C₆ハロアルキル、C₁～C₆アルコキシ、C₁～C₆ハロアルコキシ、C₂～C₆アルケニル、C₂～C₆ハロアルケニルオキシ、C₃～C₆アルケニルオキシ、C₃～C₆シクロアルキル、C₁～C₆アルキルチオ、C₁～C₆アルキルスルフィニル、C₁～C₆アルキルスルホニル、C₁～C₆アルコキシスルホニル、C₁～C₆ハロアルコキシスルホニル、シアノ、ニトロ、任意に置換されたアリール又は任意に置換されたヘテロアリールであり、R²及びR³の少なくとも1つは任意に置換されたアリール又は任意に置換されたヘテロアリールであり、

R⁴は水素、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、ハロメチル、ハロエチル、ハロゲン、ビニル、エチニル、メトキシ、エトキシ、ハロメトキシ又はハロエトキシであり、

R⁵及びR^{1～2}は互いに独立に、水素、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、ハロゲン又はC₁～C₆アルコキシカルボニルであり、又は、

40

50

R^5 及び R^{1-2} は一緒になって 3 ~ 7 員炭素環を形成し、その炭素環は任意に酸素又は硫黄原子を含んでよく、

R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は互いに独立に、水素もしくは置換基であり、又は、 R^7 及び R^8 又は R^9 及び R^{10} はそれらが結合した炭素原子とともにケト、又は、任意に置換されたイミノ又は任意に置換されたアルケニル単位を形成し、あるいは、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はいずれか 2 つが一緒になって 3 ~ 8 員炭素環を形成し、その炭素環は任意に O、S 又は N から選ばれるヘテロ原子を含みそして任意に置換され、又は、 R^7 及び R^{10} は一緒に結合を形成し、

G は、水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、スルホニウム、アンモニウム又は潜伏化基である。

10

【0006】

式 I の化合物の置換基の定義において、単独のアルキル部分であるか又はより大きな基(たとえば、アルコキシ、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル)の一部としてのアルキル部分の各々は直鎖又は枝分かれ鎖であり、たとえば、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル又はネオペンチルである。アルキル基は適切には C_1 ~ C_6 アルキル基であるが、好ましくは C_1 ~ C_4 アルキルであり、より好ましくは C_1 ~ C_2 アルキル基である。

【0007】

アルケニル及びアルキニル部分は直鎖の形態であっても、又は、枝分かれ鎖の形態であってもよく、また、アルケニル部分は適切な場合には (E) - もしくは (Z) - コンフィグレーションであることができる。例としてはビニル、アリル及びプロパルギルがある。アルケニル及びアルキニル部分はあらゆる組み合わせで 1 つ又は複数の二重結合及び / 又は三重結合を含むことができる。アレニル及びアルキリニルアルケニルはこれらの用語に含まれるものと理解される。

20

【0008】

ハロゲンはフッ素、塩素、臭素又はヨウ素である。

【0009】

ハロアルキル基は 1 つ又は複数の同一の又は異なるハロゲン原子で置換されたアルキル基であり、たとえば、 CF_3 、 CF_2Cl 、 CF_2H 、 CCl_2H 、 FCH_2 、 $ClCH_2$ 、 $BrCH_2$ 、 CH_3CHF 、 $(CH_3)_2CF$ 、 CF_3CH_2 又は CHF_2CH_2 である。

30

【0010】

本明細書の関係で、用語「アリール」は好ましくはフェニル及びナフチルを指す。用語「ヘテロアリール」は少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、単一の環又は 2 つ以上の環の縮合環からなる芳香環系を指す。好ましくは、单環は 3 個以下、そして二環系は 4 個以下のヘテロ原子を含み、そのヘテロ原子は窒素、酸素及び硫黄から選択されるであろう。このような基の例としては、フリル、チエニル、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、1, 2, 3 - トリアゾリル、1, 2, 4 - トリアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、1, 2, 4 - オキサジアゾリル、1, 3, 4 - オキサジアゾリル、1, 2, 5 - オキサジアゾリル、1, 2, 3 - チアジアゾリル、1, 2, 4 - チアジアゾリル、1, 3, 4 - チアジアゾリル、1, 2, 5 - チアジアゾリル、ピリジル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニル、1, 2, 3 - トリアジニル、1, 2, 4 - トリアジニル、1, 3, 5 - トリアジニル、ベンゾフリル、ベンゾイソフリル、ベンゾチエニル、ベンゾイソチエニル、インドリル、イソインドリル、インダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイソチアゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンズイソオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、2, 1, 3 - ベンゾオキサジアゾール、キノリニル、イソキノリニル、シンノリニル、フタルアジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、ナフチリジニル、ベンゾトリアジニル、プリニル、ブテリジニル及びインドリジニルが挙げられる。複素芳香族基の好ましい例としては、ピリジル、ピリミジニル、トリアジニル、チエニル、フリル、オ

40

50

キサゾリル、イソオキサゾリル、2,1,3-ベンゾオキサジアゾールイル及びチアゾリルが挙げられる。

【0011】

シクロアルキルとしては好ましくはシクロプロピル、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。シクロアルキルアルキルは好ましくはシクロプロピルメチルである。シクロアルケニルとしてはシクロペンテニル及びシクロヘキセニルが挙げられる。

【0012】

R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰のいずれか2つが一緒なって形成されるような炭素環は7個以下の原子を含むシクロアルキル及びシクロアルケニル基が挙げられ、その基はO、S及びNから選ばれる1又は複数個、好ましくは1個又は2個のヘテロ原子を任意に含み、たとえば、1,3-ジオキソラン、オキセタン、テトラヒドロフラン、モルホリン、チオモルホリン及びピペラジンなどの複素環となる。

【0013】

アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル又はヘテロサイクリル上に場合により存在する置換基は、それが存在する場合には、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ロダノ、イソチオシアナト、C₁₋₆アルキル、C₁₋₆ハロアルキル、C₁₋₆アルコキシ-(C₁₋₆)アルキル、C₂₋₆アルケニル、C₂₋₆ハロアルケニル、C₂₋₆アルキニル、C₃₋₇シクロアルキル(それ自体が任意にC₁₋₆アルキル又はハロゲンによって置換されていてよい)、C₅₋₇シクロアルケニル(それ自体が任意にC₁₋₆アルキル又はハロゲンによって置換されていてよい)、ヒドロキシ、C₁₋₁₀アルコキシ、C₁₋₁₀アルコキシ(C₁₋₁₀)アルコキシ、トリ(C₁₋₄)アルキルシリル(C₁₋₆)アルコキシ、C₁₋₆アルコキシカルボニル(C₁₋₁₀)アルコキシ、C₁₋₁₀ハロアルコキシ、アリール(C₁₋₄)アルコキシ(そのアリール基は任意にハロゲン又はC₁₋₆アルキルによって置換されていてよい)、C₃₋₇シクロアルキルオキシ(そのシクロアルキル基は任意にC₁₋₆アルキル又はハロゲンによって置換されていてよい)、C₃₋₁₀アルケニルオキシ、C₃₋₁₀アルキニルオキシ、メルカプト、C₁₋₁₀アルキルチオ、C₁₋₁₀ハロアルキルチオ、アリール(C₁₋₄)アルキルチオ、C₃₋₇シクロアルキルチオ(そのシクロアルキル基は任意にC₁₋₆アルキル又はハロゲンによって置換されていてよい)、トリ(C₁₋₄)アルキルシリル(C₁₋₆)-アルキルチオ、アリールチオ、C₁₋₆アルキルスルホニル、C₁₋₆ハロアルキルスルホニル、C₁₋₆アルキルスルフィニル、C₁₋₆ハロアルキルスルフィニル、アリールスルホニル、トリ(C₁₋₄)アルキルシリル、アリールジ(C₁₋₄)アルキルシリル、(C₁₋₄)アルキルジアリールシリル、トリアリールシリル、C₁₋₁₀アルキルカルボニル、HO₂C、C₁₋₁₀アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、C₁₋₆アルキルアミノカルボニル、ジ(C₁₋₆アルキル)アミノカルボニル、N-(C₁₋₃アルキル)-N-(C₁₋₃アルコキシ)アミノカルボニル、C₁₋₆アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、ジ(C₁₋₆)アルキルアミノ-カルボニルオキシ、アリール(それ自体が任意にC₁₋₆アルキル又はハロゲンによって置換されていてよい)、ヘテロアリール(それ自体が任意にC₁₋₆アルキル又はハロゲンによって置換されていてよい)、ヘテロサイクリル(それ自体が任意にC₁₋₆アルキル又はハロゲンによって置換されていてよい)、アリールオキシ(そのアリール基が任意にC₁₋₆アルキル又はハロゲンによって置換されていてよい)、ヘテロアリールオキシ(そのヘテロアリール基が任意にC₁₋₆アルキル又はハロゲンによって置換されていてよい)、ヘテロサイクリルオキシ(そのヘテロサイクリル基が任意にC₁₋₆アルキル又はハロゲンによって置換されていてよい)、アミノ、C₁₋₆アルキルアミノ、ジ(C₁₋₆)アルキルアミノ、C₁₋₆アルキルカルボニルアミノ、N-(C₁₋₆)アルキルカルボニル-N-(C₁₋₆)アルキルアミノ、アリールカルボニル(そのアリール基はそれ自体が任意にハロゲン又はC₁₋₆アルキルによって置換されていてよい)から独立に選ばれ、又は、アリール又はヘテロアリール系の2つの隣接する位置は環化されて5,6又は7員炭素環又は複素環を

10

20

30

40

50

形成してもよく、それ自体が任意にハロゲン又はC₁~C₆アルキルによって置換されていてよい。アリール又はヘテロアリールのためのさらなる置換基としては、アリールカルボニルアミノ（そのアリール基はC₁~C₆アルキル又はハロゲンによって置換されている）、(C₁~C₆)アルコキシカルボニルアミノ(C₁~C₆)アルコキシカルボニル-N-(C₁~C₆)アルキルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ（そのアリール基がC₁~C₆アルキル又はハロゲンによって置換されている）、アリールオキシカルボニル-N-(C₁~C₆)アルキルアミノ（そのアリール基がC₁~C₆アルキル又はハロゲンによって置換されている）、アリールスルホニルアミノ（そのアリール基がC₁~C₆アルキル又はハロゲンによって置換されている）、アリールスルホニル-N-(C₁~C₆)アルキルアミノ（そのアリール基がC₁~C₆アルキル又はハロゲンによって置換されている）、アリール-N-(C₁~C₆)アルキルアミノ（そのアリール基がC₁~C₆アルキル又はハロゲンによって置換されている）、アリールアミノ（そのアリール基がC₁~C₆アルキル又はハロゲンによって置換されている）、ヘテロアリールアミノ（そのヘテロアリール基がC₁~C₆アルキル又はハロゲンによって置換されている）、ヘテロサイクリルアミノ（そのヘテロサイクリル基がC₁~C₆アルキル又はハロゲンによって置換されている）、アミノカルボニルアミノ、C₁~C₆アルキルアミノカルボニルアミノ、ジ(C₁~C₆)アルキルアミノカルボニルアミノ、アリールアミノカルボニルアミノ（そのアリール基がC₁~C₆アルキル又はハロゲンによって置換されている）、アリール-N-(C₁~C₆)アルキルアミノ-カルボニルアミノ（そのアリール基がC₁~C₆アルキル又はハロゲンによって置換されている）、C₁~C₆アルキルアミノカルボニル-N-(C₁~C₆)アルキルアミノ、ジ(C₁~C₆)アルキルアミノカルボニル-N-(C₁~C₆)アルキルアミノ、アリールアミノカルボニル-N-(C₁~C₆)アルキルアミノ（そのアリール基がC₁~C₆アルキル又はハロゲンによって置換されている）及びアリール-N-(C₁~C₆)アルキルアミノカルボニル-N-(C₁~C₆)アルキルアミノ（そのアリール基がC₁~C₆アルキル又はハロゲンによって置換されている）が挙げられる。
10
20

【0014】

置換されたアリール部分、ヘテロサイクリル及びヘテロアリール基に関して、1つ又は複数の置換基は、ハロゲン、特に、クロロ、シアノ、C₁~C₆アルキル、C₁~C₆ハロアルキル、C₁~C₆アルコキシ、C₁~C₆ハロアルコキシ、C₁~C₆アルキルチオ、C₁~C₆アルキルスルフィニル、C₁~C₆アルキルスルホニル、ニトロ及びシアノから独立に選ばれることが特に好ましい。ジアルキルアミノ置換基としては、ジアルキル基がそのジアルキル基に結合したN原子と一緒にになって5, 6又は7員複素環を形成しているものであって、O, N又はSから選ばれる1個又は2個のさらなるヘテロ原子を含んでよく、そして1個又は2個の独立に選ばれた(C₁~C₆)アルキル基によって任意に置換されていてよいものが挙げられると理解されるべきである。N原子上の2つの基が結合することによって複素環が形成される場合には、得られる環は適切にはピロリジン、ピペリジン、チオモルホリン及びモルホリンであり、その各々は1個又は2個の独立に選ばれた(C₁~C₆)アルキル基によって置換されていてよい。
30

【0015】

本発明は、また、式Iの化合物がアミン、アルカリ金属及びアルカリ土類金属塩基又は第四級アンモニウム塩基と形成することができる塩に関する。塩形成剤としてのアルカリ金属及びアルカリ土類金属水酸化物の中で、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウムの水酸化物が特に挙げられるべきであるが、ナトリウム及びカリウムの水酸化物が特に挙げられるべきである。本発明に係る式Iの化合物は、また、塩形成の間に生成される水和物も含む。
40

【0016】

アンモニウム塩形成に適するアミンの例としては、アンモニア、ならびに、第一級、第二級及び第三級C₁~C₁₈アルキルアミン、C₁~C₄ヒドロキシアルキルアミン及びC₂~C₄アルコキシアルキルアミン、たとえば、メチルアミン、エチルアミン、n-ブロピルアミン、イソブロピルアミン、4つのブチルアミン異性体、n-アミルアミン、イ
50

ソアミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、メチルエチルアミン、メチルイソプロピルアミン、メチルヘキシルアミン、メチルノニルアミン、メチルペントデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、エチルブチルアミン、エチルヘプチルアミン、エチルオクチルアミン、ヘキシルヘプチルアミン、ヘキシルオクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-アミルアミン、ジイソアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、エタノールアミン、n-ブロパノールアミン、イソプロパノールアミン、N,N-ジエタノールアミン、N-エチルプロパノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、アリルアミン、n-ブト-2-エニルアミン、n-ペント-2-エニルアミン、2,3-ジメチルブト-2-エニルアミン、ジブト-2-エニルアミン、n-ヘキス-2-エチルアミン、プロピレンジアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリ-n-アミルアミン、メトキシエチルアミン及びエトキシエチルアミン、複素環式アミン、たとえば、ピリジン、キノリン、イソキノリン、モルホリン、ピペリジン、ピロリジン、インドーリン、キヌクリジン及びアゼピン、第一級アリールアミン、たとえば、アニリン、メトキシアニリン、エトキシアニリン、o-、m-及びp-トルイジン、フェニレンジアミン、ベンジジン、ナフチルアミン及び、o-、m-及びp-クロロアニリンが挙げられるが、特に、トリエチルアミン、イソプロピルアミン及びジイソプロピルアミンが挙げられる。
10
20

【0017】

塩形成に適切な好ましい第四級アンモニウム塩基は、たとえば、[N(R_aR_bR_cR_d)]OH (R_a、R_b、R_c及びR_dは互いに独立に、C₁~C₄アルキルである)に対応する。さらに、他のアニオンとともに適切なテトラアルキルアンモニウム塩基を得ることができ、たとえば、アニオン交換反応によって得ることができる。

【0018】

潜伏化基Gは、処理領域又は植物への施用の前、その間又はその後に、生化学、化学又は物理プロセスの1つ又はその組み合わせによってそれが除去されて、GがHである式Iの化合物が与えられるように選択される。これらのプロセスの例としては、酵素的切断、化学的加水分解及び光分解が挙げられる。このような基Gを有する化合物は特定の利点を与えることができ、たとえば、処理された植物のクチクラの浸透性を向上させること、作物の耐性を向上させること、他の除草剤、除草剤セーフナー(safeners)、植物成長調節剤、殺カビ剤又は殺虫剤を含む配合混合物中での相溶性又は安定性を向上させること、又は、土壤中に浸出するのを低減することなどがある。
30

【0019】

置換基G、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸の性質により、式Iの化合物は異なる異性体形態で存在しうる。たとえば、Gが水素であるときには、式Iの化合物は異なる互変異性形態で存在しうる。また、置換基が二重結合を含むときには、シス-及びトランス-異性体が存在しうる。本発明はこのような異性体及び互変異性体ならびにそのすべての割合での混合物のすべてを網羅する。これらの異性体も特許請求の範囲で請求された式Iの化合物の範囲に入る。
40

【0020】

Gが金属、アンモニウム(たとえば、NH₄⁺、N(アルキル)₄⁺)又はスルホニウム(たとえば、S(アルキル)₃⁺)カチオンである式Iの化合物において、対応する負電荷はO-C=C-C=O単位にわたって大きく非局在化していることが理解されるべきである。

【0021】

式Iの化合物の好ましい群において、R¹はメチル、エチル、ビニル、エチニル、シクロプロピル、ジフルオロメトキシ又はトリフルオロメトキシである。より好ましくは、R¹はメチル又はエチルである。
50

【0022】

好ましくは、R²及びR³は、互いに独立に、水素、任意に置換されたフェニル、任意に置換されたナフチル又は任意に置換されたヘテロアリールである。より好ましくは、R²及びR³は、互いに独立に、水素、フェニル又は、C₁～C₂アルキル、C₁～C₂ハロアルキル、C₁～C₂アルコキシ、C₁～C₂ハロアルコキシ、フルオロ、クロロ、ブロモもしくはシアノによって置換されたフェニル、ヘテロアリール又は、C₁～C₂アルキル、C₁～C₂ハロアルキル、C₁～C₂アルコキシ、C₁～C₂ハロアルコキシ、フルオロ、クロロ、ブロモもしくはシアノによって置換されたヘテロアリールである。

【0023】

R²が水素であり、R³がフェニルであるか、又は、C₁～C₂アルキル、C₁～C₂ハロアルキル、C₁～C₂アルコキシ、C₁～C₂ハロアルコキシ、フルオロ、クロロ、ブロモもしくはシアノによって置換されたフェニルであるか、あるいは、R²がフェニルであるか、又は、C₁～C₂アルキル、C₁～C₂ハロアルキル、C₁～C₂アルコキシ、C₁～C₂ハロアルコキシ、フルオロ、クロロ、ブロモもしくはシアノによって置換されたフェニルであり、R²が水素であることが特に好ましい。 10

【0024】

フルオロ、クロロ、ブロモによって、特に、フルオロ又はクロロによって4-位で置換されたフェニル基R²及びR³であることが好ましい。

【0025】

好ましくは、R⁴は水素、メチル、エチル、ビニル又はエチニルである。より好ましくは、R⁴は水素、メチル又はエチルである。 20

【0026】

式Iの好ましい化合物において、R⁵及びR¹～²は互いに独立に、水素又はC₁～C₃アルキルであり、より好ましくは、R⁵及びR¹～²は水素である。

好ましくは、式Iにおいて、R⁶及びR¹～¹は互いに独立に、水素、ハロゲン、ホルミル、シアノ又はニトロであるか、又は、

R⁶及びR¹～¹は互いに独立に、C₁～C₆アルキル、C₂～C₆アルケニル、C₂～C₆アルキニル、C₁～C₆アルコキシ、C₃～C₇シクロアルキル、C₃～C₇シクロアルケニル、フェニル、ヘテロアリール又は3～7員環ヘテロサイクリルであり、ここで、これらすべての置換基は任意に置換されていてよく、又は、 30

R⁶及びR¹～¹は、互いに独立に、基C₁～C₆OR¹～³、C₁～C₆CO₂R¹～⁴又はC₁～C₆CONR¹～⁵R¹～⁶、C₁～C₆CR¹～⁷＝NOR¹～⁸、C₁～C₆CR¹～⁹＝NNR²～⁰R²～¹、NHR²～²、NR²～²R²～³又はOR²～⁴であり、ここで、R¹～³はC₁～C₆アルキル、C₂～C₆アルケニル、C₂～C₆アルキニル、C₃～C₇シクロアルキル、C₅～C₇シクロアルケニル、フェニル、ヘテロアリール又は3～7員環ヘテロサイクリルであり、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよく、

R¹～⁴は、水素、C₁～C₆アルキル、C₃～C₆アルケニル、C₃～C₆アルキニル、C₃～C₇シクロアルキル、C₅～C₇シクロアルケニル、フェニル、ヘテロアリール又は3～7員環ヘテロサイクリルであり、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよく、 40

R¹～⁵は、水素、C₁～C₆アルキル、C₃～C₆アルケニル、C₃～C₆アルキニル、C₃～C₇シクロアルキル、C₅～C₇シクロアルケニル、フェニル、ヘテロアリール又は3～7員環ヘテロサイクリルであり、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよく、

R¹～⁶は、水素、C₁～C₆アルキル、C₃～C₆アルケニル、C₃～C₆アルキニル、C₁～C₆アルコキシ、C₁～C₆ハロアルコキシ、C₃～C₇シクロアルキル、C₅～C₇シクロアルケニル、C₁～C₆アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、ヘテロアリールスルホニル、アミノ、C₁～C₆アルキルアミノ、ジC₁～C₆アルキルアミノ、フェニル、ヘテロアリール又は3～7員環ヘテロサイクリルであり、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよく、又は、 50

R¹~⁵ 及び R¹~⁶ は一緒に結合して、任意に置換された 3~7 員環を形成してよく、その環は任意に酸素、硫黄又は窒素原子を含んでよく、

R¹~⁷ 及び R¹~⁹ は互いに独立に、水素、C₁~C₃ アルキル又は C₃~C₆ シクロアルキルであり、

R¹~⁸、R²~⁰ 及び R²~¹ は、互いに独立に、水素、C₁~C₆ アルキル、C₃~C₆ アルケニル、C₃~C₆ アルキニル、C₃~C₇ シクロアルキル、C₁~C₆ アルキルカルボニル、C₁~C₆ アルコキシカルボニル、C₁~C₆ アルキルチオカルボニル、アミノカルボニル、C₁~C₆ アルキルアミノカルボニル、ジ C₁~C₆ アルキルアミノカルボニル、フェニル又はヘテロアリールであり、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよく、

R²~² は C₁~C₆ アルキルカルボニル、C₁~C₆ アルキコキシカルボニル、C₁~C₆ アルキルチオカルボニル、C₁~C₆ アルキルアミノカルボニル、ジ C₁~C₆ アルキルアミノカルボニル、C₁~C₆ アルキルスルホニル、フェニルカルボニル、フェノキシカルボニル、フェニルアミノカルボニル、フェニルチオカルボニル、フェニルスルホニル、ヘテロアリールカルボニル、ヘテロアリールオキシカルボニル、ヘテロアリールアミノカルボニル、ヘテロアリールチオカルボニル又はヘテロアリールスルホニルであり、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよく、

R²~³ は、C₁~C₆ アルキル、C₃~C₆ アルケニル、C₃~C₆ アルキニル、C₃~C₇ シクロアルキル、C₁~C₆ アルキルカルボニル、C₁~C₆ アルコキシカルボニル、C₁~C₆ アルキルチオカルボニル、C₁~C₆ アルキルアミノカルボニル、ジ C₁~C₆ アルキルアミノカルボニル、C₁~C₆ アルキルスルホニル、フェニル又はヘテロアリールであり、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよく、又は、

R²~² 及び R²~³ は一緒に結合して、任意に置換された 3~7 員環を形成してよく、その環は任意に酸素、硫黄又は窒素原子を含んでよく、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよく、そして

R²~⁴ は C₃~C₆ アルケニル、C₃~C₆ アルキニル、C₃~C₇ シクロアルキル、C₁~C₆ アルキルカルボニル、C₁~C₆ アルコキシカルボニル、C₁~C₆ アルキルチオカルボニル、アミノカルボニル、C₁~C₆ アルキルアミノカルボニル、ジ C₁~C₆ アルキルアミノカルボニル、C₁~C₆ アルキルスルホニル、トリ (C₁~C₆ アルキル) シリル、フェニル又はヘテロアリールであり、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよい。

【0027】

より好ましくは、R⁶ 及び R¹~¹ は互いに独立に、水素、ハロゲン、シアノ、任意に置換された C₁~C₆ アルキル、又は、基 C O R¹~³、C O₂ R¹~⁴ 又は C O N R¹~⁵ R¹~⁶、C R¹~⁷ = N O R¹~⁸ 又は C R¹~⁹ = N N R²~⁰ R²~¹ であり、

R¹~³、R¹~⁴、R¹~⁵ 及び R¹~⁶ は C₁~C₆ アルキルであり、

R¹~⁷ 及び R¹~⁹ は水素又は C₁~C₃ アルキルであり、

R¹~⁸ は C₁~C₃ アルキルであり、

R²~⁰ 及び R²~¹ は互いに独立に、水素又は C₁~C₃ アルキルである。

【0028】

R⁶ 及び R¹~¹ は互いに独立に、水素、メチル又は、C₁~C₃ アルコキシにより置換されたメチルであることが特に好ましい。

【0029】

R⁷、R⁸、R⁹ 及び R¹~⁰ が互いに独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシル、ホルミル、アミノ、シアノ又はニトロであり、又は、

R⁷、R⁸、R⁹ 及び R¹~⁰ が互いに独立に、C₁~C₆ アルキル、C₂~C₆ アルケニル、C₂~C₆ アルキニル、C₁~C₆ アルコキシ、C₁~C₆ アルキルチオ、C₁~C₆ アルキルスルフィニル、C₁~C₆ アルキルスルホニル、C₃~C₇ シクロアルキル、C₄~C₇ シクロアルケニル、トリ (C₁~C₆ アルキル) シリル、フェニル、ヘテロアリール、又は、3~7 員環ヘテロサイクリルであり、すべてこれらの置換基は任意に置

10

20

30

40

50

換されていてよく、又は、

R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} が互いに独立に、基 COR^{13} 、 CO_2R^{14} 又は $CONR^{15}R^{16}$ 、 $CR^{17}=NOR^{18}$ 、 $CR^{19}=NNR^{20}R^{21}$ 、 $NR^{22}R^{23}$ 又は OR^{24} であり、ここで、 R^{13} は $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_7$ シクロアルケニル、フェニル、ヘテロアリール又は3～7員環ヘテロサイクリルであり、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよく、

R^{14} は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ アルケニル、 $C_3 \sim C_6$ アルキニル、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_7$ シクロアルケニル、フェニル、ヘテロアリール又は3～7員環ヘテロサイクリルであり、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよく、

10
 R^{15} は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ アルケニル、 $C_3 \sim C_6$ アルキニル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_7$ シクロアルケニル、フェニル、ヘテロアリール又は3～7員環ヘテロサイクリルであり、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよく、

R^{16} は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ アルケニル、 $C_3 \sim C_6$ アルキニル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_7$ シクロアルケニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル、アミノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ、ジ $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ、フェニル、ヘテロアリール又は3～7員環ヘテロサイクリルであり、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよく、又は、

20
 R^{15} 及び R^{16} は一緒に結合して、任意に置換された3～7員環を形成してよく、その環は任意に酸素、硫黄又は窒素原子を含んでよく、

R^{17} 及び R^{19} は互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル又は $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルであり、

R^{18} 、 R^{20} 及び R^{21} は、互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ アルケニル、 $C_3 \sim C_6$ アルキニル、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノカルボニル、ジ $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノカルボニル、フェニル又はヘテロアリールであり、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよく、

30
 R^{22} 及び R^{23} は互いに独立に、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ アルケニル、 $C_3 \sim C_6$ アルキニル、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノカルボニル、ジ $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル、フェニル又はヘテロアリールであり、又は、

R^{22} 及び R^{23} は一緒に結合して、任意に置換された3～7員環を形成してよく、その環は任意に酸素、硫黄又は窒素原子を含んでよく、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよく、そして

40
 R^{24} は $C_3 \sim C_6$ アルケニル、 $C_3 \sim C_6$ アルキニル、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル、トリ($C_1 \sim C_6$ アルキル)シリル、フェニル又はヘテロアリールであり、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよい、式Iの化合物は好ましい。

【0030】

より好ましくは、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は互いに独立に、水素、シアノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル、3～7員環ヘテロサイクリル又は $CR^{17}=NOR^{18}$ であり、ここで、

R^{17} は水素又 $C_1 \sim C_3$ アルキルであり、

R^{18} は $C_1 \sim C_3$ アルキルである。

【0031】

R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキルであることが特に好ましい。

【0032】

式Iの好ましい化合物の群において、 R^7 及び R^8 は一緒に単位=Oを形成し、又は、単位=CR²⁻⁵R²⁻⁶を形成し、又は、単位=NR²⁻⁷を形成し、又は、それらが結合している炭素原子とともに3~8員環を形成し、その環は任意にO、S又はNから選ばれるヘテロ原子を含んでもよく、そして $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_3$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル、ハロゲン、フェニル又は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボニル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキカルボニル、アミノカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノカルボニル、ジ $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノカルボニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたフェニル、ヘテロアリール又は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたヘテロアリール、によって任意に置換されていてよく、

R^{2-5} 及び R^{2-6} は互いに独立に、水素、ハロゲン、シアノ又はニトロであり、又は、 R^{2-5} 及び R^{2-6} は互いに独立に、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ、ジ $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_6$ 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、ジ $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノカルボニル、N-フェニル-N-C₁~C₆アルキルアミノカルボニル、N-フェニルC₁~C₆アルキル-N-C₁~C₆アルキルアミノカルボニル、N-ヘテロアリール-N-C₁~C₆アルキルアミノカルボニル、N-ヘテロアリール-N-C₁~C₆アルキルアミノカルボニル、フェニル、ヘテロアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル又は3~7員環ヘテロサイクリルであり、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよく、又は、

R^{2-5} 及び R^{2-6} は一緒に結合して5~8員環を形成することができ、その環はO、S又はNから選ばれるヘテロ原子を任意に含んでよく、また、 $C_1 \sim C_2$ アルキル又は $C_1 \sim C_2$ アルコキシによって場合により置換されていてよく、

R^{2-7} はニトロ又はシアノであり、又は、

R^{2-7} は $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ、ジ $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_3 \sim C_6$ アルケニルオキシ、 $C_3 \sim C_6$ アルキニルオキシ、フェノキシ、フェニルアミノ、N-フェニル-N-C₁~C₆アルキルアミノ、N-フェニルC₁~C₆アルキル-N-C₁~C₆アルキルアミノ、ヘテロアリールオキシ、ヘテロアリールアミノ、N-ヘテロアリール-N-C₁~C₆アルキルアミノ又はN-ヘテロアリールC₁~C₆アルキル-N-C₁~C₆アルキルアミノであり、すべてこれらの置換基は任意に置換されていてよい。

【0033】

R^7 及び R^8 は一緒に単位=O又はNR²⁻⁷を形成し、 R^{2-7} は $C_1 \sim C_3$ アルコキシである場合に特に好ましい。

【0034】

R^7 及び R^{10} はそれらが結合している炭素原子とともに飽和3~4員環を形成し、任意にO、S又はNR²⁻⁸から選ばれるヘテロ原子又は基を含み、そして任意に $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボニル又は $C_1 \sim C_4$ アルコキカルボニルによって置換されていてよく、又は、

10

20

30

40

50

R⁷ 及び R¹⁰ はそれらが結合している炭素原子とともに 5 ~ 8 員環を形成し、任意に O、S 又は N から選ばれるヘテロ原子を含んでよく、そして任意に C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ アルキルチオ、C₁ ~ C₃ アルキルスルフィニル、C₁ ~ C₃ アルキルスルホニル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、ハロゲン、フェニルもしくは、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ ハロアルキル、C₁ ~ C₄ アルコキシ、C₁ ~ C₄ ハロアルコキシ、C₁ ~ C₄ アルキルチオ、C₁ ~ C₄ アルキルスルフィニル、C₁ ~ C₄ アルキルスルホニル、C₁ ~ C₄ アルキルカルボニル、C₁ ~ C₄ アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、C₁ ~ C₆ アルキルアミノカルボニル、ジ C₁ ~ C₆ アルキルアミノカルボニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたフェニル、ヘテロアリールもしくは、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ ハロアルキル、C₁ ~ C₄ アルコキシ、C₁ ~ C₄ ハロアルコキシ、C₁ ~ C₄ アルキルチオ、C₁ ~ C₄ アルキルスルフィニル、C₁ ~ C₄ アルキルスルホニル、C₁ ~ C₄ アルキルカルボニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたヘテロアリール、によって置換されていてよく、又は、

R⁷ 及び R¹⁰ は一緒に結合を形成し、

R^{2~8} は水素、C₁ ~ C₆ アルキル、C₃ ~ C₆ アルケニル、C₃ ~ C₆ アルキニル、C₁ ~ C₆ アルコキシ、C₁ ~ C₆ アルキルカルボニル、C₁ ~ C₆ アルコキシカルボニル、C₁ ~ C₆ アルキルアミノカルボニル、ジ C₁ ~ C₆ アルキルアミノカルボニル、フェノキシカルボニル C₁ ~ C₆ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル又はヘテロアリールオキシカルボニルであり、これらすべての置換基は任意に置換されていてよい、式 I の化合物は好ましい。

10

20

【0035】

より好ましくは、R⁷ 及び R¹⁰ は一緒に結合を形成している。

【0036】

潜伏化基 G は好ましくは、基 - C(X^a) - R^a、C(X^b) - X^c - R^b、C(X^d) - N(R^c) - R^d、- SO₂ - R^e、- P(X^e)(R^f) - R^g 又は CH₂ - X^f - R^h から選択され、式中、X^a、X^b、X^c、X^d、X^e 及び X^f は互いに独立に酸素又は硫黄であり、

R^a は H、C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₂ ~ C₁₈ アルケニル、C₂ ~ C₁₈ アルキニル、C₁ ~ C₁₀ ハロアルキル、C₁ ~ C₁₀ シアノアルキル、C₁ ~ C₁₀ ニトロアルキル、C₁ ~ C₁₀ アミノアルキル、C₁ ~ C₅ アルキルアミノ C₁ ~ C₅ アルキル、C₂ ~ C₈ ジアルキルアミノ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₇ シクロアルキル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルコキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₅ アルケニルオキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₅ アルキニル C₁ ~ C₅ オキシアルキル、C₁ ~ C₅ アルキルチオ C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルスルフィニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルスルホニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₂ ~ C₈ アルキリデンアミノオキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルコキシカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、アミノカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルアミノカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₂ ~ C₈ ジアルキルアミノカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルカルボニルアミノ C₁ ~ C₅ アルキル、N - C₁ ~ C₅ アルキルカルボニル - N - C₁ ~ C₅ アルキルアミノ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₆ トリアルキルシリル C₁ ~ C₅ アルキル、フェニル C₁ ~ C₅ アルキル (フェニルは任意に C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、C₁ ~ C₃ アルキルチオ、C₁ ~ C₃ アルキルスルフィニル、C₁ ~ C₃ アルキルスルホニル、C₁ ~ C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、ヘテロアリール C₁ ~ C₅ アルキル (ヘテロアリールは任意に C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、C₁ ~ C₃ アルキルチオ、C₁ ~ C₃ アルキルスルフィニル、C₁ ~ C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、C₂ ~ C₅ ハロアルケニル、C₃ ~ C₈ シクロアルキル、フェニル又は、C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって 40

50

50

置換されたフェニル、あるいは、ヘテロアリール又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたヘテロアリールであり、

R^b は C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₃ ~ C₁₈ アルケニル、C₃ ~ C₁₈ アルキニル、C₂ ~ C₁₀ ハロアルキル、C₁ ~ C₁₀ シアノアルキル、C₁ ~ C₁₀ ニトロアルキル、C₂ ~ C₁₀ アミノアルキル、C₁ ~ C₅ アルキルアミノ C₁ ~ C₅ アルキル、C₂ ~ C₈ ジアルキルアミノ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₇ シクロアルキル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルコキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₅ アルケニルオキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₅ アルキニルオキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルチオ C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルスルフィニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルスルホニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₂ ~ C₈ アルキリデンアミノオキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、アミノカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルアミノカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₂ ~ C₈ ジアルキルアミノカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルカルボニルアミノ C₁ ~ C₅ アルキル、N - C₁ ~ C₅ アルキルカルボニル - N - C₁ ~ C₅ アルキルアミノ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₆ トリアルキルシリル C₁ ~ C₅ アルキル、フェニル C₁ ~ C₅ アルキル (フェニルは任意に C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、C₁ ~ C₃ アルキルチオ、C₁ ~ C₃ アルキルスルフィニル、C₁ ~ C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、ヘテロアリール C₁ ~ C₅ アルキル (ヘテロアリールは任意に C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、C₁ ~ C₃ アルキルチオ、C₁ ~ C₃ アルキルスルフィニル、C₁ ~ C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、C₃ ~ C₅ ハロアルケニル、C₃ ~ C₈ シクロアルキル、フェニル又は、C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたフェニル、あるいは、ヘテロアリール又は、C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたヘテロアリールであり、

R^c 及び R^d は互いに独立に、水素、C₁ ~ C₁₀ アルキル、C₃ ~ C₁₀ アルケニル、C₃ ~ C₁₀ アルキニル、C₂ ~ C₁₀ ハロアルキル、C₁ ~ C₁₀ シアノアルキル、C₁ ~ C₁₀ ニトロアルキル、C₁ ~ C₁₀ アミノアルキル、C₁ ~ C₅ アルキルアミノ、C₁ ~ C₅ アルキル、C₂ ~ C₈ ジアルキルアミノ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₇ シクロアルキル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルコキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₅ アルケニルオキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₅ アルキニルオキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルチオ C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルスルフィニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルスルホニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₂ ~ C₈ アルキリデンアミノオキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルコキシカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、アミノカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルアミノカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₂ ~ C₈ ジアルキルアミノカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルカルボニルアミノ C₁ ~ C₅ アルキル、N - C₁ ~ C₅ アルキルカルボニル - N - C₂ ~ C₅ アルキルアミノアルキル、C₃ ~ C₆ トリアルキルシリル C₁ ~ C₅ アルキル、フェニル C₁ ~ C₅ アルキル、(フェニルは任意に C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、C₁ ~ C₃ アルキルチオ、C₁ ~ C₃ アルキルスルフイニル、C₁ ~ C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、ヘテロアリール C₁ ~ C₅ アルキル (ヘテロアリールは任意に C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、C₁ ~ C₃ アルキルチオ、C₁ ~ C₃ アルキルスルフィニル、C₁ ~ C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、C₂ ~ C₅ ハロア

ルケニル、C₃～C₈シクロアルキル、フェニル又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたフェニル、ヘテロアリール又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたヘテロアリール、ヘテロアリールアミノ又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたヘテロアリールアミノ、ジヘテロアリールアミノ又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたジヘテロアリールアミノ、フェニルアミノ又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたフェニルアミノ、ジフェニルアミノ又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたジフェニルアミノ、あるいは、C₃～C₇シクロアルキルアミノ、ジ-C₃～C₇シクロアルキルアミノ、又は、C₃～C₇シクロアルコキシであり、あるいは、R^cとR^dとは一緒になって3～7員環を形成してもよく、その環は任意にO又はSから選ばれる1つのヘテロ原子を含んでよく、

$C_1 \sim C_3$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたジフェニルアミノ、あるいは、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキルアミノ、ジ $C_3 \sim C_7$ シクロアルキルアミノ、あるいは、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルコキシ、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{10}$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_5$ アルキルアミノ又は $C_2 \sim C_8$ ジアルキルアミノであり、

R^f 及び R^g は互いに独立に、C₁ ~ C₁₀ アルキル、C₂ ~ C₁₀ アルケニル、C₂ ~ C₁₀ アルキニル、C₁ ~ C₁₀ アルコキシ、C₁ ~ C₁₀ ハロアルキル、C₁ ~ C₁₀ シアノアルキル、C₁ ~ C₁₀ ニトロアルキル、C₁ ~ C₁₀ アミノアルキル、C₁ ~ C₅ アルキルアミノ C₁ ~ C₅ アルキル、C₂ ~ C₈ ジアルキルアミノ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₇ シクロアルキル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルコキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₅ アルケニルオキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₅ アルキニルオキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルチオ C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルスルフィニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルスルホニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₂ ~ C₈ アルキリデンアミノオキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルコキシカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、アミノカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルアミノカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₂ ~ C₈ ジアルキルアミノカルボニル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルキルカルボニルアミノ C₁ ~ C₅ アルキル、N - C₁ ~ C₅ アルキルカルボニル - N - C₂ ~ C₅ アルキルアミノアルキル、C₃ ~ C₆ トリアルキルシリル C₁ ~ C₅ アルキル、フェニル C₁ ~ C₅ アルキル (フェニルは任意に C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、C₁ ~ C₃ アルキルチオ、C₁ ~ C₃ アルキルスルフィニル、C₁ ~ C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、ヘテロアリール C₁ ~ C₅ アルキル (ヘテロアリールは任意に C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、C₁ ~ C₃ アルキルチオ、C₁ ~ C₃ アルキルスルフィニル、C₁ ~ C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、C₂ ~ C₅ ハロアルケニル、C₃ ~ C₈ シクロアルキル、フェニル又は、C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたフェニル、ヘテロアリール又は、C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたヘテロアリール、ヘテロアリールアミノ又は、C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたジヘテロアリールアミノ、フェニルアミノ又は、C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたフェニルアミノ、ジフェニルアミノ又は、C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたジフェニルアミノ、あるいは、C₃ ~ C₇ シクロアルキルアミノ、ジ C₃ ~ C₇ シクロアルキルアミノ又は C₃ ~ C₇ シクロアルコキシ、C₁ ~ C₁₀ ハロアルコキシ、C₁ ~ C₅ アルキルアミノ又は C₂ ~ C₈ ジアルキルアミノ、ベンジルオキシ又はフェノキシ (ベンジルオキシ及びフェノキシ基はそれぞれ C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ ハロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、C₁ ~ C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい) であり、

R^h は C₁ ~ C₁₀ アルキル、C₃ ~ C₁₀ アルケニル、C₃ ~ C₁₀ アルキニル、C₁ ~ C₁₀ ハロアルキル、C₁ ~ C₁₀ シアノアルキル、C₁ ~ C₁₀ ニトロアルキル、C₂ ~ C₁₀ アミノアルキル、C₁ ~ C₅ アルキルアミノ C₁ ~ C₅ アルキル、C₂ ~ C₈ ジアルキルアミノ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₇ シクロアルキル C₁ ~ C₅ アルキル、C₁ ~ C₅ アルコキシ C₁ ~ C₅ アルキル、C₃ ~ C₅ アルケニルオキシ C₁ ~ C₅ アルキル

ルキル、C₃～C₅アルキニルオキシC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルチオC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルスルフィニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルスルホニルC₁～C₅アルキル、C₂～C₈アルキリデンアミノオキシC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルカルボニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルコキシカルボニルC₁～C₅アルキル、アミノカルボニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルアミノカルボニルC₁～C₅アルキル、C₂～C₈ジアルキルアミノカルボニルC₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルカルボニルアミノC₁～C₅アルキル、N-C₁～C₅アルキルカルボニル-N-C₁～C₅アルキルアミノC₁～C₅アルキル、C₃～C₆トリアルキルシリルC₁～C₅アルキル、フェニルC₁～C₅アルキル(フェニルは任意にC₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、ヘテロアリールC₁～C₅アルキル(ヘテロアリールは任意にC₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、フェノキシC₁～C₅アルキル(フェノキシは任意にC₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、ヘテロアリールオキシC₁～C₅アルキル(ヘテロアリールは任意にC₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、C₃～C₅ハロアルケニル、C₃～C₈シクロアルキル、フェニル又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン又はニトロによって置換されたフェニル、あるいは、ヘテロアリール又は、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されたヘテロアリールである。

【0037】

好ましくは、Gは水素、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属又は潜伏化基である。特に、潜伏化基Gは基-C(X^a)-R^a又は-C(X^b)-X^c-R^bであり、X^a、R^a、X^b、X^c及びR^bは上記の通りである。

Gは水素が特に好ましい。

【0038】

式Iの化合物でGがC₁～C₈アルキル、C₂～C₈ハロアルキル、フェニルC₁～C₈アルキル(フェニルは任意に、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、ヘテロアリールC₁～C₈アルキル(ヘテロアリールは任意に、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃ハロアルキル、C₁～C₃アルコキシ、C₁～C₃ハロアルコキシ、C₁～C₃アルキルチオ、C₁～C₃アルキルスルフィニル、C₁～C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ又はニトロによって置換されていてよい)、C₃～C₈アルケニル、C₃～C₈ハロアルケニル、C₃～C₈アルキニル、C(X^a)-R^a、C(X^b)-X^c-R^b、C(X^d)-N(R^c)-R^d、-SO₂-R^e、-P(X^e)(R^f)-R^g又はCH₂-X^f-R^h(式中、X^a、X^b、X^c、X^d、X^e、X^f、R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f、R^g及びR^hは上記の通り)であるものは、GがHである式Iの化合物である式(A)の化合物を、好ましくは少なくとも1当量の塩基の存在下に、試薬G-Z[G-Zはアルキル化剤、たとえば、アルキルハロゲン化合物(アルキルハロゲン化合物の定義は単純なC₁～C₈アルキルハロゲン化合物、たとえば、メチルヨ-ジド及びエチルヨージドを含む)、置換されたアルキルハロゲン化合物、たとえ

10

20

20

30

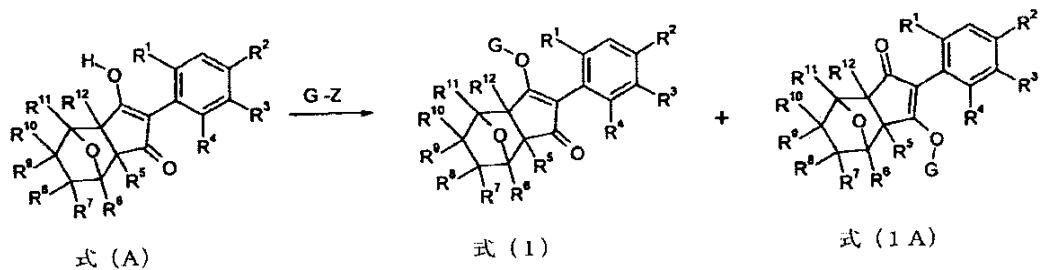
40

50

ば、クロロメチルアルキルエーテル、C₁ - C₈ - X^f - R^h (X^f は酸素である)、クロロメチルアルキルスルフィド、C₁ - C₈ - X^f - R^h (X^f は硫黄である)、C₁ ~ C₈ アルキルスルホネート、又はジ - C₁ ~ C₈ アルキルスルフェートである]によって処理するか、C₃ ~ C₈ アルケニルハロゲン化物によって処理するか、C₃ ~ C₈ アルキニルハロゲン化物によって処理するか、又は、アシリル化剤、たとえば、カルボン酸、HO - C(X^a)R^a (式中、X^a は酸素である)、酸塩化物、C₁ - C(X^a)R^a (式中、X^a は酸素である)、又は酸無水物、[R^aC(X^a)]₂O (X^a は酸素である)、又は、イソシアネート、R^cN = O = O、又は塩化カルバモイル、C₁ - C(X^d) - N(R^c) - R^d (X^d は酸素であり、ただし、R^c と R^d とが両方とも水素でない)、又は塩化チオカルバモイル、C₁ - C(X^d) - N(R^c) - R^d (X^d は硫黄であり、ただし、R^c と R^d とが両方とも水素でない)、又はクロロホルメート、C₁ - C(X^b) - X^c - R^b (X^b と X^c が酸素である)、又はクロロチオホルメート、C₁ - C(X^b) - X^c - R^b (X^b は酸素であり、X^c は硫黄である)、又はクロロジチオホルメート、C₁ - C(X^b) - X^c - R^b (X^b と X^c とが硫黄である)、又はイソチオシアネート、R^cN = C = S によって処理するか、又は、二硫化炭素及びアルキル化剤で順次に処理することにより、又は、リン酸化剤、たとえば、塩化ホスホリル、C₁ - P(X^e)(R^f) - R^g で処理するか、又は、スルホニル化剤、たとえば、塩化スルホニル、C₁ - SO₂ - R^e によって処理することによって調製されることができる。当業者は式(A)の化合物が非対称ジオン(たとえば、置換基 R⁶ 及び R¹¹ が異なる)を含む場合には、これらの反応は、式(1)の化合物に加えて、式(1A)の第二の化合物を含むことができることを理解するであろう。本発明は式(1)及び式(1A)の化合物の両方を網羅し、これらの化合物のあらゆる割合での混合物をも網羅する。

【0039】

【化2】



【0040】

環式 1, 3 - ジオンの O - アルキル化は知られている: 適切な方法は、たとえば、T. W. Wheeler の米国特許第 4,436,666 号に記載されている。別の方法は、M. T. Pizzorno 及び S. Albonico, Chem. Ind. (London), (1972), 425; H. Bornら, J. Chem. Soc., (1953), 1779; M. Constantinoら, Synth. Commun., (1992), 22 (19), 2859; Y. Tianら, Synth. Commun., (1997), 27 (9), 1577; S. Chandra Royら, Chem. Letters, (2006), 35 (1), 16 及び P. Zubaidhaら, Tetrahedron Lett., (2004), 45, 7187 に報告されている。

【0041】

環式 1, 3 - ジオンの O - アシリル化は、たとえば、R. Haines の米国特許第 4,175,135 号、T. Wheeler の第 4,422,870 号、第 4,659,372 号及び第 4,436,666 号に記載されている方法と同様の方法によって行うことができる。典型的には、少なくとも 1 当量の適切な塩基の存在下に、場合により適切な溶剤の存在下において、式(A)のジオンをアシリル化剤で処理することができる。その塩基は、無機、たとえば、アルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属水酸化物、又は、金属水素化物、又は、有機塩基

、たとえば、第三級アミン又は金属アルコキシドであってよい。適切な無機塩基の例としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム、水素化ナトリウムが挙げられ、適切な有機塩基としてはトリアルキルアミン、たとえば、トリメチルアミン及びトリエチルアミン、ピリジン又はその他のアミン塩基、たとえば、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン及び1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデス-7-エンが挙げられる。好ましい塩基としてはトリエチルアミン及びピリジンが挙げられる。この反応に適切な溶剤は試薬と適合するように選択され、そしてエーテル、たとえば、テトラヒドロフラン及び1, 2-ジメトキシエタン、及びハロゲン化溶剤、たとえば、ジクロロメタン及びクロロホルムが挙げられる。特定の塩基、たとえば、ピリジン及びトリエチルアミンは塩基及び溶剤の両方としてうまく用いることができる。アシル化剤がカルボン酸である場合には、好ましくは、カップリング剤、たとえば、2-クロロ-1-メチルピリジニウムヨ-ジド、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド及びN, N'-カルボジイミダゾールの存在下に、そして場合により、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン又はアセトニトリルなどの適切な溶剤中のトリエチルアミン又はピリジンなどの塩基の存在下にアシル化が行われる。適切な手順はW. Zhang及びG. Pugh, *Tetrahedron Lett.*, (1999), 40 (43), 7595及びT. Isobe 及びT. Ishikawa, *J. Org. Chem.*, (1999), 64 (19), 6984に記載されている。

【0042】

環式1, 3-ジオンのリン酸化はハロゲン化ホスホリル又はハロゲン化チオホスホリル及び塩基を用いて、L. Hodakowskiの米国特許第4, 409, 153号に記載されるのと類似の手順によって行える。

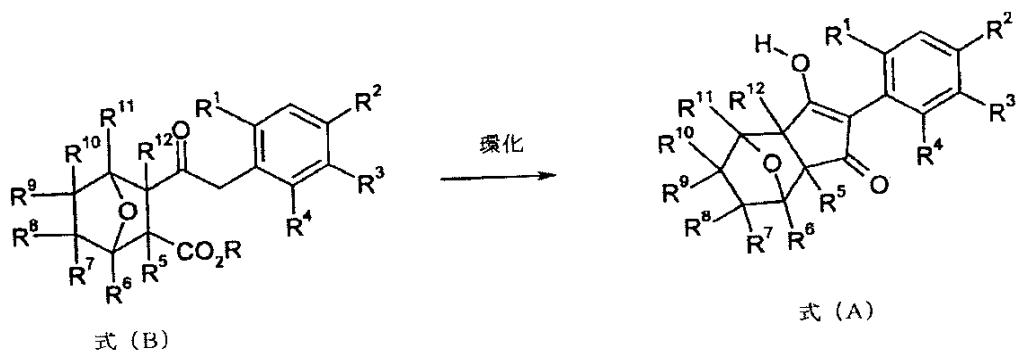
式(A)の化合物のスルホニル化は、ハロゲン化アルキルもしくはハロゲン化アリールスルホニルを用いて、好ましくは少なくとも1当量の塩基の存在下に、たとえば、C. Kowalski及びK. Fields, *J. Org. Chem.*, (1981), 46, 197の手順によって行える。

【0043】

式(A)の化合物は好ましく酸又は塩基の存在下に、場合により、適切な溶剤の存在下に、T. Wheelerの米国特許第4, 209, 532号に記載される方法と類似の方法によって、Rが水素又はアルキル基である式(B)の環化によって行える。式(B)の化合物は式(I)の化合物の合成における中間体として特に設計された。Rが水素である式(B)の化合物は、酸性条件下に、好ましくは強酸、たとえば、硫酸、ポリリン酸、又は、イートン(Eaton)試薬の存在下に、場合により酢酸、トルエン又はジクロロメタンなどの適切な溶剤の存在下において環化されうる。

【0044】

【化3】



【0045】

Rがアルキル(好ましくはメチル又はエチル)である式(B)の化合物は酸性又は塩基性条件下に、好ましくは少なくとも1当量の強塩基、たとえば、カリウムtert-ブトキシ

ド、リチウムジイソプロピルアミド又は水素化ナトリウムの存在下において、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド又はN,N-ジメチルホルムアミドなどの溶剤中で環化されうる。

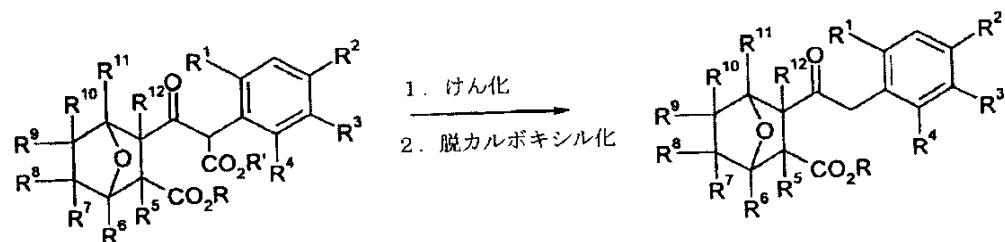
【0046】

RがHである式(B)の化合物は、たとえば、T. Wheelerの米国特許第4,209,532号に記載される方法と同様の方法によって、R'がアルキル(好ましくはメチル又はエチル)である式(C)の化合物を標準的な条件下にけん化し、次いで、反応混合物を酸性化して脱カルボキシル化を行うことで調製されうる。

【0047】

【化4】

10



式(B)

20

式(C)

【0048】

RがHである式(B)の化合物は既知の条件下において、たとえば、アルキルアルコールROHとともに酸触媒の存在下に加熱することで、Rがアルキルである式(B)の化合物へとエステル化されうる。

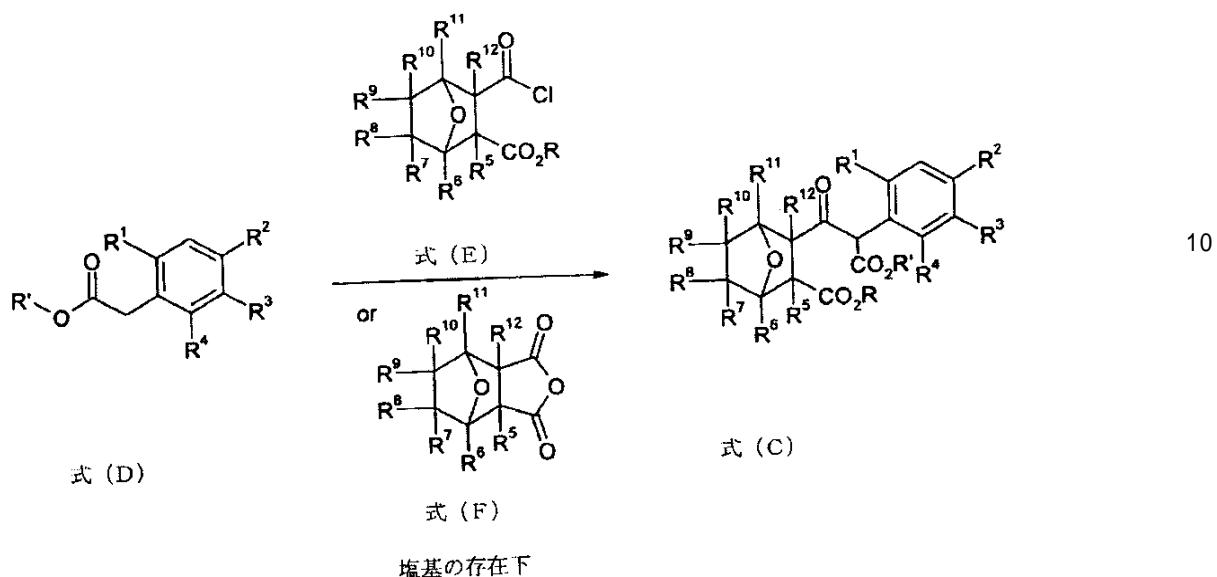
【0049】

Rがアルキルである式(C)の化合物は塩基条件下で、式(E)の適切なカルボン酸塩化物で式(D)の化合物を処理することで調製されうる。適切な塩基としてはカリウムtert-ブトキシド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド及びリチウムジイソプロピルアミドが挙げられ、反応は好ましくは適切な溶剤(たとえば、テトラヒドロフラン又はトルエン)中において-80~30の温度で行われる。または、RがHである式(C)の化合物は適切な溶剤(たとえば、テトラヒドロフラン又はトルエン)中で、適切な温度(たとえば、-80~30)で、適切な塩基(たとえば、カリウムtert-ブトキシド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド及びリチウムジイソプロピルアミド)によって式(D)の化合物を処理し、そして得られるアニオンを式(F)の適切な酸無水物と反応させることで調製されうる。

【0050】

30

【化5】



20

【0051】

式(D)の化合物は知られており、又は、既知の化合物から既知の方法によって製造されうる(たとえば、R. Fischerら、WO2004/111042; T. Maetzke, S. Wendeborn及びA. Stoller, WO2001/017973; F. Liebら、WO99/55673; F. Liebら、WO99/043649; I. Bellら、GB 2326639; JP56125338及びJP56135339 (Nippon Shinyaku Co. Ltd.); Y. Tamuraら、J. Med. Chem., (1981), 24 (8), 1006を参照されたい)。

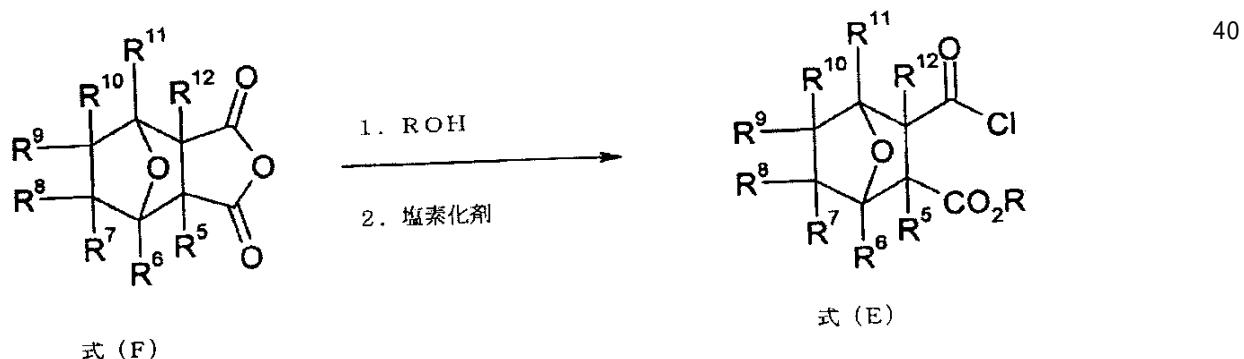
【0052】

式(E)の化合物はアルカリ金属アルコキシドなどの塩基の存在下にアルキルアルコールR OHで処理し、(たとえば、S. Buser及びA. Vasella, Helv. Chim. Acta, (2005), 88, 3151, M. Hartら, Bioorg. Med. Chem. Letters, (2004), 14, 1969を参照されたい)、次いで得られた酸を既知の条件下に塩化オキサリル又は塩化チオニルなどの塩素化剤で処理することにより式(F)の化合物から調製されうる(たとえば、C. Santelli-Rouvier, Tetrahedron Lett., (1984), 25 (39), 4371; D. Walba及びM. Wand, Tetrahedron Lett., (1982), 23 (48), 4995; J. Cason, Org. Synth. Coll. Vol. III, (1955), 169を参照されたい)。

30

【0053】

【化6】

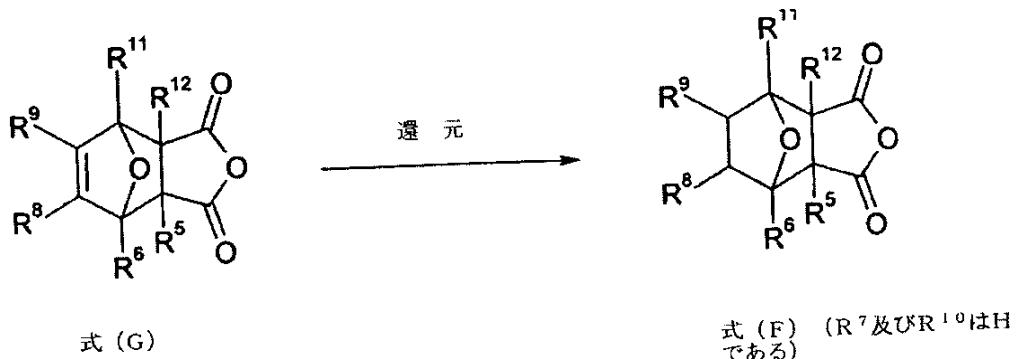


50

〔 0 0 5 4 〕

R^7 及び R^{10} が水素である式 (F) の化合物は既知の条件下での式 (G) の化合物の還元によって調製される (たとえば、Y. Baba, N. Hirukawa 及び M. Sodeoka, Bioorg. Med. Chem. (2005), 13 (17), 5164, M. Hartefeld a/., Bioorg. Med. Chem. Letters, (2004), 14 (18), 1969, Y. Baba, N. Hirukawa, N. Tanohira 及び M. Sodeoka, J. Am. Chem. Soc, (2003), 125, 9740を参照されたい)。

【化 7】

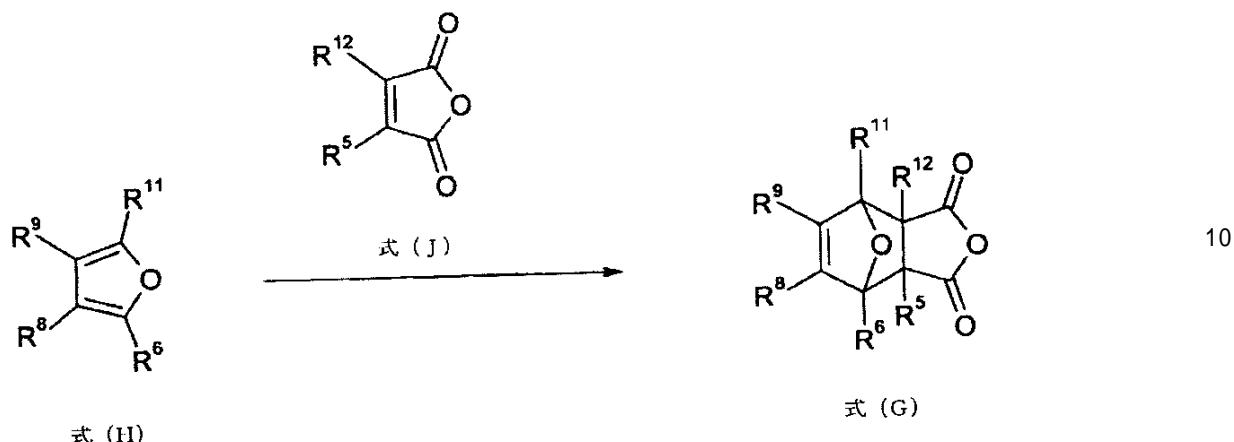


〔 0 0 5 5 〕

式 (G) の化合物は下記の手順にしたがって、場合によりルイス酸触媒の存在下に、式 (H) の化合物を式 (J) の無水マレイン酸で処理することで調製されうる (たとえば、O. Diels 及び K. Alder, Liebigs Ann. Chem., (1931), 490, 257; K. Potts 及び E. Walsh, J. Org. Chem., (1984), 49 (21), 4099; J. Jurczak, T. Kozluk, S. Filipek 及び S. Eugster, Helv. Chim. Acta, (1982), 65, 1021; W. Dauben, C. Kessel 及び K. Takemura, J. Am. Chem. Soc, (1980), 102, 6893; A. Pelter 及び B. Singaram, Tetrahedron Lett., (1982), 23, 245; M. Lee 及び C. Herndon, J. Org. Chem., (1978), 43, 518; B. Fisher 及び J. Hodge, J. Org. Chem. (1964), 29, 776; G. D'Alilio, C. Williams 及び C. Wilson, J. Org. Chem., (1960), 25, 1028; Z. Song, M. Ho 及び H. Wong, J. Org. Chem., (1994), 59 (14), 3917-3926; W. Tochtermann, S. Bruhn 及び C. Wolff, Tetrahedron Lett., (1994), 35(8), 1165-1168; W. Dauben, J. Lam 及び Z. Guo, J. Org. Chem., (1996), 61(14), 4816-4819; M. Sodeoka, Y. Baba, S. Kobayashi 及び N. Hirukawa, Bioorg. Med. Chem. Lett., (1997), 7(14), 1833; M. Avalos, R. Babiano, J. Bravo, P. Cintas, J. Jimenez 及び J. Palacios, Tetrahedron Lett., (1998), 39(50), 9301; J. Augé, R. Gil, S. Kalsey 及び N. Lubin-Germain, Synlett, (2000), 6, 877; I. Hemeon, C. Deamicis, H. Jenkins, P. Scammells 及び R. Singer, Synlett, (2002), 11, 1815; M. Essers, B. Wibbeling 及び G. Haufe, Tetrahedron Lett., (2001), 42 (32), 5429; P. Vogelら, Tetrahedron Asymmetry, (1996), 7 (11), 3153; Y. Baba, N. Hirukawa, N. Tanohira 及び M. Sodeoka, J. Am. Chem. Soc, (2003), 125, 9740; L. Ghosezら, Tetrahedron Lett., (1988), 29 (36), 4573; H. Kotsuki, S. Kitagawa 及び H. Nishizawa, J. Org. Chem., (1978), 43 (7), 1471; Y. Liら, J. Org. Chem., (1997), 62 (23), 7926; M. Drewら, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, (1985), 1277; R. McDonald 及び C. Reineke, J. Org. Chem., (1967), 32, 1878; R. Fleming 及び B. Murray, J. Org. Chem., (1979), 44 (13), 2280; M. Goldstein 及び G. Thayer Jr. J. Am. Chem. Soc, (1965), 87 (9), 1925 及び G. Keglevichら, J. Organomet. Chem., (1999), 579, 182 及びその中の参考文献)。

〔 0 0 5 6 〕

【化8】



【0057】

式 (H) 及び式 (J) の化合物は既知の化合物であり、又は、既知の方法によって既知の化合物から調製されうる。

式 (G) の化合物はアルケンであり、そしてそれ自体は既知の手順にしたがってアルケンの典型的なさらなる反応を経て式 (F) のさらなる化合物を提供する。このような反応の例としては、限定するわけではないが、アルケンのハロゲン化、エポキシ化、シクロプロパン化、ジヒドロキシリ化、ヒドロアリール化、ヒドロビニル化及び水和が挙げられる。R⁸ 又は R⁹ が臭素又はヨウ素である式 (G) の化合物はビニルハロゲン化物であり、ビニルハロゲン化物の既知の反応、たとえば、スズキ - ミヤウラ、ソノガシラ、スティレ及び関連反応を経験する。R⁸ 又は R⁹ が C₁ ~ C₆ アルコキシである式 (G) の化合物はエノールエーテルであり、これらは標準的な手順を用いて対応するケトンへと加水分解されて、さらなる式 (F) の化合物を提供する。次に、これらの生成物は、たとえば、J. March, Advanced Organic Chemistry, third edition, John Wiley and Sons によって記載された方法によって、さらなる式 (F) の化合物へと転化されうる。

【0058】

さらなるアプローチにおいて、式 (G) の化合物は式 (H) の化合物を R" が水素又はアルキル基である式 (K) の化合物と反応させて式 (L) の化合物を提供し、式 (L) の化合物を既知の条件下で環化させることで調製されうる（たとえば、P. Spragueら, J. Med. Chem., (1985), 28, 1580; A. Guzaev及びM. Manoharan, J. Am. Chem. Soc., (2003), 125, 2380, 及び、A. Marchand及びR. Allen, J. Org. Chem., (1975), 40 (17), 2551 を参照されたい）。

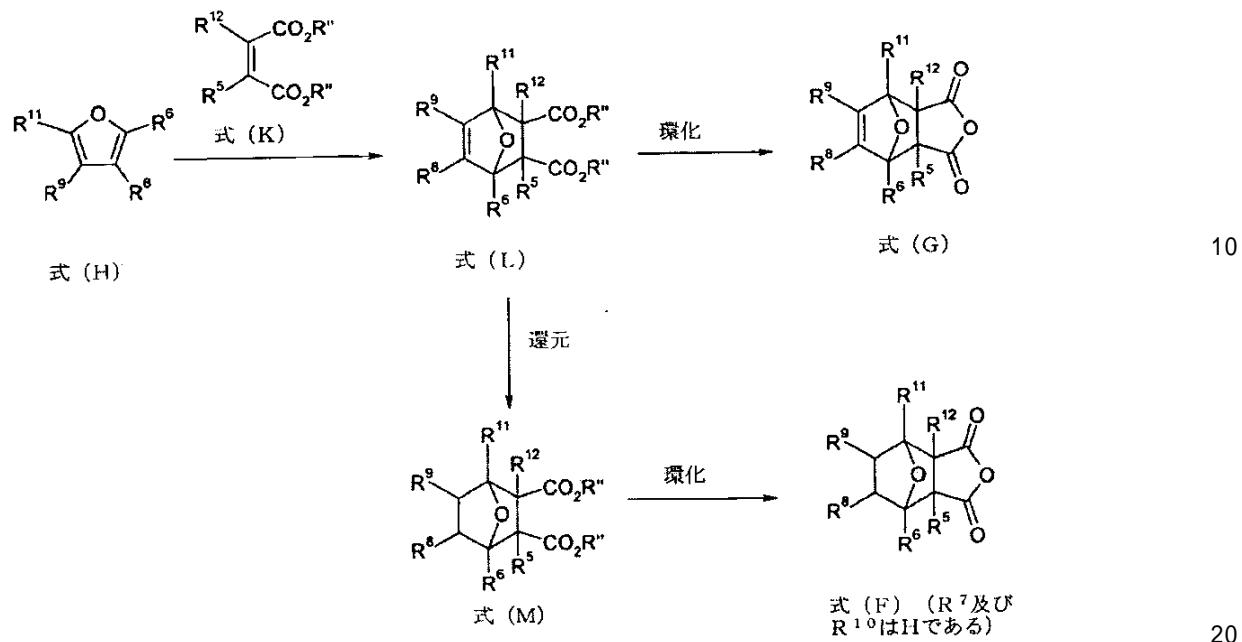
【0059】

10

20

30

【化9】



【0060】

式(L)の化合物は、また、式(M)の化合物へと還元されることができ、そして上記の条件と同様の条件で式(M)の化合物はR⁷及びR¹⁰が水素である式(F)の化合物へと環化されることができる。

【0061】

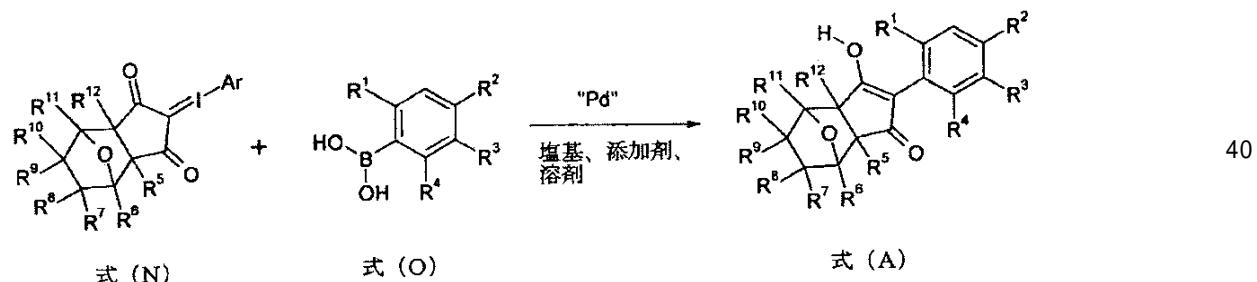
式(K)の化合物は既知の化合物であり、又は、既知の方法により既知の化合物から調製されうる。

【0062】

式(A)のさらなる化合物は、Arが任意に置換されていてよいフェニル基である式(N)のヨードニウムイリドを式(O)のアリールボロン酸と、適切なパラジウム触媒、塩基の存在下に、適切な溶剤中で反応させることで調製されうる。

【0063】

【化10】



【0064】

適切なパラジウム触媒は、一般に、パラジウム(II)及びパラジウム(0)錯体であり、たとえば、パラジウム(II)ジハリド、パラジウム(II)アセテート、パラジウム(II)スルフェート、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド、ビス(トリシクロペンチルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド、ビス(トリ

シクロヘキシルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)又はテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)である。パラジウム触媒は、また、所望のリガンドで錯化することでパラジウム(II)又はパラジウム(0)化合物から「現場で」製造することができ、たとえば、錯化されるべきパラジウム(II)塩、たとえば、パラジウム(II)ジクロリド($PdCl_2$)又はパラジウム(II)アセテート($Pd(OAc)_2$)と、所望のリガンド、たとえば、トリフェニルホスフィン(PPh_3)、トリシクロペンチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、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又は2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルビフェニル及び選ばれた溶剤とを、式(N)の化合物、式(O)のアリールボロン酸及び塩基とともに混合することで製造することができる。また、二座リガンド、たとえば、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン又は1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンも適切である。反応媒体を加熱することで、C-Cカップリング反応に望ましいパラジウム(II)錯体又はパラジウム(0)錯体がこのように「現場で」形成され、次いで、C-Cカップリング反応を開始する。
10

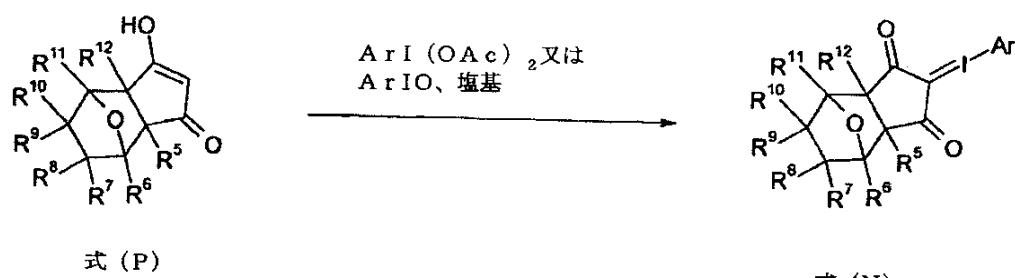
【0065】

パラジウム触媒は式(N)の化合物を基準として、0.001~50モル%の量で使用され、好ましくは0.1~15モル%の量で使用される。反応は他の添加剤、たとえば、テトラアルキルアンモニウム塩、たとえば、テトラブチルアンモニウムプロミドの存在下に行なってもよい。好ましくは、パラジウム触媒はパラジウムアセテートであり、塩基は水酸化リチウムであり、溶剤は水性1,2-ジメトキシエタンである。
20

【0066】

式(N)の化合物はK. Schank及びC. Lick, *Synthesis*, (1983), 392; R. Moriartyら, *J. Am. Chem. Soc.*, (1985), 107, 1375又はZ Yangら, *Org. Lett.*, (2002), 4 (19), 3333の手順に従って、水又は水性アルコール、たとえば、水性エタノールなどの溶剤中の水性炭酸ナトリウム、水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムなどの塩基及び(ジアセトキシ)ヨードベンゼン又はヨードジルベンゼンなどの超原子価ヨウ素試薬によって処理することによって式(P)の化合物から調製されうる。

【化11】



30

40

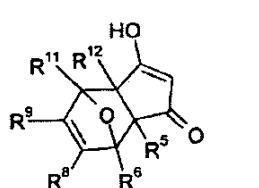
【0067】

式(P)の化合物は既知の反応によって式(Q)の化合物から調製されうる。このような反応の例としては、限定するわけではないが、アルケンの水素化、ハロゲン化、エポキシ化、シクロプロパン化、ジヒドロキシル化、ヒドロアリール化、ヒドロビニル化及び水和が挙げられる。次に、これらの生成物は、たとえば、J. March, *Advanced Organic Chemistry*, third edition, John Wiley and Sonsによって記載された方法により、式(P)のさらなる化合物に転化されうる。たとえば、R⁷及びR¹⁰が水素である式(P)の化合物は既知の条件下で式(Q)の化合物の還元によって調製されうる。好ましくは、還元は白金、パラジウム又はニッケル触媒などの適切な触媒の存在下に、酢酸エチル、メタノ
50

ール、エタノール、テトラヒドロフラン又は酢酸などの適切な溶剤中で水素化によって行われる。

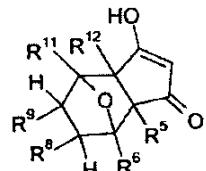
【0068】

【化12】



式 (Q)

還元



式 (P) (R7 及び R10
は H である)

10

【0069】

R⁸ 及び R⁹ が臭素又はヨウ素である式 (Q) の化合物はビニルハロゲン化物であり、そして、スズキ - ミヤウラ、ソノガシラ、スティレ及びその関連反応などのビニルハロゲン化物の既知の反応を経験する。R⁸ 及び R⁹ が C₁ ~ C₆ アルコキシである式 (Q) の化合物はエノールエーテルであり、そしてこれらは標準的な手順を用いて、対応するケトンへと加水分解されうる。次に、ケトンは、たとえば、既知の条件下にケタール化、オキシム化、還元などによってさらに転化されて、さらなる式 (P) の化合物を提供することができる。

20

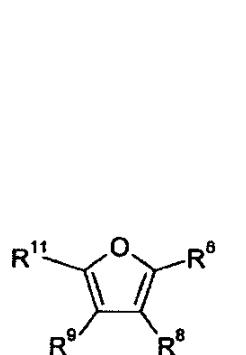
【0070】

式 (Q) の化合物は、たとえば、B. Zwanenburgら, Tetrahedron (1989) 45 (22), 710 9 及び M. Odaら, Chem. Lett., (1977), 307 によって、場合によりルイス触媒の存在下に、式 (H) の化合物を式 (R) のシクロペンテンジオンと反応させることで調製されうる。

【0071】

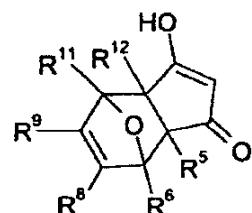
【化13】

30



式 (H)

式 (R)



式 (Q)

40

【0072】

式 (R) の化合物は既知の化合物であり、又は、既知の方法により既知の化合物から調製されうる。

【0073】

式 (P) の化合物は式 (S) の化合物を経て式 (A) の化合物へと転化されうる。このため、式 (S) の化合物は、適切なパラジウム触媒及び塩基の存在下に、好ましくは適切

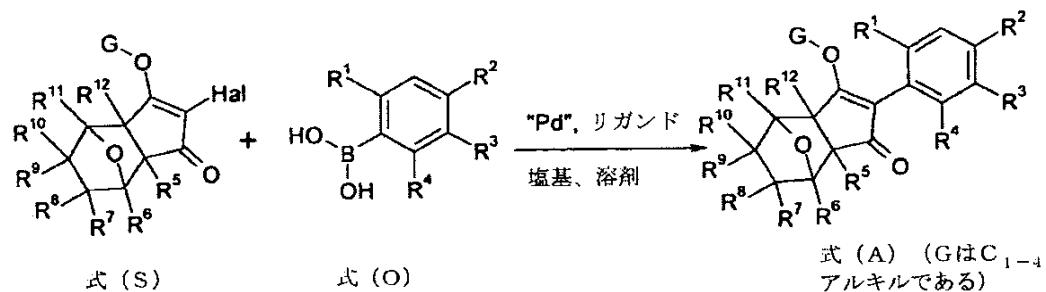
50

なりガンドの存在下に、適切な溶剤中で、式(O)のアリールボロン酸とカップリングすることで、GがC₁₋₄アルキルである式(A)の化合物へと転化されうる。好ましくは、パラジウム触媒はパラジウムアセテートであり、塩基はリン酸カリウムであり、リガンドは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であり、溶剤はトルエンである。GがHである式(A)の化合物は塩酸などの適切な酸触媒の存在下に、場合によりテトラヒドロフラン、アセトン又は4-メチルペンタン-2-オンなどの適切な溶剤の存在下に、加水分解により、GがC₁₋₄アルキルである式(A)の化合物から調製されうる。

【0074】

【化14】

10



20

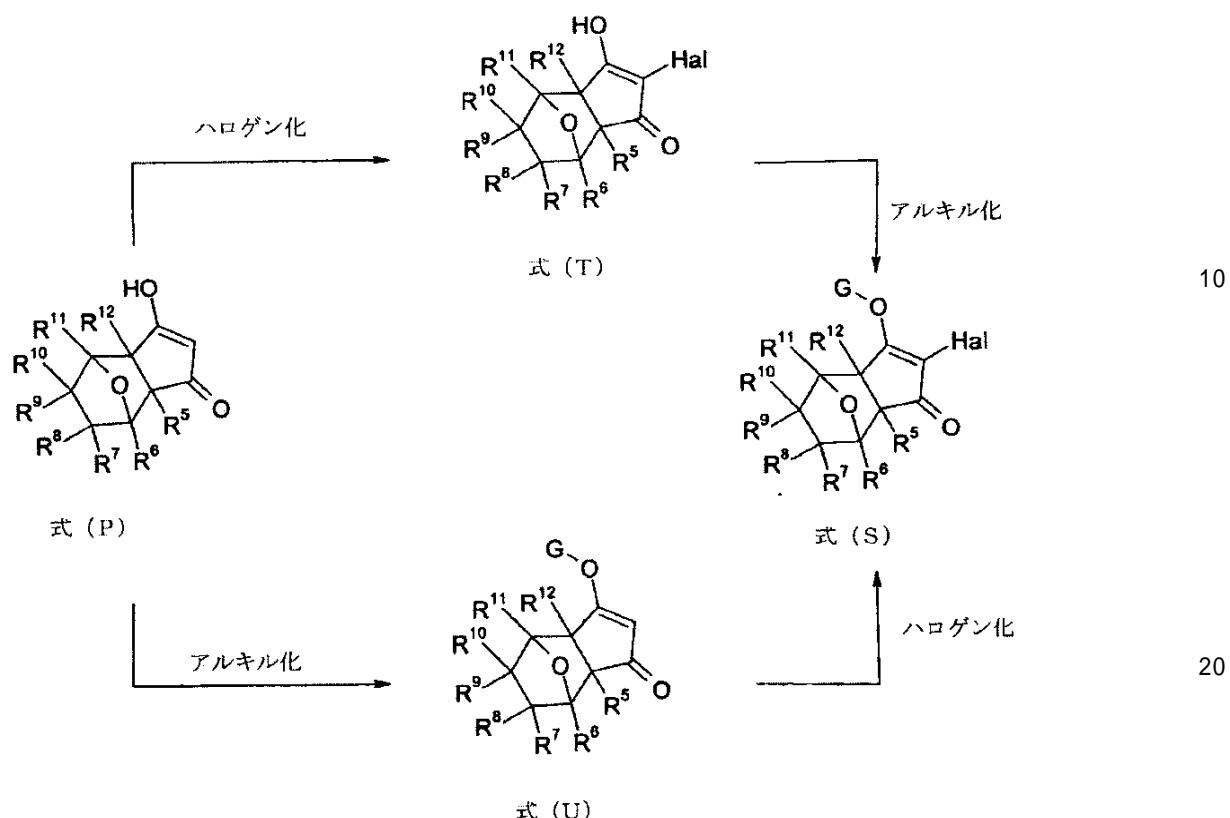
【0075】

GがC₁₋₄アルキルである式(S)の化合物は、式(P)の化合物をハロゲン化し、次いで、得られた式(T)のハロゲン化物を既知条件下で、たとえば、R. Shepherd及びA. White (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1987), 2153)及びY.-L. Linら (Bioorg. Med. Chem. 10 (2002) 685)の手順によって、C₁₋₄アルキルハリド又はトリC₁₋₄アルキルオルトホルメートとの反応により調製されうる。又は、式(S)の化合物は、既知の条件下で、式(P)の化合物をC₁₋₄アルキルハリド又はトリC₁₋₄アルキルオルトホルメートと反応させ、そして得られた式(U)のエノンをハロゲン化することで調製されうる。

【0076】

30

【化15】

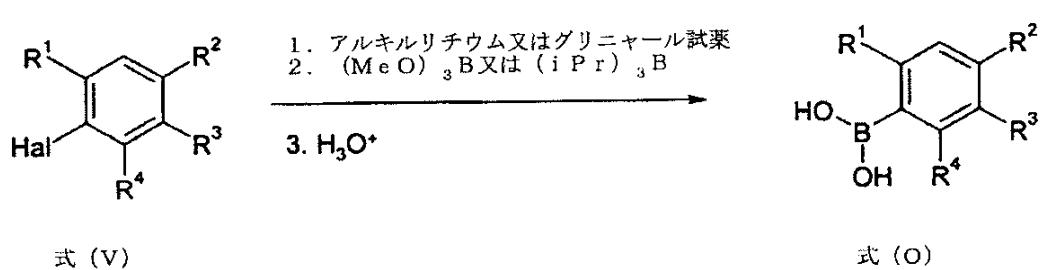


【0077】

式 (O) の化合物は、Hal が臭素又はヨウ素である式 (V) のアリールハリドから既知の方法（たとえば、W. Thompson 及び J. Gaudino, J. Org. Chem., (1984), 49, 5237 及び R. Hawkins ら, J. Am. Chem. Soc., (1960), 82, 3053 を参照されたい）によって調製されうる。たとえば、式 (V) のアリールハリドを、適切な溶剤、好ましくはジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン中で -80 ~ 30 の温度で、アルキルリチウム又はアルキルマグネシウムハリドで処理し、得られたアリールマグネシウム又はアリールリチウム試薬を、その後、トリアルキルボレート（好ましくはトリメチルボレート又はトリイソプロピルボレート）と反応させ、アリールジアルキルボロネートを提供することができ、それは酸性条件下に加水分解して式 (O) のボロン酸を提供することができる。

【0078】

【化16】



【0079】

10

20

30

40

50

又は、式(V)の化合物は、既知の条件で(たとえば、N. Miyauraら, J. Org. Chem., (1995), 60, 7508, 及び、W. Zhu及びD. Ma, Org. Lett., (2006), 8 (2), 261を参照されたい)、ビス(ピナコラト)ジボロン又はピナコールボランと反応させ、次いで、得られた生成物を酸性条件下に加水分解し、式(O)のボロン酸を提供することができる。

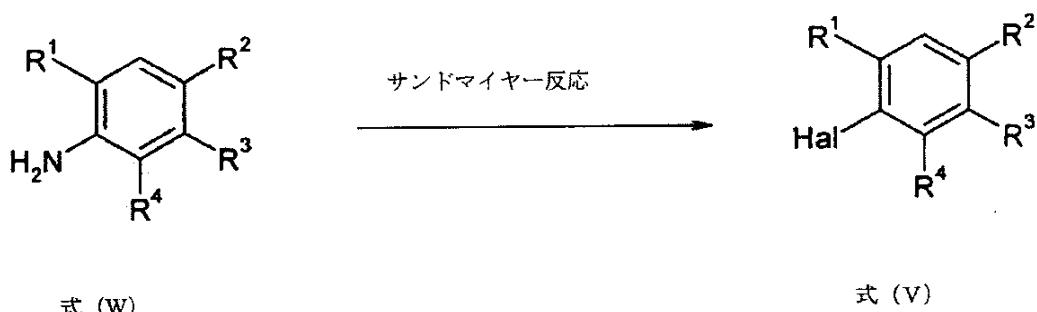
【0080】

式(V)のアリールハリドは、既知の方法、たとえば、サンドマイヤー反応によって式(W)のアニリンから対応するジアゾニウム塩を経て調製されうる。

【0081】

【化17】

10



20

【0082】

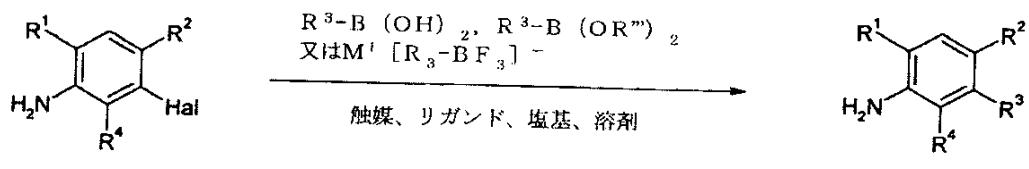
式(W)のアニリンは、H a 1 が塩素、臭素もしくはヨウ素又は擬ハロゲン化物、たとえば、トリフルオロメタンスルホニル部分である式(X)のアリールハリドを、適切なカップリングパートナー、たとえば、アリールもしくはヘテロアリールボロン酸 $R^3 - B(OH)_2$ 、アリールもしくはヘテロアリールボロン酸エステル $R^3 - B(OR'')_2$ ($R^3 - B(OR'')_2$ は 1, 2 - もしくは 1, 3 - アルカンジオール、たとえば、ピナコール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール及び2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオールから誘導される環式ボロン酸エステルである)、金属(特にカリウム)アリールもしくはヘテロアリールトリフルオロホウ酸塩 $M^+ [R^3 - BF_3]^-$ と、適切なパラジウム触媒、適切なリガンド及び適切な塩基、適切な溶剤の存在下に、スズキ - ミヤウラ条件下にクロスカップリングさせることで調製されうる(たとえば、J.-H. Li, Q.-M. Zhu及びY.-X. Xie, Tetrahedron, (2006), 62, 10888; K. Anderson及びS. Buchwald, Angew. Chem. Int. Ed. (2005), 44, 6173; M. Lysen及びK. Kohler, Synthesis, (2006), 4, 692; N. Kudo, M. Perseghini及びG. Fu, Angew. Chem. Int. Ed., (2006), 45, 1282; J. Yan, W. Hu及びW. Zhou, Synth. Commun. (2006), 36, 2102; R. Arvela及びN. Leadbeater, Org. Lett., (2005), 7 (11) 2101; T. Bader及びS. Buchwald, Org. Lett., (2004), 6 (16), 2649; F. Bellina, A. Carpita及びR. Rossi, Synthesis (2004), 15, 2419及びA. Suzuki, Journal of Organometallic Chemistry, (2002), 653, 83を参照されたい)。

30

【0083】

40

【化18】



式 (X)

式 (W)

10

【0084】

式 (X) の化合物は既知の方法による還元 (たとえば、酸の存在下に鉄又は亜鉛などの還元剤での処理又は接触水素化) によって式 (Y) のニトロベンゼンから調製されうる。

【0085】

【化19】



式 (Y)

式 (X)

20

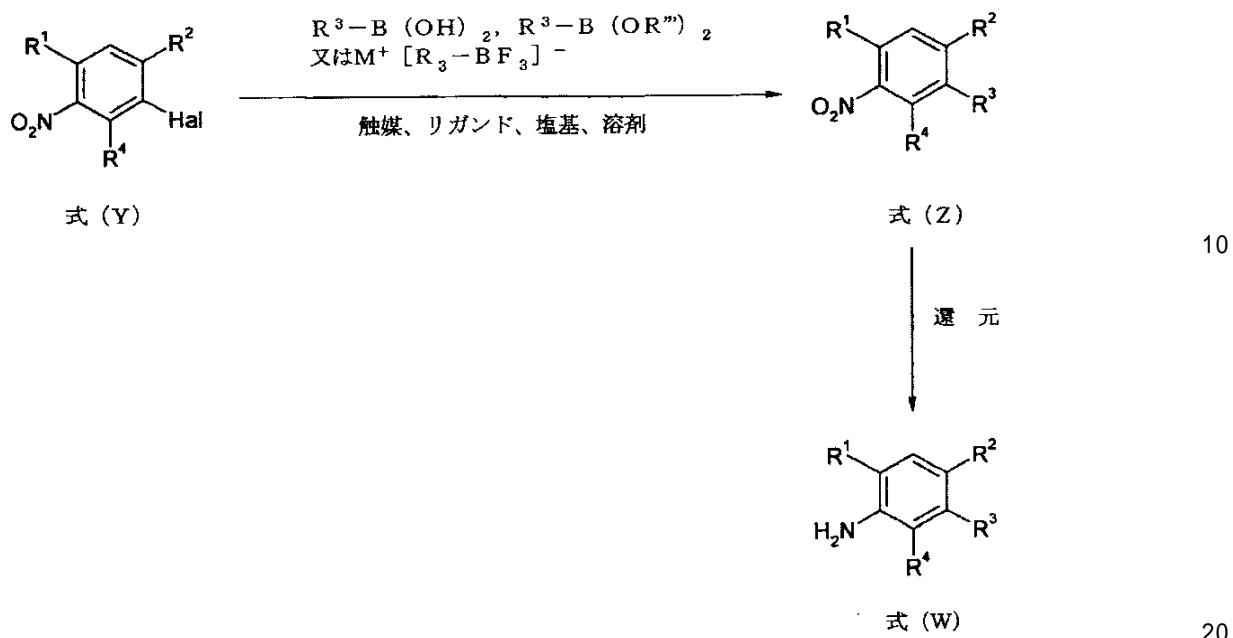
【0086】

又は、式 (Y) の化合物を、スズキ - ミヤウラ条件下に、適切なアリールもしくはヘテロアリールボロン酸、エステル又は塩でクロスカップリングさせ、そして得られた式 (Z) のニトロベンゼンを既知の条件下に還元して、式 (W) の化合物を提供することができる。

【0087】

30

【化20】

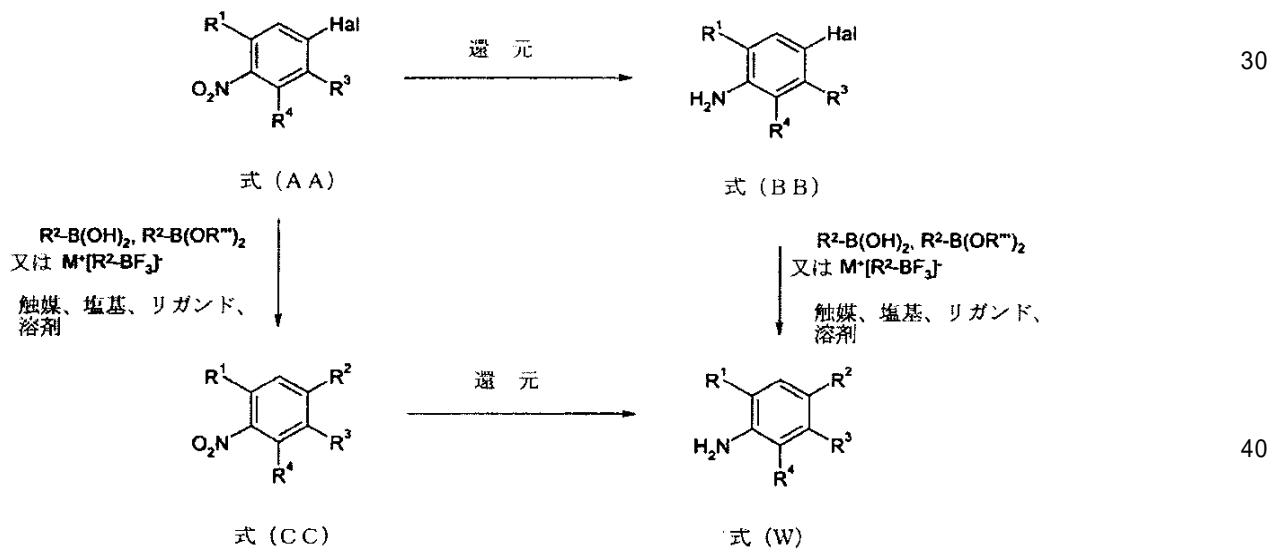


【0088】

同様の方法により、式 (W) の化合物は、また、式 (B B) の化合物又は式 (C C) の化合物を経て、式 (A A) の化合物から調製されうる。

【0089】

【化21】

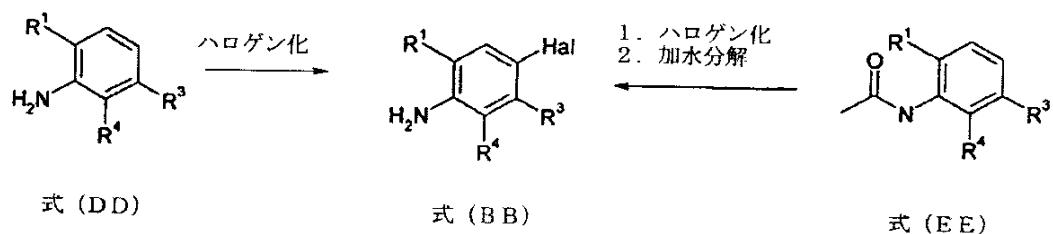


【0090】

式 (B B) の化合物は、既知の条件下で、式 (A A) のニトロベンゼンを還元すること、又は、式 (D D) のアニリンをハロゲン化すること、あるいは、式 (E E) のアセトアニリドなどのアニリドをハロゲンしそして得られたアミドを加水分解することによって調製されうる。

【0091】

【化 2 2】



10

〔 0 0 9 2 〕

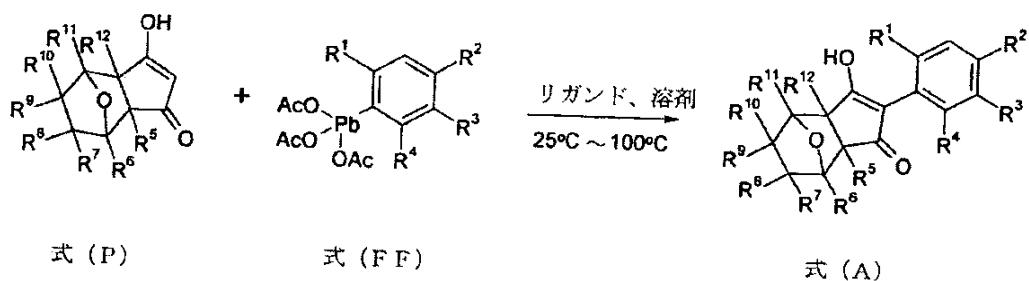
式 (A A) のニトロベンゼン、式 (D D) のアニリン及び式 (E E) のアセトアニリドは既知の化合物であり、又は、既知の方法により調製されうる。

〔 0 0 9 3 〕

さらなるアプローチにおいて、式 (A) の化合物は、式 (P) の化合物を、アリール鉛トリカルボキシレート、好ましくは式 (FF) のアリール鉛アセテートと、適切なりガンド（たとえば、N,N-ジメチルアミノピリジン、ピリジン、イミダゾール、ビピリジン及び1,10-フェナントロリン、好ましくは化合物 (P) に対して1~10当量のN,N-ジメチルアミノピリジン）の存在下に、適切な溶剤中（たとえば、クロロホルム、ジクロロメタン及びトルエン、好ましくはクロロホルムであって、場合によりトルエンなどの共溶剤の存在下で）、25~100（好ましくは60~90）で、場合により適切な触媒、たとえば、酢酸水銀 (II) などの水銀 (II) 塩の存在下に反応させることで調製されうる。同様の反応は文献に記載されている（たとえば、J. Pinhey, B. Rowe, Aust. J. Chem., (1979), 32, 1561 ; J. Morgan, J. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 ; (1990), 3, 715を参照されたい）。

20

【化 2 3】



30

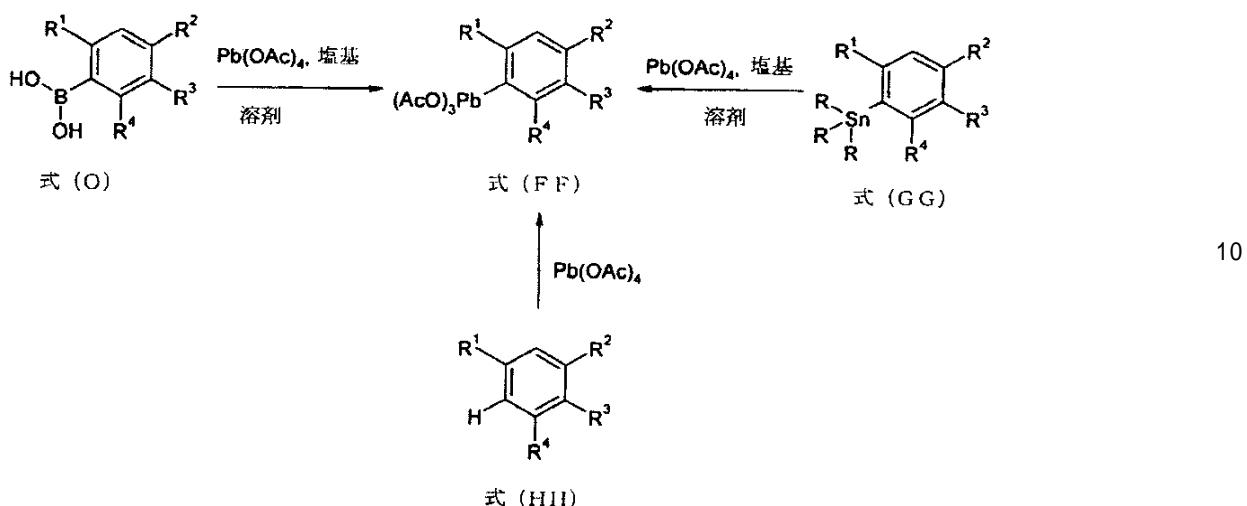
【 0 0 9 4 】

式 (F F) のオルガノ鉛試薬は、既知の方法により、式 (O) のボロン酸、式 (G G) のスタンナンから、又は、四酢酸鉛での式 (H H) の化合物の直接プランベーション (plumbation) により調製されうる。

40

【 0 0 9 5 】

【化 2 4】



〔 0 0 9 6 〕

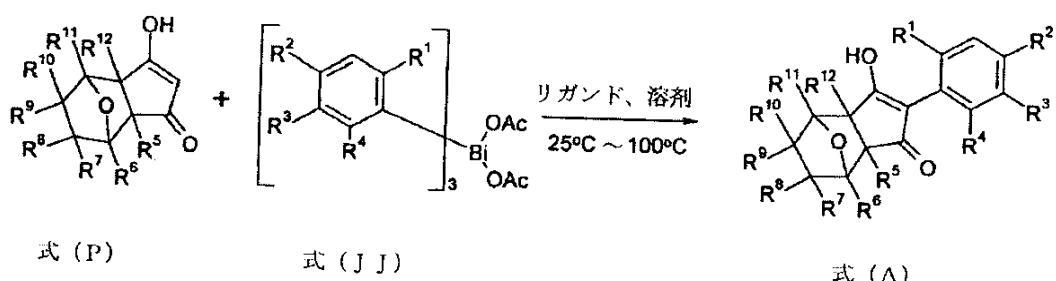
別のアプローチにおいて、式 (A) の化合物は、式 (P) の化合物を、適切なトリアリールビスマス (V) 試薬 (たとえば、式 (JJ) のトリアリールビスマスジアセテート又はトリアリールビスマスジクロリド) とを、たとえば、J-P Finet 及び A. Yu. Fedorov, J. Organometallic Chemistry, (2006), 691, 2386; A. Yu. Fedorov ら, Russ. Chem. Bull. Int. Ed., (2005), 54 (11), 2602, 及び、P. K. Koech 及び M. J. Krische, J. Am. Chem. Soc, (2004), 126 (17), 5350 及びその中の引用文献に記載されている条件下で反応させることで調製されうる。

〔 0 0 9 7 〕

【化 2 5 】

20

30



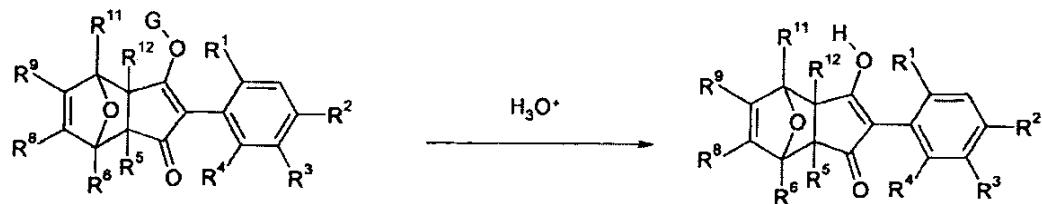
〔 0 0 9 8 〕

さらなるアプローチにおいて、R⁷ 及び R¹⁰ が結合を形成している式 (I) のさらなる化合物は、水性酸性条件下に、G が C₁ - 6 アルキルであり、R⁷ 及び R¹⁰ が結合を形成している式 (I) の化合物を加水分解することで調製されうる。

〔 0 0 9 9 〕

40

【化26】



式 (I) (GはC₁～C₆アルキルであり、
R⁷及びR¹⁰は結合を形成している)

式 (I) (R⁷及びR¹⁰
は結合を形成している)

10

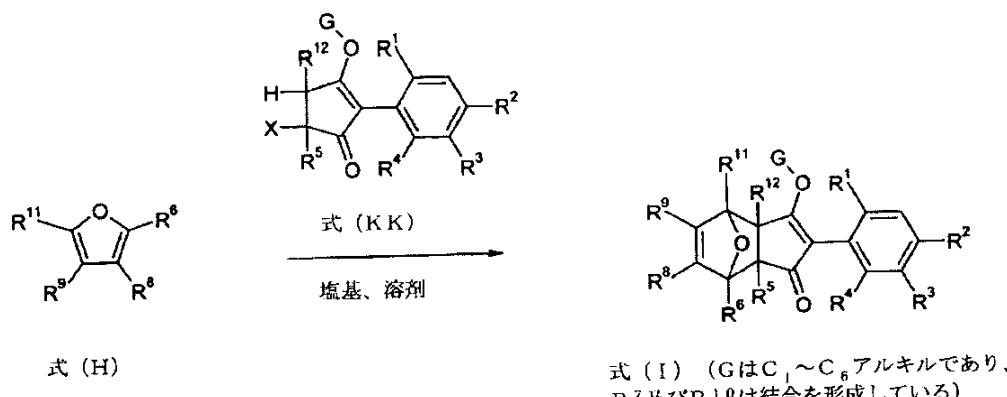
【0100】

GがC₁～C₆アルキルであり、R⁷及びR¹⁰が結合を形成している式(I)の化合物は、GがC₁～C₆アルキルであり、Xがハロゲン又は他の適切な脱離性基(たとえば、アルキルもしくはアリールスルホネート、又は、アリールセレンオキシド)である式(KK)の化合物を、式(H)の化合物と、場合によりクロロホルム又はトルエンなどの適切な溶剤中で、場合によりクロロホルム又はトルエンなどの適切な溶剤中で、場合により1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデス-7-エンなどの適切な溶剤中で、適切な温度(好ましくは-80～30)で反応させることで調製されうる。

20

【0101】

【化27】



式 (H)

式 (I) (GはC₁～C₆アルキルであり、
R⁷及びR¹⁰は結合を形成している)

30

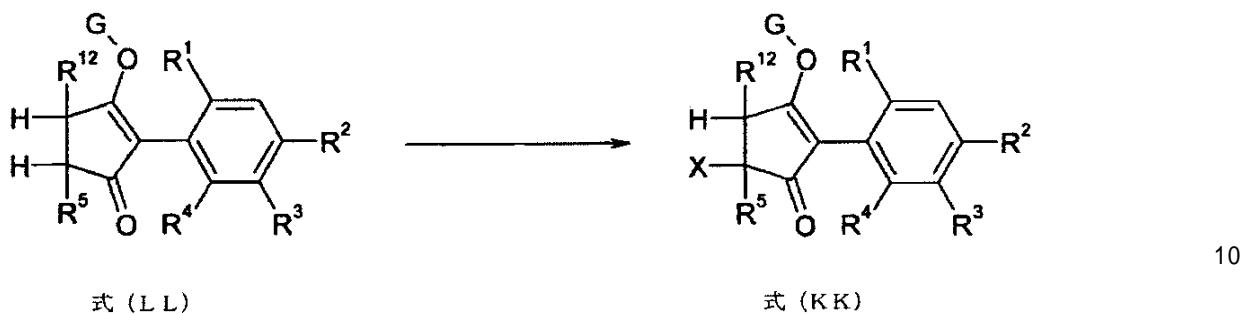
【0102】

GがC₁～C₆アルキルであり、Xがハロゲンである式(KK)の化合物は既知の条件下でGがC₁～C₆アルキルである式(LL)の化合物から調製されうる。

40

【0103】

【化 2 8】



【 0 1 0 4 】

たとえば、Xが塩素である式(KK)の化合物は、E. Kosowerら、J. Org. Chem., (1963), 28, 630の手順に従って、式(LL)の化合物を塩化銅(II)及び塩化リチウムと反応させることで調製されうる。

【 0 1 0 5 】

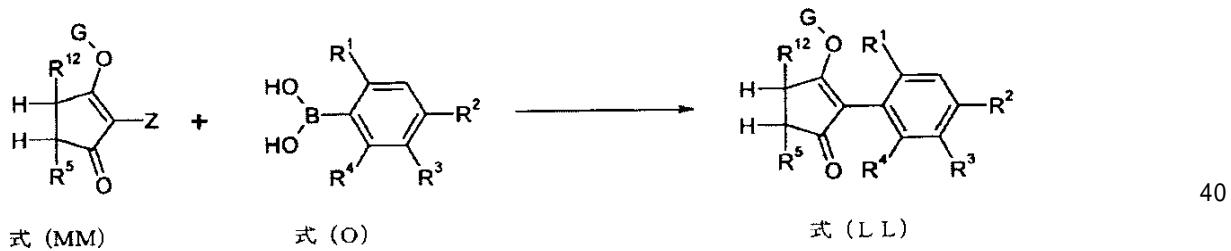
式 (L-L) の化合物は既知の化合物であり、又は、既知の方法により既知の化合物から調製されうる（たとえば、Y. Song, B. Kim及びJ-N Heo, *Tetrahedron Lett.*, (2005), 46, 5977を参照されたい）。又は、G が C₁ ~ C₆ アルキルである式 (L-L) の化合物は、既知の条件下で、G が水素である式 (L-L) の化合物のアルキル化によってされうる。G が水素である式 (L-L) の化合物は知られており、又は、既知の方法により既知の化合物から調製されうる（たとえば、T. Wheeler, US4338122; T. Wheeler, US4283348; J. Kuetheら, *J. Org. Chem.*, (2002), 67, 5993; S. Buchwaldら, *J. Am. Chem. Soc.*, (2003), 125, 11818を参照されたい）。

〔 0 1 0 6 〕

又は、GがC₁~₆アルキルである式(LL)の化合物は、GがC₁~₆アルキルであり、Zが臭素又はヨウ素である式(MM)の化合物を、式(O)のアリールボロン酸と、適切な金属触媒、適切な塩基及び場合により適切なリガンドの存在下に適切な溶剤中で反応させることで調製されうる。

[0 1 0 7]

【化 2 9】



【 0 1 0 8 】

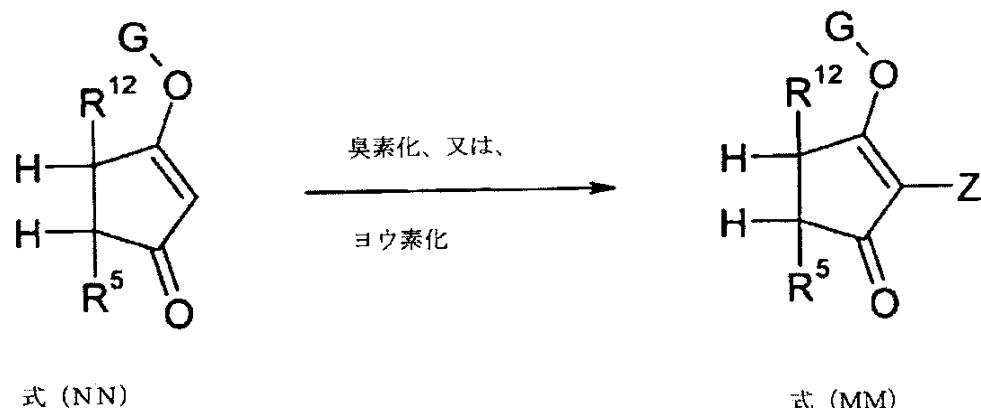
適切な溶剤としてはトルエン及びn-ブタノールが挙げられ、また、適切な塩基としては、リン酸カリウムなどの無機塩基が挙げられ、適切な金属触媒はパラジウムであり、たとえば、パラジウム(II)アセテートの形態であり、そして適切なリガンドとしては、置換ホスフィン、たとえば、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 6'-ジメトキシビフェニルが挙げられる。

【 0 1 0 9 】

式 (MM) の化合物は既知の化合物であり、又は、文献で知られた方法により調製される。たとえば、G が C₁ - C₆ アルキルであり、Z が臭素原子である式 (MM) の化合物は、G が C₁ - C₆ アルキルである式 (NN) の化合物を、N - プロモスクシンイミドなどの適切な臭素化剤と、1,2-ジクロロエタンなどの適切な溶剤中で、R. Shepherd 及び A. White (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1987), 10, 2153) に記載されるように反応させることで調製されうる。

【0110】

【化30】

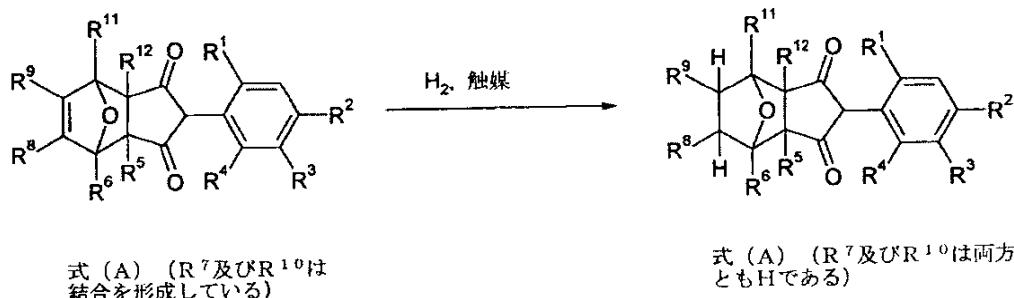


【0111】

R⁷ 及び R¹⁰ が結合を形成している式 (A) の化合物はアルケンであり、それ自体は既知の手順にしたがってアルケンの典型的なさらなる反応を経て式 (A) のさらなる化合物を提供する。このような反応の例としては、限定するわけではないが、アルケンのハロゲン化、エポキシ化、シクロプロパン化、ジヒドロキシリ化、ヒドロアリール化、ヒドロビニル化及び水和が挙げられる。次いで、これらの化合物は、たとえば、J. March, Advanced Organic Chemistry, third edition, John Wiley and Sons に記載される方法によつて式 (A) のさらなる化合物に転化されうる。たとえば、R⁷ 及び R¹⁰ が両方とも水素である式 (A) の化合物は、R⁷ 及び R¹⁰ が結合を形成している式 (A) の化合物を還元することで調製されうる。好ましくは、還元は白金、パラジウム又はニッケル触媒などの適切な触媒の存在下で、酢酸エチル、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン又は酢酸などの適切な溶剤中で水素化を行うことでなされる。

【0112】

【化31】



【0113】

R⁸ 及び R⁹ が臭素又はヨウ素である式 (A) の化合物はビニルハロゲン化物であり、

10

20

30

40

50

そしてその化合物はビニルハロゲン化物の既知の反応、たとえば、スズキ - ミヤウラ、ソノガシラ、スティレ及び関連反応を経験する。R⁷ 及び R¹⁰ が結合を形成しており、R⁸ 又は R⁹ が C₁ ~ C₆ アルコキシである式 (A) の化合物はエノールエーテルであり、これらは標準的な手順を用いて対応するケトンへと加水分解されうる。次に、そのケトンは既知の条件下で、たとえば、ケタール化、オキシム化、還元などによってさらに転化され、式 (A) のさらなる化合物を提供することができる。

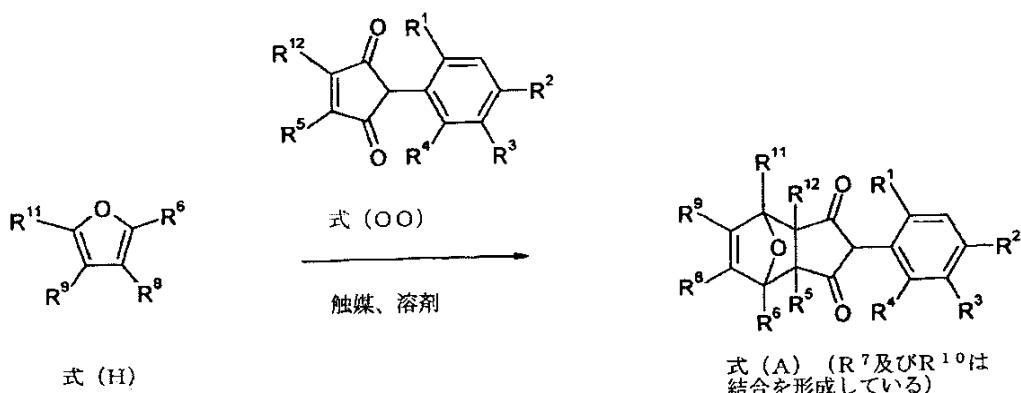
【0114】

さらなるアプローチにおいて、R⁷ 及び R¹⁰ が結合を形成している式 (A) の化合物は、式 (O O) の化合物を、式 (H) の化合物と、場合により適切な溶剤及び適切な触媒の存在下に反応させることで調製されうる。

10

【0115】

【化32】



20

【0116】

好ましくは、触媒はルイス酸触媒、たとえば、塩化アルミニウム、塩化ビスマス (II)、ビスマス (III) トリフルオロメタンスルホネート、三フッ化ホウ素、塩化セリウム (III)、銅 (I) トリフルオロメタンスルホネート、ジエチルアルミニウムクロリド、塩化ハフニウム (IV)、塩化鉄 (III)、過塩素酸リチウム、リチウムトリフルオロメタンスルホネート、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、スカンジウム (II) トリフルオロメタンスルホネート、塩化スズ (IV)、塩化チタン (IV)、チタン (IV) イソプロポキシド、トリメチルアルミニウム、N - トリメチルシリル - ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、イッテルビウム (II) トリフルオロメタンスルホネート、ヨウ化亜鉛及び塩化ジルコニウム (IV) である。ヨウ化マグネシウムは特に好ましい。適切な溶剤としては、ジクロロメタン及びクロロホルムが挙げられ、ジクロロメタンが特に好ましい。

30

【0117】

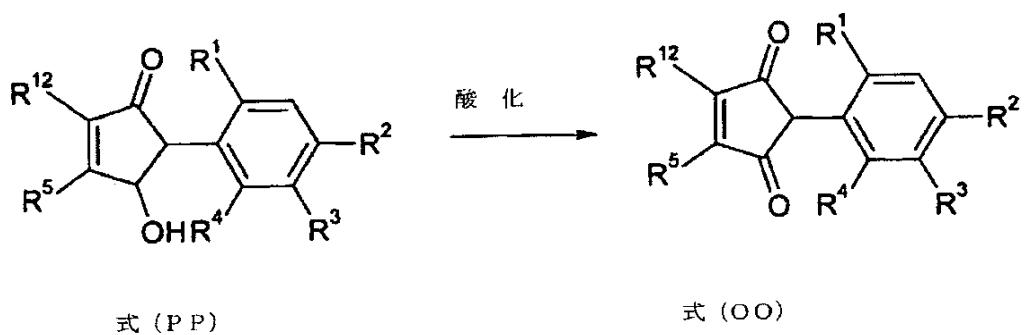
式 (O O) の化合物は、式 (P P) の化合物を、適切な溶剤、たとえば、トルエン、アセトン、クロロホルム、ジクロロメタン又は 1, 4 - ジオキサン中で酸化させることで調製されうる。様々な酸化剤はこの転化を行うために適切であり、無機酸化物、たとえば、クロムトリオキシド、ピリジニウムジクロメート、二酸化マンガン及びアルミニウムアルコキシド、たとえば、アルミニウムイソプロポキシド、ならびに、有機酸化剤、たとえば、2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノ - p - ベンゾキノン及び超原子価ヨウ素酸化剤、たとえば、1, 1, 1 - トリス (アセトキシ) - 1, 1 - ジヒドロ - 1, 2 - ベンゾヨードキソール - 3 (1H) - オン (デス・マーチン・ペルヨージナン) が挙げられる。この酸化を行うのに適切な手順は、たとえば、K. Saito 及び H. Yamchika, US4371711, 及び G. Piancatelli ら, Tetrahedron (1978), 34 (18), 2775 に記載されている。

40

【0118】

50

【化33】



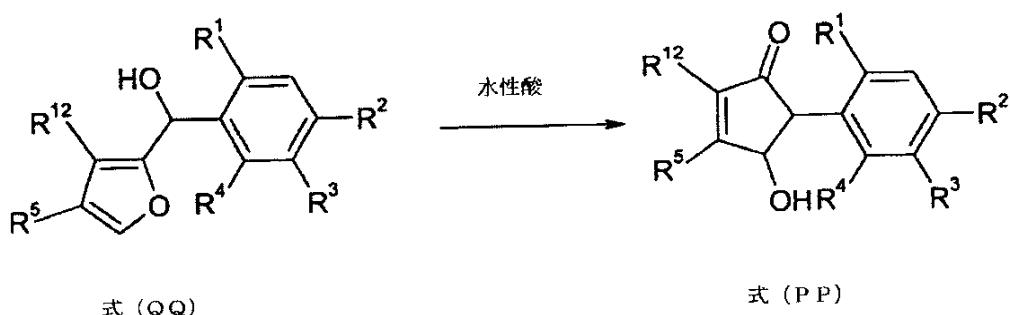
【0119】

式 (OO) の化合物は新規であり、式 (I) の化合物の合成のための中間体として特に設計された。

式 (PP) の化合物は水の存在下に、場合により適切な共溶剤の存在下に、適切な酸触媒で処理することで式 (QQ) の化合物から調製されうる。

【0120】

【化34】



【0121】

たとえば、式 (QQ) の化合物は、ギ酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、リン酸、ポリリン酸及びピロリン酸などの酸の水溶液の存在下に、場合により、アセトン、ブタノン、ジオキサン又はテトラヒドロフランなどの共溶剤の存在下に、たとえば、K. Saito及びH. Yamchikaの米国特許第4,371,711号に記載されるのと同様の方法によって、式 (PP) の化合物に転化されうる。好ましくは、酸はポリリン酸又はリン酸である。又は、式 (PP) の化合物は、塩化亜鉛などのルイス酸触媒の存在下に、水などの適切な溶剤中で、場合によってアセトン、ブタノン、ジオキサン又はテトラヒドロフランなどの適切な共溶剤の存在下に、G. Piancatelliら, Tetrahedron, (1978), 34 (18), 2775に記載されるのと同様の手順によって、転位によって式 (QQ) の化合物から調製されうる。

【0122】

式 (QQ) の化合物は既知の条件によって式 (RR) の化合物の還元によって調製されうる(たとえば、R. Silvestriら, J. Med. Chem., (2005), 48, 4378を参照されたい)。

。

【0123】

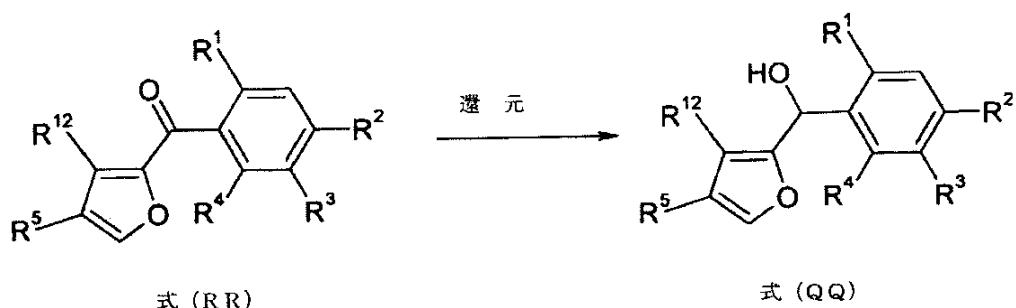
10

20

30

40

【化35】

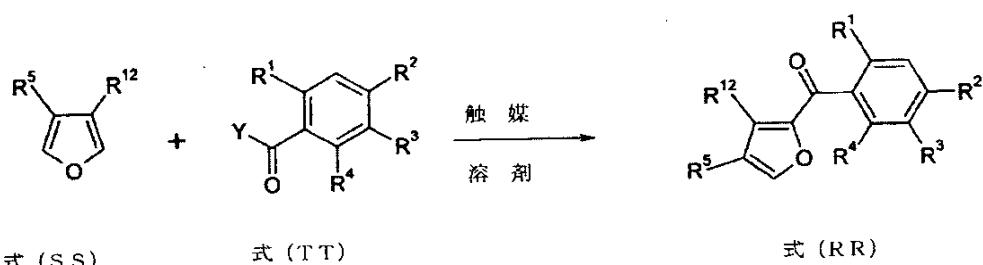


【0124】

式 (RR) の化合物は、場合により、適切な触媒（たとえば、ルイス酸触媒、たとえば、塩化アルミニウム、アルミニウムドデカタングストホスフェート、ビスマス (III) トリフルオロメタンスルホネート、インジウム (III) トリフルオロメタンスルホネート又はスカンジウム (III) トリフルオロメタンスルホネート）の存在下に、場合により、適切な溶剤（たとえば、ジクロロメタン、クロロホルム、アセトニトリル、ニトロメタン及びヘキサン）中で、既知条件下に、式 (SS) のフランを、適切なカルボン酸もしくは式 (TT) (Y は OH 又は塩素) の酸塩化物又は同様の試薬（たとえば、カルボン酸無水物又は適切なチオエステル）でアシル化することで調製されうる（たとえば、H. Firouzabadi, N. Iranpoor 及び F. Nowrouzi, *Tetrahedron*, (2004), 60, 10843, R. Silvestriら, *J. Med. Chem.*, (2005), 48 (13), 4378 及びその中の引用文献を参照されたい）。

【0125】

【化36】

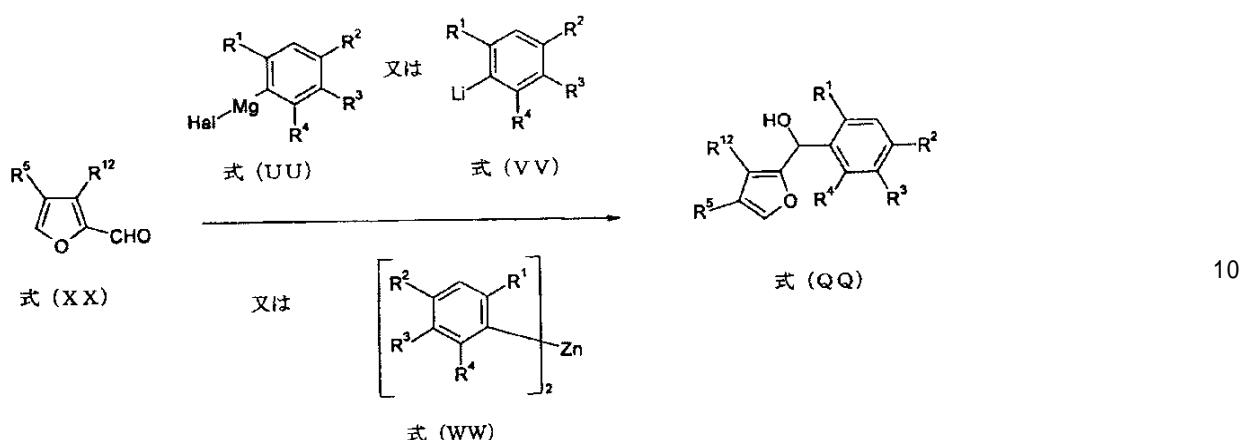


【0126】

又は、式 (QQ) の化合物は適切な有機金属試薬、たとえば、Hg 1 が塩素、臭素又はヨウ素などのハリドである式 (UU) のアリールマグネシウムハリド、又は、式 (VV) のアリールリチウム試薬又は式 (WW) のジアリール亜鉛試薬を、適切な溶剤、たとえば、ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン中の式 (XX) のフラン 2 - カルボキシアルデヒドに既知の手順で添加することにより調製されうる（たとえば、G. Pandaら, *Tetrahedron Lett.*, (2005), 46, 3097を参照されたい）。

【0127】

【化37】

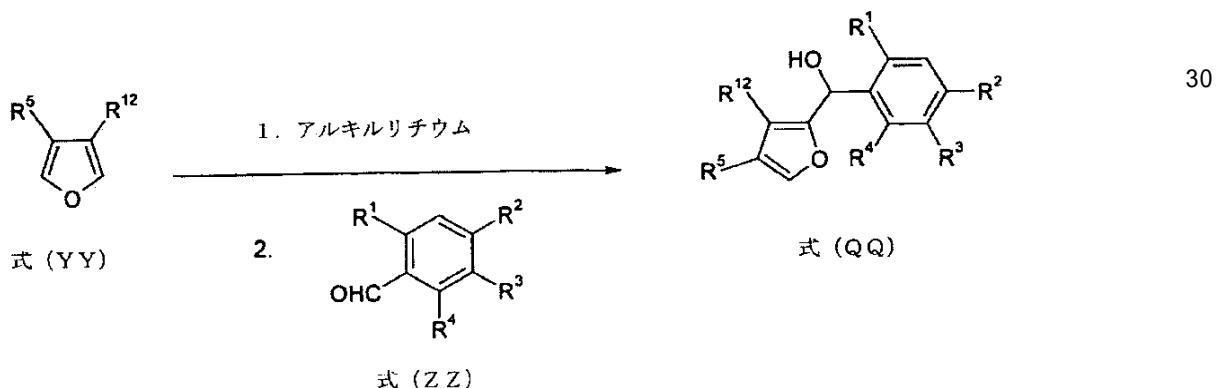


【0128】

式 (QQ) のさらなる化合物は、任意にテトラメチルエチレンジアミンなどの添加剤の存在下に、ジエチルエーテル又はテトラヒドロフランなどの適切な溶剤中で、n-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム試薬との反応、次いで、式 (ZZ) のベンズアルデヒドとの反応により、式 (YY) の化合物から調製できる（たとえば、I. Gupta 及び M. Ravik anth, J. Org. Chem., (2004), 69, 6796; A. Echavarrenら, J. Am. Chem. Soc., (2003), 125 (19), 5757 及び T. Chandrashekharら, J. Org. Chem., (2002), 67, 6309 に記載されるとおり）。

【0129】

【化38】



【0130】

式 (YY) 及び式 (ZZ) の化合物は知られており、又は、既知の化合物から既知の方法によって調製されうる。式 (ZZ) の化合物は既知の方法により式 (V) の化合物から調製されうる。たとえば、式 (V) の化合物は適切な溶剤、好ましくはジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン中で、アルキルリチウムもしくはアルキルマグネシウムハリド、又は、リチウムもしくはマグネシウムで -80 ~ 30 の温度で処理されることができ、得られたアリールマグネシウム又はアリールリチウム種は既知の方法に従って、適切なホルミル化試薬、たとえば、N, N -ジメチルホルムアミド、N -ホルミルモルホリン、N -ホルミルピペリジン、又は、トリアルキルオルトホルメート、たとえば、トリエチルオルトホルメートと反応されうる（たとえば、J. Einhorn 及び J. Luche, Tetrahedron Lett., 1970, 1055 に記載される）。

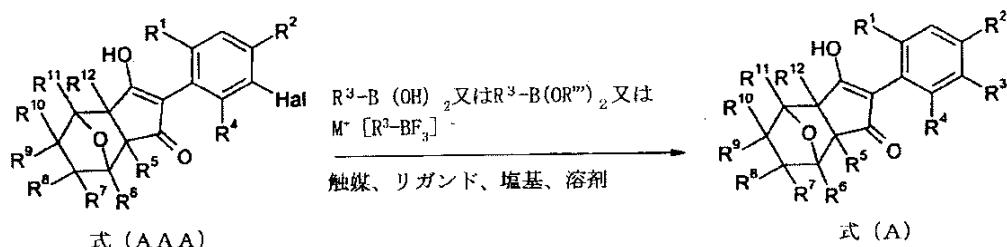
tt., (1986); 27 (16) 1793; G. Olah, L. Ohannesian及びM. Arvanaghi, J. Org. Chem., (1984), 49 (20), 3856; D. Nelson及びE. Uschak, J. Org. Chem., (1977), 42 (20), 3308; C. Dornfeld及びG. Colman, Org. Synth. Coll. Vol. 3, (1955), 701; L. Smit h及びM. Bayliss, J. Org. Chem., (1941), 6, 437を参照されたい)。又は、式 (ZZ) の化合物は、既知の方法に従って、適切な触媒 (特にパラジウム触媒、たとえば、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0)、ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) ジブロミド、ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) ジクロリド、ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) ジクロリド及びパラジウム (II) アセテート) の存在下に、一酸化炭素及び適切な水素供与体 (たとえば、ポリ (メチルヒドロ - シロキサン)、水素、ギ酸又はギ酸ナトリウム) と式 (V) の化合物を反応させることで調製されうる (たとえば、M-Z. Cai, H. Zhao, J. Zhou及びC-S. Song., Synth. Commun., (2002), 32 (6), 923; T. Okano, N. Harada及びJ. Kiji, Bull. Chem. Soc. Jpn., (1994), 67 (8), 2329; I. Pri-Bar and O. Buchman, J. Org. Chem., (1984), 49 (21), 4009; A. Schoenberg及びR. Heck., J. Am. Chem. Soc., (1974), 96 (25), 7761を参照されたい)。

【0131】

さらなるアプローチにおいて、式 (A) の化合物は H a 1 が塩素、臭素もしくはヨウ素又は擬ハロゲン化物、たとえば、トリフルオロメタンスルホニル部分である式 (AAA) のアリールハリドを、適切なカップリングパートナー、たとえば、アリールもしくはヘテロアリールボロン酸 $R^3 - B(OH)_2$ 、又は、その適切なエステル $R^3 - B(OR')_2$ 、又は、金属 (特にカリウム) アリールもしくはヘテロアリールトリフルオロホウ酸塩 $M^+ [R^3 - B(F)_3]^-$ と、適切なパラジウム触媒、適切なリガンド及び適切な塩基、適切な溶剤の存在下に、スズキ - ミヤウラ条件下にクロスカップリングさせることで調製されうる。

【0132】

【化39】



【0133】

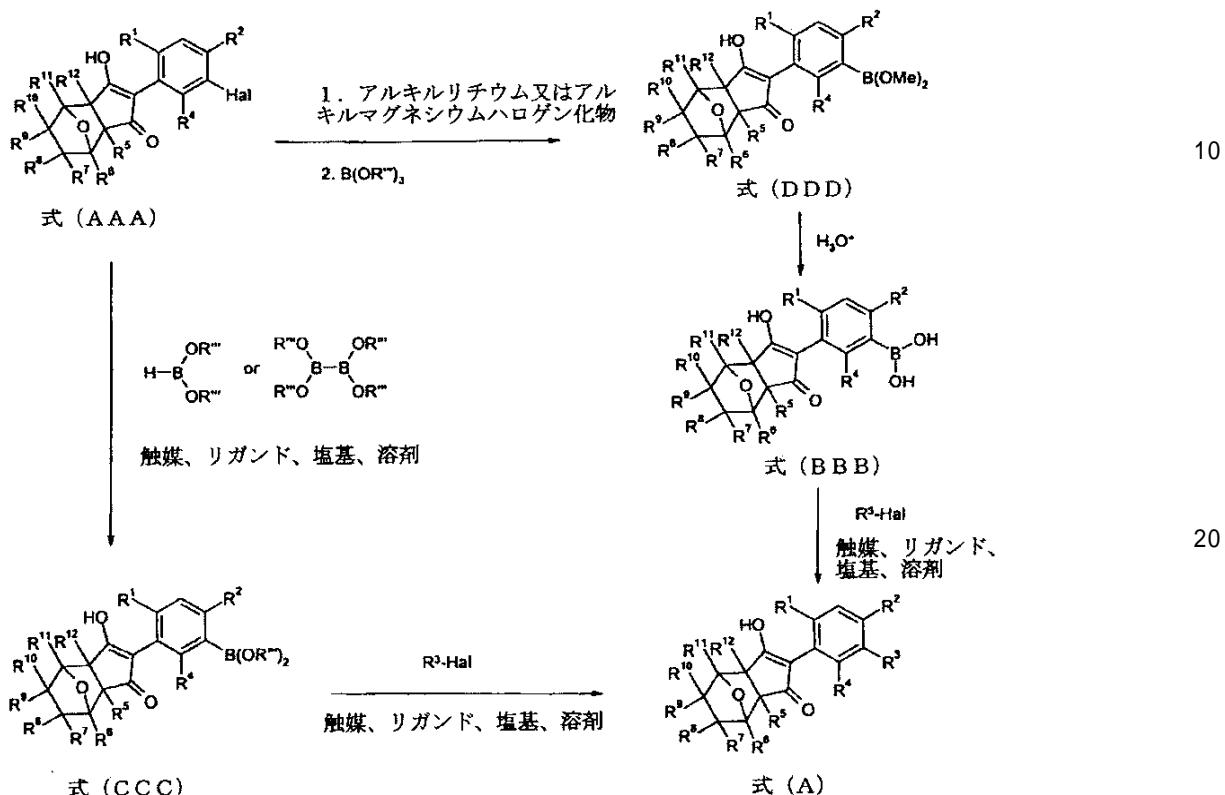
又は、式 (AAA) の化合物は、最初にそれを式 (BBB) のアリールボロン酸、又は、その適切な塩、又は式 (CCC) のボロン酸エステルに転化させ、次いで、スズキ - ミヤウラ条件下に、アリールもしくはヘテロアリールハリド $R^3 - H a 1$ (式中、H a 1 は塩素、臭素もしくはヨウ素又は擬ハロゲン化物、たとえば、トリフルオロメタンスルホニル部分である) とクロスカップリングさせることで式 A) の化合物に転化されうる。式 (AAA) の化合物から式 (BBB) への転化は、テトラヒドロフラン又はジエチルエーテルなどの溶剤中で少なくとも 2 当量の適切なメタル化剤、たとえば、アルキルリチウム又はアルキルマグネシウムハリドで処理し、又は、少なくとも 1 当量の適切な塩基 (たとえば、水素化ナトリウム) で処理し、次いで、得られたアニオンを少なくとも 1 当量の適切なメタル化剤で、テトラヒドロフラン又はジエチルエーテルなどの適切な溶剤中で処理し、そして得られた有機金属種をトリメチルボレートと反応させて、式 (DDD) のアリールボロネートを提供することで行うことができる。式 (DDD) のアリールボロネートは酸性条件下で加水分解されて、式 (A) の化合物を提供するためのスズキ - ミヤウ

40
50

ラ条件下でのカップリングのための式 (B B B) のアリールボロン酸を提供することができる。

【0134】

【化40】

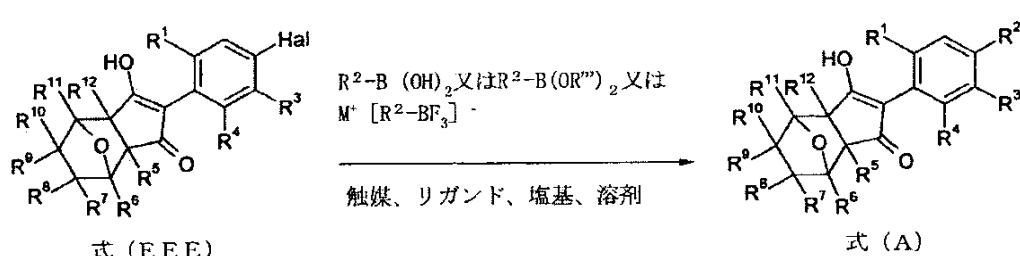


【0135】

同様に、さらなる式 (A) の化合物は、Hal が塩素、臭素もしくはヨウ素又は擬ハロゲン化物、たとえば、トリフルオロメタンスルホニル部分である式 (EEE) のアリールハリドを、適切なカップリングパートナー、たとえば、アリールもしくはヘテロアリールボロン酸 $R^2 - B(OH)_2$ 、又は、その適切なエステル $R^2 - B(OR'')_2$ 、又は、金属 (特にカリウム) アリールもしくはヘテロアリールトリフルオロホウ酸塩 $M^+ [R^2 - BF_3]^-$ と、適切なパラジウム触媒、適切なリガンド及び適切な塩基、適切な溶剤の存在下に、スズキ - ミヤウラ条件下にクロスカップリングさせることで調製されうる。

【0136】

【化41】



【0137】

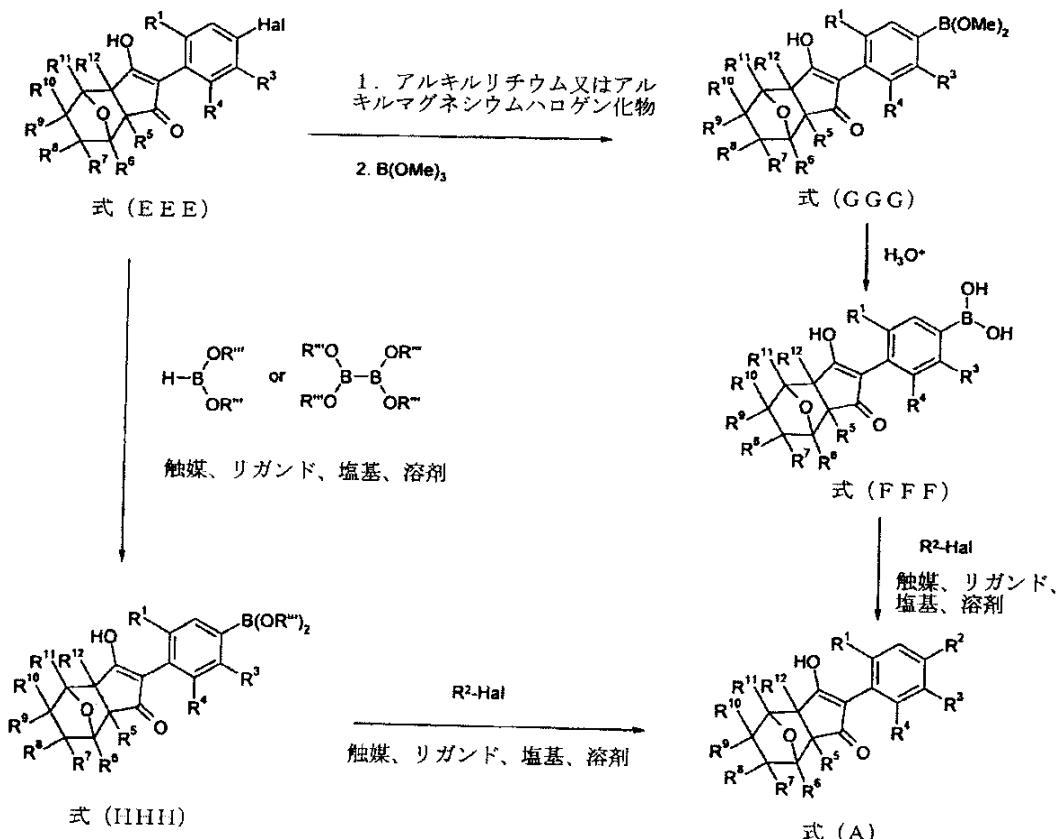
又は、式 (B B B) の化合物又は式 (DDD) の化合物からの式 (A) の化合物の合成

50

について上記したのと同様の方法を用いて、式 (A) の化合物は式 (EEE) の化合物から式 (FFF) の化合物又は式 (HHH) の化合物を経て調製されうる。

【0138】

【化42】



【0139】

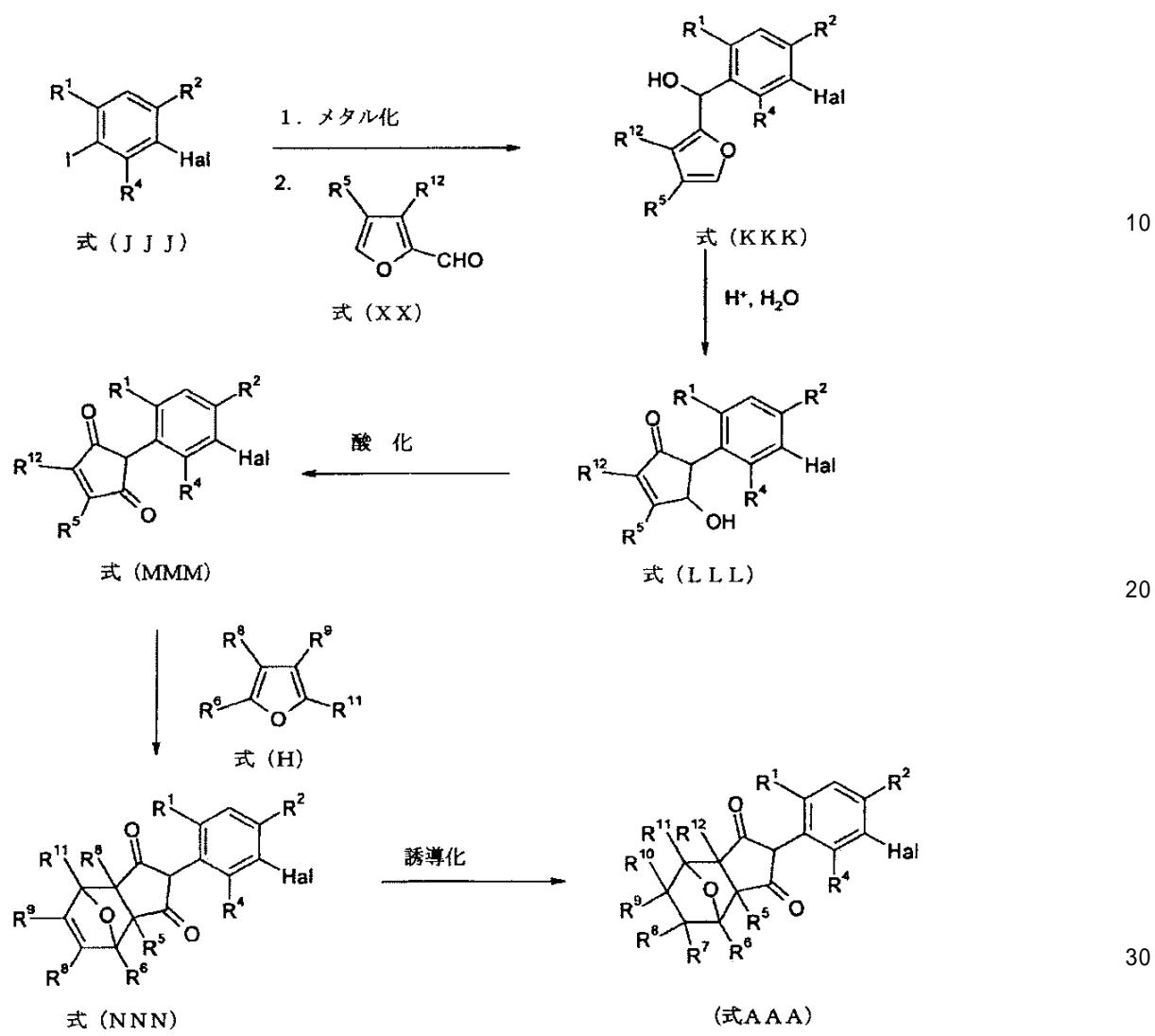
式 (AAA) の化合物及び式 (EEE) の化合物は、適切な出発材料を用いて、式 (A) の化合物を調製するために上記したのと同様の手順を用いて調製されうる。たとえば、式 (AAA) の化合物は上記したのと類似の手順を用いて式 (JJJ) の化合物から調製することができる。

10

20

30

【化43】



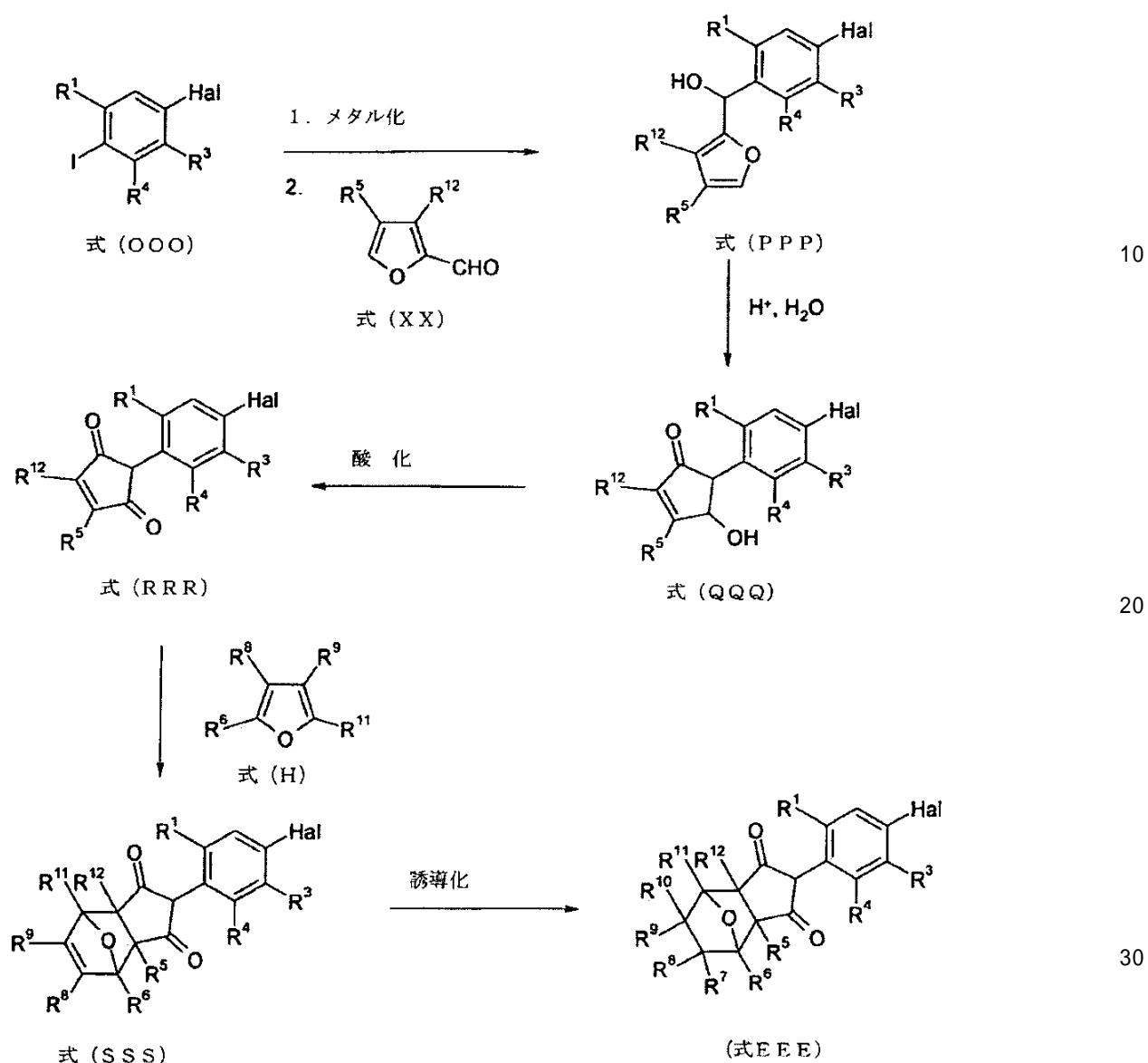
【0140】

同様の方法において、式 (E E E) の化合物は式 (O O O) の化合物から調製されうる。

。

【0141】

【化44】



【0142】

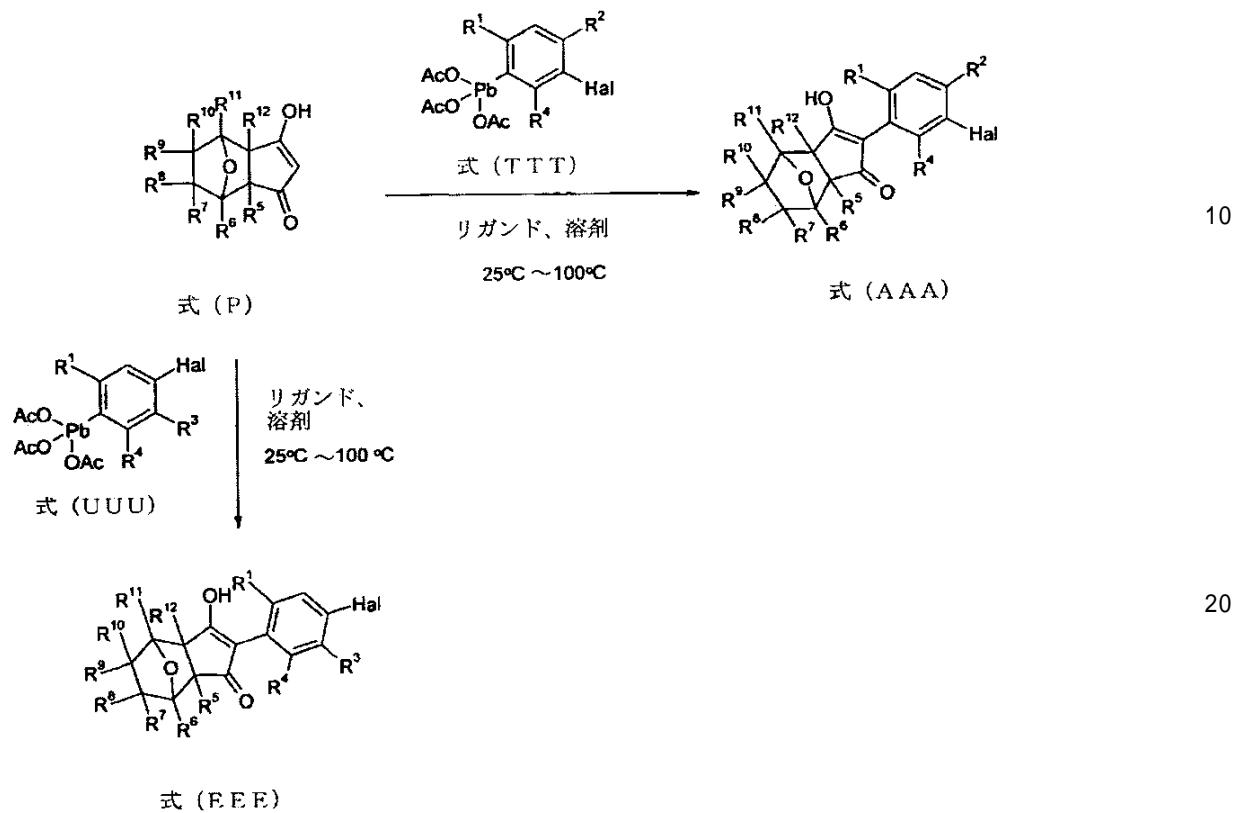
式 (J J J) 及び式 (O O O) の化合物は既知の化合物であり (たとえば、K. Okanoら, J. Am Chem. Soc, (2006), 128 (48), 15368; M. Gubler ら, WO 2007/137962; E. Prestley ら, WO 2007/076431; M. Lautens ら, J. Org. Chem., (2001), 66, 8127を参照されたい)、又は、既知の方法によって既知の化合物から調製されうる。

【0143】

式 (A A A) 及び式 (E E E) のさらなる化合物は、たとえば、式 (P) の化合物及び式 (F F) 化合物からの式 (A) の化合物の調製について記載されるように、適切な条件下で適切なアリール鉛トリカルボキシレートと式 (P) の化合物を反応させることで調製されうる。

【0144】

【化 4 5】

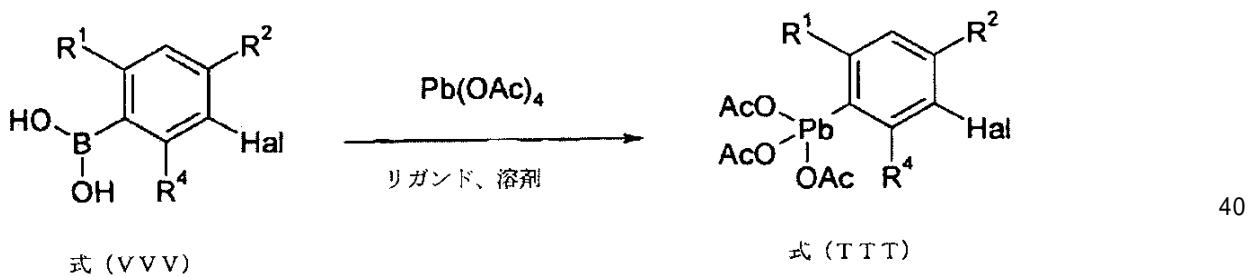


【 0 1 4 5 】

式 (TTT) の化合物は、式 (O) の化合物から式 (FF) の化合物を調製するために使用されるのと同様の条件下に、式 (VVV) のアリールボロン酸から調製されうる。

【 0 1 4 6 】

【化 4 6】



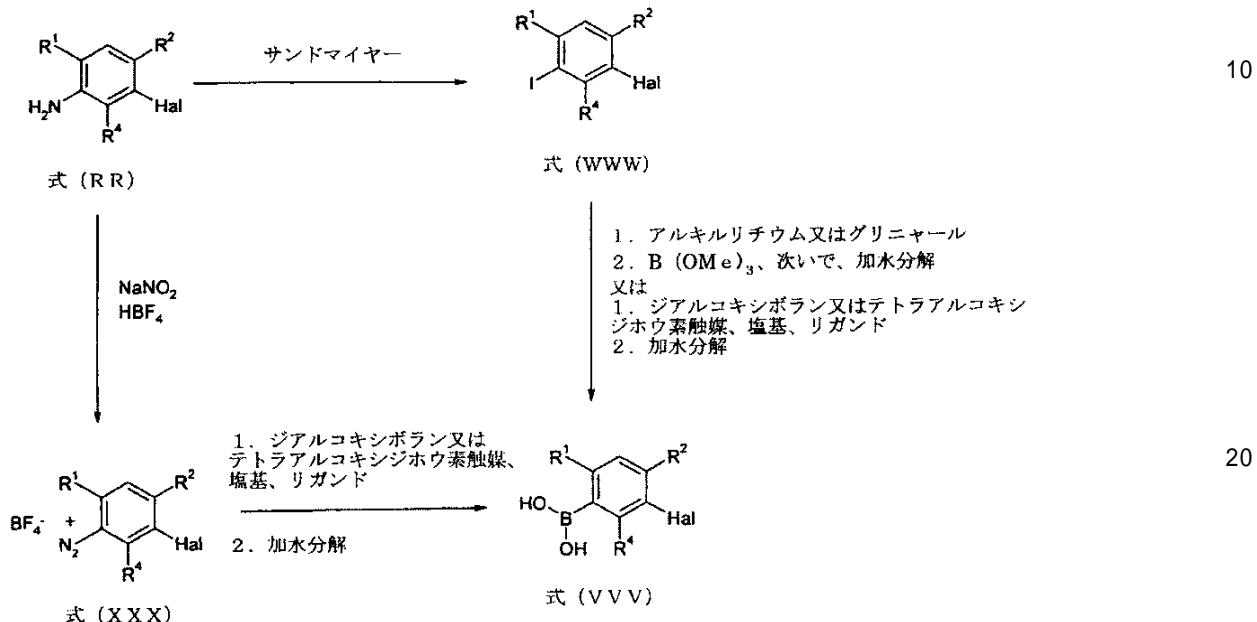
【 0 1 4 7 】

式 (VVV) の化合物は、既知の方法により式 (WWW) のアリールヨウ化物から調製されうる。アリールヨウ化物のホウ素化は様々な既知の条件下に行うことができ（たとえば、W. Zhu 及び D. Ma, *Org. Lett.*, (2006), 6 (2), 261 ; M. Murata ら, *Synthesis*, (2007), No. 3, 351 ; K-T Wong ら, *J. Org. Chem.*, (2002) 67, 1041 を参照されたい）、得られたアリールボレートからアリールボロン酸への加水分解も既知の方法である（たとえば、S. Coutts ら, *Tetrahedron Lett.*, (1994), 35 (29), 5109; C. Hutton ら, *Tetrahedron Lett.*, (1994), 35 (29), 5113 を参照されたい）。

edron Lett., (2004), 45, 6657を参照されたい)。式 (WWW) のアリールヨウ化物は、サンドマイヤー又は関連条件下に式 (RRR) のアニリンから調製されうる(たとえば、P. Knochelら, Synthesis, (2007), No. 1, 81及びその中の引用文献を参照されたい)。

【0148】

【化47】



【0149】

又は、式 (VVV) の化合物は、ジアゾ化して式 (XXX) のアリールジアゾニウム塩を提供し、次いで、D. Willis及びR. Strongin (Tetrahedron Lett., (2000), 41, 8683)によって記載された手順に従って、得られたジアゾニウム塩をホウ素化し、そして得られたボロン酸エステルを上述のとおりに式 (VVV) のボロン酸へと加水分解することで式 (RRR) のアニリンから調製されうる。

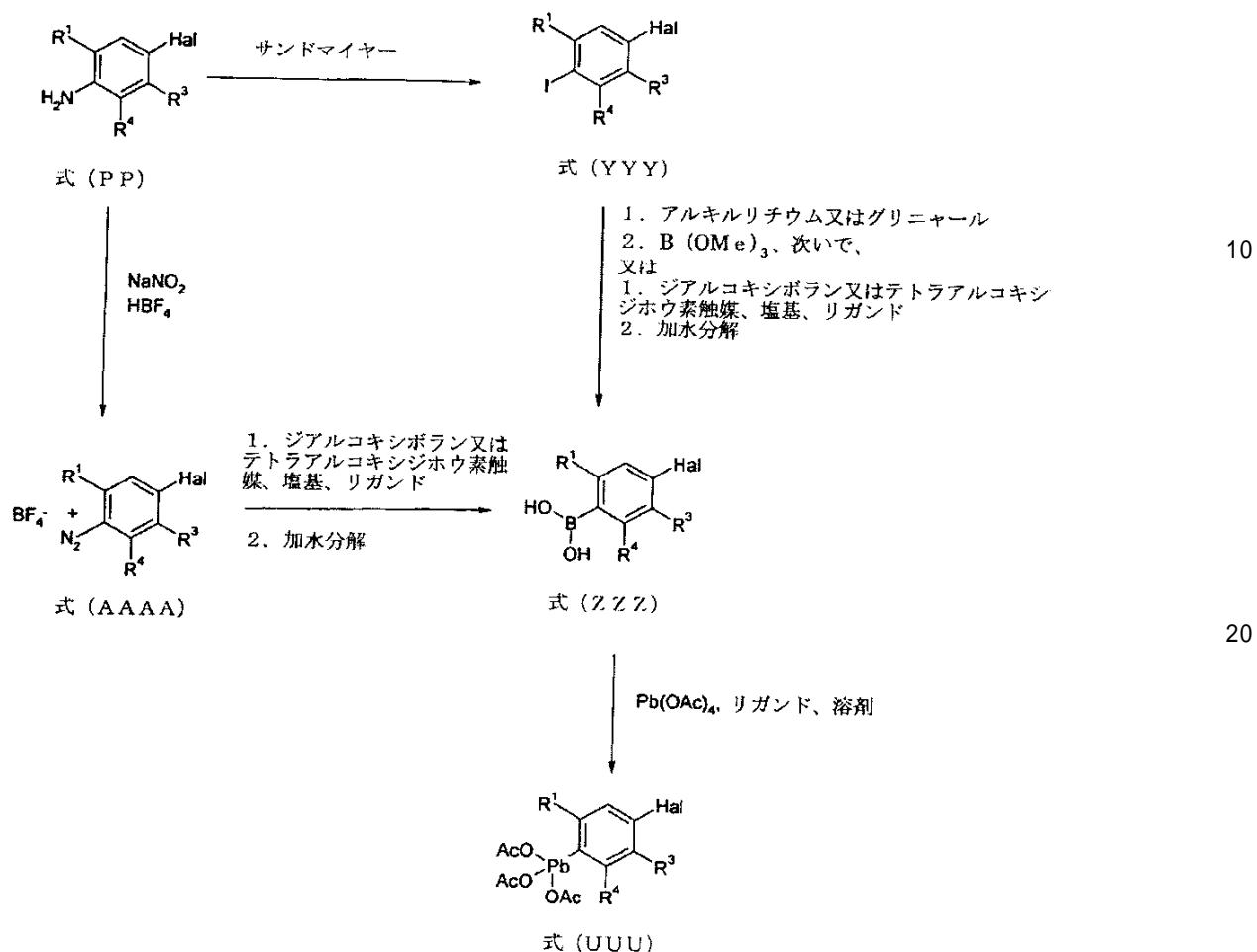
【0150】

同様の手順を用いて、式 (PP) のアニリンから式 (UUU) の化合物を調製することができる。

【0151】

30

【化48】



【0152】

式 (PPP) 及び式 (RRR) のアニリンは既知の化合物であり、又は、既知の方法により既知の化合物から調製されうる。

【0153】

本発明に係る式 I の化合物は合成において得られたままの未変性の形態で除草剤として使用することができるが、一般には、製剤補助剤、たとえば、キャリア、溶剤及び界面活性物質を用いた種々のやり方で除草剤組成物中に配合される。その製剤は種々の物理形態であってよく、たとえば、散布用粉末、ゲル、湿潤可能な粉末、水分散性粒剤、水分散性タブレット、発泡性圧縮タブレット、乳化可能な濃厚物、ミクロエマルジョン化可能な濃厚物、水中油型エマルジョン、油性流動物、水性分散体、油性分散体、サスペンション、カプセルサスペンション、乳化可能な粒剤、可溶性液体、水溶性濃厚物（キャリアとして水又は水混和性有機溶剤を用いる）、含浸ポリマーフィルム又は、たとえば、the Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5th Edition, 1999から知られているような既知の他の形態であってよい。このような製剤は直接的に使用されても、又は、使用前に希釈されてもよい。希釈された製剤は、たとえば、水、液体肥料、微量栄養素、生物有機体、油又は溶剤とともに調製されうる。

【0154】

製剤は、たとえば、活性成分を製剤補助剤と混合し、微細分割された固形分、粒剤、溶液、分散体又はエマルジョンの形態の組成物を得ることで調製されうる。活性成分は、また、他の補助剤、たとえば、微細分割された固形分、鉱油、植物油、変性植物油、有機溶

40

50

10

20

剤、水、界面活性物質又はその組み合わせと配合されてもよい。活性成分は、ポリマーからなる非常に微細なマイクロカプセル中に閉じ込められてもよい。マイクロカプセルは多孔性キャリア中に活性成分を含む。これにより、活性成分を制御された量で周囲に放出させることができる（たとえば、徐放）。マイクロカプセルは、通常、0.1～500ミクロンの直径を有する。マイクロカプセルはカプセル質量のおよそ25～95質量%の量で活性成分を含む。活性成分は、一体の固体の形態、固体もしくは液体分散体中の微細な粒子の形態、又は、適切な溶液の形態で存在することができる。カプセル封入膜は、たとえば、天然及び合成ガム、セルロース、ステレン-ブタジエンコポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリウレタン又は化学変性ポリマー及びデンプンキサンタン又は他のポリマーであってこの関係の当業者に知られたものを含む。又は、活性成分がベース物質の固体マトリックス中の微細分割された粒子として存在する、非常に微細なマイクロカプセルを形成させることができるが、その場合、マイクロカプセルは封入されない。

【0155】

本発明に係る組成物を調製するのに適する製剤補助剤は、それ自体は知られている。液体キャリアとしては、水、トルエン、キシレン、石油エーテル、植物油、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酸無水物、アセトニトリル、アセトフェノン、酢酸アミル、2-ブタノン、ブチレンカーボネート、クロロベンゼン、シクロヘキサン、シクロヘキサノール、酢酸のアルキルエステル、ジアセトンアルコール、1,2-ジクロロブロパン、ジエタノールアミン、p-ジエチルベンゼン、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールアビエート、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1,4-ジオキサン、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールジベンゾエート、ジプロキシトル、アルキルピロリドン、酢酸エチル、2-エチルヘキサノール、エチレンカーボネート、1,1,1-トリクロロエタン、2-ヘブタノン、-ピネン、d-リモネン、乳酸エチル、エチレングリコール、エチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、-ブチロラクトン、グリセロール、グリセロールアセテート、グリセロールジアセテート、グリセロールトリアセテート、ヘキサデカン、ヘキシレングリコール、イソアミルアセテート、イソボルニルアセテート、イソオクタン、イソホロン、イソブロピルベンゼン、イソブロピルミリステート、乳酸、ラウリルアミン、メシチルオキシド、メトキシプロパノール、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルラウレート、メチルオクタノエート、メチルオレエート、塩化メチレン、m-キシレン、n-ヘキサン、n-オクチルアミン、オクタデカン酸、オクチルアミンアセテート、オレイン酸、オレイルアミン、o-キシレン、フェノール、ポリエチレングリコール(PEG400)、プロピオン酸、乳酸プロピル、プロピレンカーボネート、プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、p-キシレン、トルエン、トリエチルホスフェート、トリエチレングリコール、キシレンスルホン酸、パラフィン、鉱油、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ブチル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、及び高分子量アルコール、たとえば、アミルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ヘキサノール、オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、N-メチル-2-ピロリドンなどを使用することができる。濃厚物の希釈のためのキャリアの選択として水は一般的である。適切な固体キャリアは、たとえば、タルク、二酸化チタン、バイロフィライトクレー、シリカ、アタパルジャイトクレー、珪藻土、石灰石、炭酸カルシウム、ベントナイト、カルシウムモンモリナイト、綿実殻、ホイートミール、大豆粉、軽石、木粉、粉碎クルミ殻、リグニン及び類似材料であり、たとえば、CFR 180.1001. (c) & (d)に記載されている。

【0156】

多数の界面活性物質は固体製剤及び液体製剤の両方で有利に使用されることができ、特

10

20

30

40

50

に、使用前にキャリアにより希釈されうる製剤に有利に使用されうる。界面活性物質はアニオンであっても、カチオンであっても、非イオン性であっても、又は、ポリマー性であってもよく、乳化剤、潤滑剤又は懸濁剤として使用でき、あるいは、他の目的で使用できる。典型的な界面活性物質としては、たとえば、ジエタノールアンモニウムラウリルスルフェートなどのアルキルスルフェートの塩、カルシウムデシルベンゼンスルホネートなどのアルキルアリールスルホネートの塩、ノニルフェノールエトキシレートなどのアルキルフェノールアルキレンオキシド付加物、トリデシルアルコールエトキシレートなどのアルコール-アルキレンオキシド付加物、ステアリン酸ナトリウムなどの石けん、ナトリウムジブチルナフタレンスルホネートなどのアルキルナフタレンスルホネートの塩、ナトリウムジ(2-エチルヘキシル)スルホスクシネートなどのスルホスクシネート塩のジアルキルエステル、ソルビトールオレエートなどのソルビトールエステル、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリドなどの第四級アミン、ポリエチレングリコールステアレートなどの脂肪酸ポリエチレングリコールエステル、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックコポリマー、モノ-及びジアルキルホスフェートエステルの塩が挙げられ、さらに、たとえば、"McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981に記載された物質も挙げられる。10

【0157】

農薬製剤中に通常に使用されうるさらなる補助剤としては、結晶化抑制剤、粘度調節物質、懸濁剤、染料、酸化防止剤、気泡形成剤、光吸収剤、混合助剤、消泡剤、錯化剤、中性化又はpH調節物質及び緩衝剤、腐食防止剤、香料、潤滑剤、吸収性向上剤、微量栄養素、可塑剤、流動促進剤、潤滑剤、分散剤、増粘剤、凍結防止剤、殺微生物剤、ならびに、液体及び固体肥料が挙げられる。20

製剤は、また、追加の活性物質、たとえば、さらなる除草剤、除草剤セーフナー、植物成長抑制剤、殺菌剤、又は殺虫剤を含んでよい。

【0158】

本発明に係る組成物はさらに添加剤を含むことができ、そのような添加剤は植物もしくは動物由来の油、鉱油、このような油のアルキルエステル、又は、このような油及び油の誘導体の混合物を含む。本発明に係る組成物中の油添加剤の使用量はスプレー混合物を基準として、一般に0.01~10%である。たとえば、スプレー混合物を調製した後に、所望の濃度でスプレータンクに油添加剤を添加することができる。好ましい油添加剤は鉱油又は植物由来の油を含み、たとえば、ナタネ油、オリーブ油又はヒマワリ油、乳化植物油、たとえば、AMIGO(登録商標)(Rhone-Poulenc Canada Inc.)、植物由来の油のアルキルエステル、たとえば、メチル誘導体、あるいは、動物由来の油、たとえば、魚油又は牛脂を含む。好ましい添加剤は、たとえば、活性成分に対して、本質的に80質量%の魚油アルキルエステル及び15質量%のメチル化ナタネ油を含み、さらに、5質量%の慣用の乳化剤及びpH調節剤を含む。特に好ましい油添加剤はC₈~C₂₂脂肪酸アルキルエステル、特に、C₁₂~C₁₈脂肪酸のメチル誘導体を含み、たとえば、ラウリン酸、パルミチン酸及びオレイン酸のメチルエステルが重要である。これらのエステルは、メチルラウレート(CAS-111-82-0)、メチルパルミテート(CAS-112-39-0)及びメチルオレエート(CAS-112-62-9)として知られている。好ましい脂肪酸メチルエステル誘導体はEmery(登録商標)2230及び2231(Cognis, GmbH)である。これら及び他の油誘導体もthe Compendium of Herbicide Adjuvants, 5th Edition, Southern Illinois University, 2000から知られている。30

【0159】

油添加剤の有用性及び作用は、該油添加剤を、界面活性物質、たとえば、ノニオン、アニオン又はカチオン界面活性剤と組み合わせることでさらに改良されうる。適切なアニオン、ノニオン及びカチオン界面活性剤の例はWO 97/34485の第7及び8頁にリストされている。好ましい界面活性物質はドデシルベンゼンスルホネートタイプのアニオン界面活性剤であり、特にそのカルシウム塩であり、また、脂肪族アルコールエトキシレートタイプ40

のノニオン界面活性剤である。特に好ましいのは5～40のエトキシル化度を有するエトキシル化C_{1.2}～C_{2.2}脂肪族アルコールである。市販の界面活性剤の例はGenapolタイプ(Clariant AG)である。シリコーン界面活性剤も好ましく、特に、Silwet L-77(登録商標)として市販されているポリアルキルオキシド変性ヘプタメチルトリシロキサンが好ましく、また、ペルフルオロ化界面活性剤も好ましい。添加剤の総量に対する界面活性物質の濃度は、一般に1～30質量%である。油もしくは鉛油又はその誘導体と界面活性剤との混合物からなる油添加剤の例はEdenor ME SU(登録商標)、Turbocharge(登録商標)(Syngenta AG, CH)及びActipron(登録商標)(BP Oil UK Limited, GB)である。

【0160】

前記の界面活性物質は製剤中に単独で、すなわち、油添加剤を伴わずに使用されてもよい。

さらに、油添加剤/界面活性剤混合物への有機溶剤の添加は作用のさらなる向上に寄与することがある。適切な溶剤は、たとえば、Solvesso(登録商標)(ESSO)及びAromatic Solvent(登録商標)(Exxon Corporation)である。このような溶剤の濃度は合計質量の10～80質量%であることができる。溶剤との混合物であることができる、このような油添加剤は、たとえば、米国特許第4,834,908号に記載されている。その中に開示された市販の油添加剤はMERGE(登録商標)(BASF Corporation)の名称で知られている。本発明に好ましいさらなる油添加剤はSCORE(登録商標)(Syngenta Crop Protection Canada)及びAdigor(登録商標)(Syngenta Crop Protection Canada)である。

【0161】

上記の油添加剤に加えて、本発明に係る組成物の活性を向上させるために、スプレー混合物にアルキルピロリドンの製剤(たとえば、Agrimax(登録商標))を添加することもできる。たとえば、ポリアクリルアミド、ポリビニル化合物又はポリ-1-p-メンテンなどの合成ラテックスの製剤(たとえば、Bond(登録商標)、Courier(登録商標)又はEmerald(登録商標))も使用できる。プロピオン酸を含む溶液、たとえば、Eurokem Pen-e-trate(登録商標)の活性向上剤としてスプレー混合物中に混合されうる。

【0162】

除草剤製剤は0.1～9.9質量%、特に0.1～9.5質量%の式Iの化合物、及び、1～9.9.9質量%の製剤補助剤を含み、その製剤補助剤は好ましくは0～25質量%の界面活性物質を含む。市販品は好ましくは濃厚物として配合されるであろうが、最終使用者は通常、希釈製剤を使用するであろう。

【0163】

式Iの化合物の施用割合は広い範囲で変更することができ、土壤の性質、施用の方法(発芽前又は発芽後、種子への被覆、種子溝への施用、無耕地への施用など)、作物植物、制御されるべき野草又は雑草類、支配している気候条件、及び施用方法により支配される他の要因、施用時間及び目標作物によって決まる。本発明に係る式Iの化合物は、一般に、1～2000g/ha、好ましくは1～1000g/ha、そして最も好ましくは1～500g/haの割合で施用される。

【0164】

好ましい製剤は特に以下の組成を有する。
(%は質量百分率)

10

20

30

40

【表1】

<u>乳化可能な濃厚物</u>				
活性成分：	1～95%、好ましくは60～90%			
界面活性剤：	1～30%、好ましくは5～20%			
液体キャリア：	1～80%、好ましくは1～35%			
<u>粉末</u>				
活性成分：	0.1～10%、好ましくは0.1～5%			
固体キャリア：	99.9～90%、好ましくは99.9～99%			
<u>懸濁液濃厚物</u>				10
活性成分：	5～75%、好ましくは10～50%			
水：	94～24%、好ましくは88～30%			
界面活性剤：	1～40%、好ましくは2～30%			
<u>湿潤可能な粉末</u>				
活性成分：	0.5～90%、好ましくは1～80%			
界面活性剤：	0.5～20%、好ましくは1～15%			
固体キャリア：	5～95%、好ましくは15～90%			
<u>粒剤</u>				
活性成分：	0.1～30%、好ましく0.1～15%			
固体キャリア：	99.5～70%、好ましくは97～85%			20

【0165】

次の例は、限定するわけではないが、本発明をさらに説明する。

【表2】

F 1. 乳化可能な濃厚物	a)	b)	c)	d)	
活性成分	5%	10%	25%	50%	
カルシウムドデシルベンゼ	6%	8%	6%	8%	
スルホネート					
ヒマシ油ポリグリコールエーテル (エチレンオキシド36モル)	4%	—	4%	4%	30
オクチルフェノール	—	4%	—	2%	
ポリグリコールエーテル (エチレンオキシド7～8モル)					
N M P	—	—	10%	20%	
芳香族炭化水素	85%	78%	55%	16%	
混合物C ₉ ～C ₁₂					

【0166】

水で希釈することによりこのような濃厚物から、あらゆる所望の濃度のエマルジョンを調製することができる。

【表3】

F 2. 溶液	a)	b)	c)	d)	
活性成分	5 %	10 %	50 %	90 %	
1-メトキシ-3- (3-メトキシプロポキシ)	—	20 %	20 %	—	
プロパン					
ポリエチレングリコール MW400	20 %	10 %	—	—	
N M P	—	—	30 %	10 %	
芳香族炭化水素	75 %	60 %	—	—	10
混合物C ₉ ～C ₁₂					

【0167】

この溶液は微細液滴の形態での施用に適する。

【表4】

F 3. 湿潤可能な粉末	a)	b)	c)	d)	
活性成分	5 %	25 %	50 %	80 %	
ナトリウムリグノスルホネート	4 %	—	3 %	—	20
ナトリウムラウリルスルフェート	2 %	3 %	—	4 %	
ナトリウムジソブチル	—	6 %	5 %	6 %	
ナフタレンスルホネート					
オクチルフェノール	—	1 %	2 %	—	
ポリグリコールエーテル (エチレンオキシド7～8モル)					
高分散ケイ酸	1 %	3 %	5 %	10 %	
カオリン	88 %	62 %	35 %	—	

【0168】

30

活性成分を補助剤と徹底的に混合し、その混合物を適切なミル中で徹底的に粉碎して湿潤化可能な粉末を生じ、その粉末は水で希釈されて、あらゆる所望の濃度の懸濁液を提供することができる。

【表5】

F 4. 被覆粒剤	a)	b)	c)	
活性成分	0.1 %	5 %	15 %	
高分散ケイ酸	0.9 %	2 %	2 %	
無機キャリア (直径0.1～1mm)	99.0 %	93 %	83 %	
たとえば、CaCO ₃ 又はSiO ₂				40

【0169】

活性成分を塩化メチレン中に溶解させ、その溶液をキャリア上にスプレーし、次いで、減圧下で溶剤を蒸発させる。

【表6】

F 5. 被覆粒剤	a)	b)	c)
活性成分	0. 1 %	5 %	1 5 %
ポリエチレングリコールMW200	1. 0 %	2 %	3 %
高分散ケイ酸	0. 9 %	1 %	2 %
無機キャリア (直径0. 1~1 mm) たとえば、CaCO ₃ 又はSiO ₂	9 8. 0 %	9 2 %	8 0 %

10

【0170】

微細に粉碎された活性成分を、ミキサー内で、ポリエチレングリコールで湿潤化されたキャリアに均一に塗布する。このようにして、埃の立たない被覆粒剤を得る。

【表7】

F 6. エクストルーダ粒剤	a)	b)	c)	d)
活性成分	0. 1 %	3 %	5 %	1 5 %
ナトリウムリグノスルホネート	1. 5 %	2 %	3 %	4 %
カルボキシメチルセルロース	1. 4 %	2 %	2 %	2 %
カオリン	9 7. 0 %	9 3 %	9 0 %	7 9 %

20

【0171】

活性成分を補助剤と混合し、そして粉碎し、その混合物を水で湿潤化させる。得られた混合物を押し出し、次いで、空気流の中で乾燥させる。

【表8】

F 7. 粉末	a)	b)	c)
活性成分	0. 1 %	1 %	5 %
タルク	3 9. 9 %	4 9 %	3 5 %
カオリン	6 0. 0 %	5 0 %	6 0 %

30

【0172】

すぐに使用できる準備がなされた粉末は活性成分をキャリアと混合し、適切なミル中で混合物を粉碎することで得られる。

【表9】

F 8. 懸濁液濃厚物	a)	b)	c)	d)	
活性成分	3 %	10 %	25 %	50 %	
エチレングリコール	5 %	5 %	5 %	5 %	
ノニルフェノール	—	1 %	2 %	—	
ポリグリコールエーテル (エチレンオキシド15モル)					
ナトリウムリグノスルホネート	3 %	3 %	4 %	5 %	
カルボキシメチルセルロース	1 %	1 %	1 %	1 %	10
37%ホルムアルデヒド水溶液	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %	
シリコーンオイルエマルジョン	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %	
水	87 %	79 %	62 %	38 %	

【0173】

微細に粉碎した活性成分を補助剤と密に混合し、懸濁液濃厚物を得て、この懸濁液濃厚物から、水による希釈によってあらゆる所望の濃度の懸濁液を調製することができる。

【0174】

本発明は、また、有用な植物の作物において野草及び雑草類を選択的に制御しそして非選択的に雑草を制御する方法であって、式Iの化合物で有用な植物を処理し、又は栽培下の領域又はその位置を処理することを含む方法にも関する。

【0175】

本発明に係る組成物を使用することができる有用な植物の作物としては、特に、穀物、特にコムギ及びオオムギ、コメ、コーン、ナタネ、テンサイ、サトウキビ、大豆、綿、ヒマワリ、ナンキンマメ及びプランテーション作物が挙げられる。

【0176】

用語「作物」とは、遺伝子工学又は従来の育種方法の結果として、除草剤又は除草剤クラス（たとえば、ALS、GS、EPSPS、PPO、及びHPPD抑制剤）に耐性となつた作物をも含むと理解されるべきである。従来の育種方法によって、たとえば、イマザモックスなどのイミダゾリノンに耐性となつた作物の例はClearfield（登録商標）summer rape (Canola)である。遺伝子工学方法によって除草剤に耐性となつた作物の例は、たとえば、RoundupReady（登録商標）及びLibertyLink（登録商標）の商品名で市販されているグリホサート及びグルホシネート耐性トウモロコシ変種を含む。制御される雑草は、単子葉植物性雑草および双子葉植物性雑草でもよく、例えばハコベ (Stellaria)、ハコベ (Nasturtium)、ヌカボ (Agrostis)、メヒシバ (Digitaria)、カラスムギ (Avena)、エノコログサ (Setaria)、カラシ (Sinapis)、ライグラス (Lolium)、ナス (Solanum)、ヒエ (Echinochloa)、フトイ (Scirpus)、ミズアオイ (Monochoria)、クワイ (Sagittaria)、イヌムギ (Bromus)、アロペクルス (Alopecurus)、ジョンソングラス (Sorghum)、ロトボエリア (Rottboellia)、カヤツリグサ (Cyperus)、イチビ (Abutilon)、シダ (Sida)、オナモミ (Xanthium)、ヒユ (Amaranthus)、ケノボジ (Chenopodium)、イポメア (Ipomoea)、キク (Chrysanthemum)、ヤエムグラ (Galium)、スミレ (Viola)、及びクワガタソウ (Veronica) がある。単子葉植物性雑草、特に、ヌカボ (Agrostis)、カラスムギ (Avena)、エノコログサ (Setaria)、ライグラス (Lolium)、ヒエ (Echinochloa)、イヌムギ (Bromus)、アロペクルス (Alopecurus) 及びジョンソングラス (Sorghum) の制御は非常に広範にわたる。

【0177】

作物はまた、遺伝子工学法により有害な昆虫に対して耐性にされた作物として理解され、たとえばBtトウモロコシ（ヨーロッパコーンボーラー（European corn borer）に対して耐性）、Bt綿（コトンメキシコワタノミゾウムシ（cotton boll weevil）に対して耐性）、およびBtバレイショ（コロラドビートル（Colorado beetle）に対して耐性）がある。B

10

20

30

40

50

tトウモロコシの例は、Bt176トウモロコシ交配種であるNK（登録商標）（Syngenta Seeds）である。Bt毒素は、バシラス・ツリンギエンシス（*Bacillus thuringiensis*）土壌細菌により天然に生成されるタンパク質である。毒素、またはそのような毒素を合成することができるトランスジェニック植物の例は、EP-A-451 878、EP-A-374 753、W093/07278、W095/34656、W003/052073及びEP-A-427 529に記載されている。昆虫耐性のためのコード化を行いそして1つ以上の毒素を放出する1つ以上の遺伝子を含むトランスジェニック植物の例はKnockOut（登録商標）（トウモロコシ）、Yield Gard（登録商標）（トウモロコシ）、NuCOTIN33B（登録商標）（綿）、Bollgard（登録商標）（綿）、NewLeaf（登録商標）（バレイショ）、NatureGard（登録商標）及びProtexcta（登録商標）である。植物作物およびその種子材料は、除草剤耐性で、同時に昆虫の採餌に対して耐性であることもできる（「多重（stacked）」トランスジェニックイベント）。種子は、たとえば、昆虫活性Cry3タンパク質を放出し、同時にグリホサート耐性を発現することができる。用語「作物」は、いわゆる産出特性（たとえば、改良された風味、貯蔵安定性、栄養分）を含む、従来の育種法又は遺伝子工学の結果として得られた作物も含むものと理解されるべきである。
10

【0178】

耕作領域は作物植物がすでに成長している土地とともに、作物植物の耕作を予定している土地をも含むものと理解されるべきである。

【0179】

本発明に係る式Iの化合物は他の除草剤との組み合わせで使用することもできる。以下の式Iの化合物の混合物は特に重要である。好ましくは、これらの混合物において、式Iの化合物は下記の表1～192にリストされた化合物の1つである。
20

【0180】

式Iの化合物 + アセトクロール、式Iの化合物 + アシフルオルフェン、式Iの化合物 + アシフルオルフェンナトリウム塩、式Iの化合物 + アクロニフェン、式Iの化合物 + アクロレイン、式Iの化合物 + アラクロール、式Iの化合物 + アロキシジム、式Iの化合物 + アリルアルコール、式Iの化合物 + アメトリン、式Iの化合物 + アミカルバゾン、式Iの化合物 + アミドスルフロン、式Iの化合物 + アミノピラリド、式Iの化合物 + アミトロール、式Iの化合物 + スルファミン酸アンモニウム、式Iの化合物 + アニロホス、式Iの化合物 + アシュラム、式Iの化合物 + アトラジン、式Iの化合物 + アビグリシン、式Iの化合物 + アザフェニジン、式Iの化合物 + アジムスルフロン、式Iの化合物 + BCPC、式Iの化合物 + ベフルブタミド、式Iの化合物 + ベナゾリン、式Iの化合物 + ベンカルバゾン、式Iの化合物 + ベンフルラリン、式Iの化合物 + ベンフレセート、式Iの化合物 + ベンスルフロン、式Iの化合物 + ベンスルフロンメチル、式Iの化合物 + ベンスリド、式Iの化合物 + ベンタゾン、式Iの化合物 + ベンズフェンジゾン、式Iの化合物 + ベンゾビシクロン、式Iの化合物 + ベンゾフェナップ、式Iの化合物 + ビフェノックス、式Iの化合物 + ビラナフォス、式Iの化合物 + ビスピリバック、式Iの化合物 + ビスピリバックナトリウム、式Iの化合物 + ボラックス、式Iの化合物 + プロマシル、式Iの化合物 + プロモブチド、式Iの化合物 + プロモフェノキシム、式Iの化合物 + プロモオキシニル、式Iの化合物 + プタコール、式Iの化合物 + プタフェナシル、式Iの化合物 + プタミフォス、式Iの化合物 + プトラリン、式Iの化合物 + プトロキシジム、式Iの化合物 + プチレート、式Iの化合物 + カコジル酸、式Iの化合物 + 塩素酸カルシウム、式Iの化合物 + カフェンストロール、式Iの化合物 + カルベタミド、式Iの化合物 + カルフェントラゾン、式Iの化合物 + カルフェントラゾンエチル、式Iの化合物 + CDEA、式Iの化合物 + CEPC、式Iの化合物 + クロロフルレノール、式Iの化合物 + クロロフルレノールメチル、式Iの化合物 + クロリダゾン、式Iの化合物 + クロリムロン、式Iの化合物 + クロリムロンエチル、式Iの化合物 + クロロ酢酸、式Iの化合物 + クロロトルロン、式Iの化合物 + クロルプロファム、式Iの化合物 + クロロスルフロン、式Iの化合物 + クロルタール、式Iの化合物 + クロルタールジメチル、式Iの化合物 + シニドンエチル、式Iの化合物 + シンメチリン、式Iの化合物 + シノスルフロン、式Iの化合物 + シスアニリド、式Iの化合物 + クレトジム、
30
40
50

化合物 + イマザピル、式 I の化合物 + イマザキン、式 I の化合物 + イマゼタピル、式 I の化合物 + イマゾスルフロン、式 I の化合物 + インダノファン、式 I の化合物 + ヨードメタン、式 I の化合物 + ヨードスルフロン、式 I の化合物 + ヨードスルフロンメチルナトリウム、式 I の化合物 + イオキシニル、式 I の化合物 + イソプロツロン、式 I の化合物 + イソウロン、式 I の化合物 + イソキサベン、式 I の化合物 + イソキサクロルトール、式 I の化合物 + イソキサフルトール、式 I の化合物 + オソキサピリホップ、式 I の化合物 + カルブチレート、式 I の化合物 + ラクトフェン、式 I の化合物 + レナシル、式 I の化合物 + リヌロン、式 I の化合物 + MAA、式 I の化合物 + MAMA、式 I の化合物 + MCPA、式 I の化合物 + M CPA-チオエチル、式 I の化合物 + MCPB、式 I の化合物 + メコプロブ、式 I の化合物 + メコプロブ-P、式 I の化合物 + メフェナセト、式 I の化合物 + メフルイジド、式 I の化合物 + メソスルフロン、式 I の化合物 + メソフルスロンメチル、式 I の化合物 + メソトリオン、式 I の化合物 + メタム、式 I の化合物 + メタミホップ、式 I の化合物 + メタミトロン、式 I の化合物 + メタザクロル、式 I の化合物 + メタベンズチアズロン、式 I の化合物 + メタゾール、式 I の化合物 + メチル亜ヒ酸、式 I の化合物 + メチルジムロン、式 I の化合物 + メチルイソチオシアネット、式 I の化合物 + メトベンズロン、式 I の化合物 + メトプロムロン、式 I の化合物 + メトラクロール、式 I の化合物 + S-メトラクロール、式 I の化合物 + メトスラム、式 I の化合物 + メトキシウロン、式 I の化合物 + メトリブジン、式 I の化合物 + メトスルフロン、式 I の化合物 + メトスルフロンメチル、式 I の化合物 + MK-616、式 I の化合物 + モリネート、式 I の化合物 + モノリヌロン、式 I の化合物 + MSMA、式 I の化合物 + ナプロアニリド、式 I の化合物 + ナプロパミド、式 I の化合物 + ナプタラム、式 I の化合物 + NDA-402989、式 I の化合物 + ネブロン、式 I の化合物 + ニコスルフロン、式 I の化合物 + ニピラクロフェン、式 I の化合物 + n-メチルグリホサート、式 I の化合物 + ノナン酸、式 I の化合物 + ノルフルザゾン、式 I の化合物 + オレイン酸(脂肪酸)、式 I の化合物 + オルベンカルブ、式 I の化合物 + オルトスルファムロン、式 I の化合物 + オリザリン、式 I の化合物 + オキサジアルギル、式 I の化合物 + オキサジアゾン、式 I の化合物 + オキサスルフロン、式 I の化合物 + オキサジクロメホン、式 I の化合物 + オキシフルオルフェン、式 I の化合物 + パラコート、式 I の化合物 + パラコートジクロリド、式 I の化合物 + ペブレート、式 I の化合物 + ペンジメタリン、式 I の化合物 + ペノキシラム、式 I の化合物 + ペンタクロロフェノール、式 I の化合物 + ペンタノクロール、式 I の化合物 + ペントオキサゾン、式 I の化合物 + ペトキサミド、式 I の化合物 + 石油(petrolium oils)、式 I の化合物 + フエンメジファム、式 I の化合物 + フエンメジファムエチル、式 I の化合物 + ピクロラム、式 I の化合物 + ピコリナフェン、式 I の化合物 + ピノキサデン、式 I の化合物 + ピペロホス、式 I の化合物 + 亜ヒ酸カリウム、式 I の化合物 + アジ化カリウム、式 I の化合物 + プレチラクロル、式 I の化合物 + プリミスルフロン、式 I の化合物 + プリミスルフロンメチル、式 I の化合物 + プロジアミン、式 I の化合物 + プロフルアゾール、式 I の化合物 + プロホキシジム、式 I の化合物 + プロヘキサジオンカルシウム、式 I の化合物 + プロメトン、式 I の化合物 + プロメトリン、式 I の化合物 + プロパクロール、式 I の化合物 + プロパニル、式 I の化合物 + プロパキザホップ、式 I の化合物 + プロパジン、式 I の化合物 + プロファム、式 I の化合物 + プロピソクロール、式 I の化合物 + プロポキシカルバゾン、式 I の化合物 + プロポキシカルバゾンナトリウム、式 I の化合物 + プロピズアミド、式 I の化合物 + プロスルホカルブ、式 I の化合物 + プロスルフロン、式 I の化合物 + ピラクロニル、式 I の化合物 + ピラフルフェン、式 I の化合物 + ピラフルフェンエチル、式 I の化合物 + ピラスルホトール、式 I の化合物 + ピラゾリネット、式 I の化合物 + ピラゾスルフロン、式 I の化合物 + ピラゾスルフロンエチル、式 I の化合物 + ピラゾオキシフェン、式 I の化合物 + ピリベンゾオキシム、式 I の化合物 + ピリブチカルブ、式 I の化合物 + ピリダホル、式 I の化合物 + ピリデート、式 I の化合物 + ピリフタリド、式 I の化合物 + ピリミノバック、式 I の化合物 + ピリミノバックメチル、式 I の化合物 + ピリミスルファン、式 I の化合物 + ピリチオバック、式 I の化合物 + ピリチオバックナトリウム、式 I の化合物 + ピロキサスルホン(KIH-485)、式 I の化合物 + ピロキシラム(pyroxulam)、式 I の化合物 + キンクロラック、式 I の化合物 + キンメラック、式 I 10 20 30 40 50

の化合物 + キノクラミン、式 I の化合物 + キザロホップ、式 I の化合物 + キザロホップ-P
、式 I の化

合物 + リムスルフロン、式 I の化合物 + セトキシジム、式 I の化合物 + シズロン、式 I の化合物 + シマジン、式 I の化合物 + シメトリン、式 I の化合物 + SMA、式 I の化合物 + 亜ヒ酸ナトリウム、式 I の化合物 + アジ化ナトリウム、式 I の化合物 + 塩素酸ナトリウム、式 I の化合物 + スルコトリオン、式 I の化合物 + スルフェントラゾン、式 I の化合物 + スルホメツロン、式 I の化合物 + スルホメツロンメチル、式 I の化合物 + スルホサート、式 I の化合物 + スルホスルフロン、式 I の化合物 + 硫酸、式 I の化合物 + タールオイル、式 I の化合物 + 2,3,6-TBA、式 I の化合物 + TCA、式 I の化合物 + TCA-ナトリウム、式 I の化合物 + テブタム、式 I の化合物 + テブチウロン、式 I の化合物 + テフリルトリオン、式 I の化合物 + テムボトリオン、式 I の化合物 + テプラルオキシジム、式 I の化合物 + テルバシル、式 I の化合物 + テルブメトン、式 I の化合物 + テルブチルアジン、式 I の化合物 + テルブトリン、式 I の化合物 + テニルクロール、式 I の化合物 + チアザフルロン、式 I の化合物 + チアゾピル、式 I の化合物 + チフェンスルフロン、式 I の化合物 + チエンカルバゾン、式 I の化合物 + チフェンスルフロンメチル、式 I の化合物 + チオベンカルブ、式 I の化合物 + チオカルバジル、式 I の化合物 + トプラメゾン、式 I の化合物 + トラコキシジム、式 I の化合物 + トリアレート、式 I の化合物 + トリアスルフロン、式 I の化合物 + トリアジフラム、式 I の化合物 + トリベンウロン、式 I の化合物 + トリベンウロンメチル、式 I の化合物 + トリカムバ、式 I の化合物 + トリクロピル、式 I の化合物 + トリエタジン、式 I の化合物 + トリフロキシスルフロン、式 I の化合物 + トリフロキシスルフロンナトリウム、式 I の化合物 + トリフルラリン、式 I の化合物 + トリフルスルフロン、式 I の化合物 + トリフルスルフロンメチル、式 I の化合物 + トリヒドロキシトリアジン、式 I の化合物 + トリネキサパックエチル、式 I の化合物 + トリトスルフロン、式 I の化合物 + [3-[2-クロロ-4-フルオロ-5-(1-メチル-6-トリフルオロメチル-2,4-ジオキソ-1,2,3,4-テトラヒドロピリミジン-3-イル)フェノキシ]-2-ピリジルオキシ]酢酸エチルエステル (CAS RN 353292-31-6)、式 I の化合物 + 4-ヒドロキシ-3-[[2-[(2-メトキシエトキシ)メチル]-6-(トリフルオロメチル)-3-ピリジニル]カルボニル]-ビシクロ[3.2.1]オクト-3-エン-2-オン (CAS RN 352010-68-5)、及び、式 I の化合物 + 4-ヒドロキシ-3-[[2-(3-メトキシプロピル)-6-ジフルオロメチル)-3-ピリジニル]カルボニル]-ビシクロ[3.2.1]オクト-3-エン-2-オン。

【0181】

式 I の化合物の混合パートナーは、また、たとえば、The Pesticide Manual, 12th Edition (BCPC) 2000に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。

【0182】

本発明に係る式 I の化合物は、また、セーフナーと組み合わせて使用できる。好ましくは、これらの混合物中で、式 I の化合物は下記の表 1 ~ 表 192 にリストした化合物の1つである。セーフナーとの以下の混合物が特に考えられる：式 I の化合物 + クロキントセットメキシル、式 I の化合物 + クロキントセット酸及びその塩、式 I の化合物 + フエンクロラゾールエチル、式 I の化合物 + フエンクロラゾール酸及びその塩、式 I の化合物 + メフェンピルジエチル、式 I の化合物 + メフェンピルニ酸、式 I の化合物 + イソオキサジフェンエチル、式 I の化合物 + イソキサジフェン酸、式 I の化合物 + フリルアゾール、式 I の化合物 + フリルアゾール R 異性体、式 I の化合物 + N-(2-メトキシベンゾイル)-4-[(メチルアミノカルボニル)アミノ]ベンゼンスルホンアミド、式 I の化合物 + ベノキサコール、式 I の化合物 + ジクロルミド、式 I の化合物 + AD-67、式 I の化合物 + オキサベトリニル、式 I の化合物 + シオメトリニル、式 I の化合物 + シオメトリニル Z 異性体、式 I の化合物 + フエンクロリム、式 I の化合物 + シプロスルファミド、式 I の化合物 + ナフタル酸無水物、式 I の化合物 + フルアゾール、式 I の化合物 + CL 304,415、式 I の化合物 + ジサイクロノン、式 I の化合物 + フルクソフェニム、式 I の化合物 + DKA-24、式 I の化合物 + R29148、式 I の化合物 + PPG-1292。セーフニング効果は、また、式 I の化合物 + ダイムロン、式 I の化合物 + MCPA、式 I の化合物 + メコプロップ及び式 I

10

20

30

40

50

の化合物 + メコプロップ - P の混合物についても観測されうる。

【0183】

上記のセーフナー及び除草剤は、たとえば、the Pesticide Manual, Twelfth Edition, British Crop Protection Council, 2000に記載されている。R-29148は、たとえば、P. B. Goldsboroughらの Plant Physiology, (2002), Vol. 130 pp. 1497-1505及びその中の引用文献に記載されており、PPG-1292はW009211761から知られており、そしてN - (2 - メトキシベンゾイル) - 4 - [(メチルアミノカルボニル) アミノ] ベンゼンスルホニアミドはEP365484から知られている。

【0184】

除草剤に対するセーフナーの施用割合は施用のモードに大きく左右される。耕地処理の場合には、一般には、0.001~5.0 kg セーフナー / ha、好ましくは0.001~0.5 kg セーフナー / ha、一般には、0.001~2 kg 除草剤 / ha であるが、好ましくは0.005~1 kg / ha が施用される。

【0185】

本発明に係る除草剤組成物は農業において慣用されているすべての施用方法、たとえば、発芽前施用、発芽後施用及び種子被覆（ドレッシング）に適している。意図する使用によって、セーフナーは作物植物の種子材料を予備処理する（種子又は苗をドレッシングする）のに使用でき、又は、セーフナーは種子などをまく前又はまいた後に導入され、次いで、式Iの（セーフナーを含まない）化合物が場合により共除草剤との組み合わせで施用されてよい。しかし、植物の発芽の前又は後に単独で又は除草剤とともに施用されてもよい。植物又は種子材料のセーフナーによる処理は、それゆえ、除草剤の施用の時と原則的に独立して行うことができる。除草剤とセーフナーの同時の施用による植物の処理（たとえば、タンク混合物の形で）は一般に好ましい。除草剤に対するセーフナーの施用割合は施用のモードに大きく左右される。耕地処理の場合には、一般には、0.001~5.0 kg セーフナー / ha、好ましくは0.001~0.5 kg セーフナー / ha が施用される。種子ドレッシングの場合には、一般には、0.001~10 g セーフナー / kg 種子、好ましくは0.05~2 g セーフナー / kg 種子が施用される。種子散布の直前に種子浸漬によりセーフナーが液体形態で施用される場合には、1~10000 ppm、好ましくは100~1000 ppmの濃度の活性成分を含むセーフナー溶液を用いるのが有利である。

【実施例】

【0186】

以下の実施例は本発明を説明するが、本発明を限定しない。

調製例

当業者は下記の特定の化合物は - ケトエノールであり、そしてたとえば、J. March, Advanced Organic Chemistry, third edition, John Wiley and Sonsに記載されているように、それ自体が単一の互変異性体として又はケトエノール及びジケトン互変異性体の混合物として存在しうることを理解するであろう。化合物は表T1に単一のエノール互変異性体として示しているが、この記載はジケトン及び互換異性化によって生じうる可能ならゆるエノールを網羅するものと考えるべきである。さらに、表T1及び表P1中の化合物の幾かは単純化の目的で単一の光学異性体として記載しているが、単一の光学異性体として特定していないかぎり、これらの構造は光学異性体の混合物を示すものと理解されるべきである。詳細な実験セクションの中で、たとえ主たる互変異性体がエノールの形態であるとしても、名称付けの目的でジケトン互変異性体を選択している。

プロトン nmr で1つより多くの互変異性体又は他の異性体が観測される場合には、示すデータは異性体の混合物についてのものである。

【0187】

例1

(1R S, 2S R, 6R S, 7S R) - 4 - (4' - クロロ - 4 - メチルビフェン - 3 - イル) - 10 - オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デス - 8 - エン - 3, 5 - ジ

10

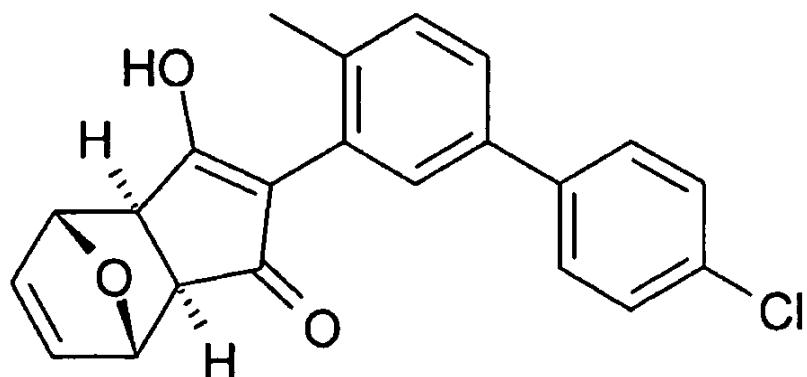
20

30

40

50

オンの調製
【化49】

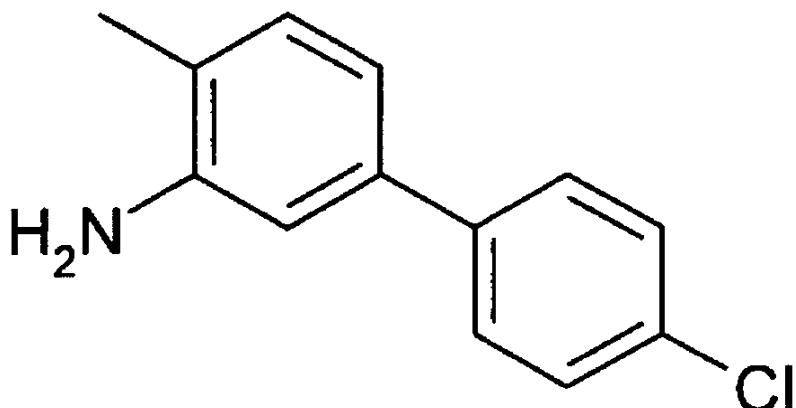


10

【0188】

工程1：3-アミノ-4'-クロロ-4-メチルビフェニルの調製
【化50】

20



30

【0189】

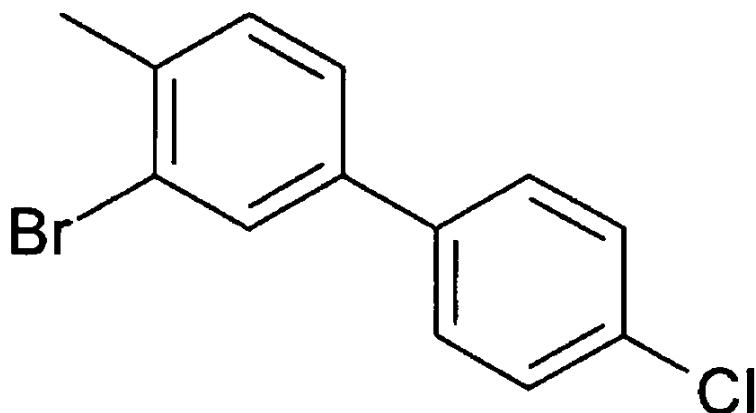
テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (3.7 g, 3 mmol)及び4-クロロフェニルボロン酸 (20.2 g, 0.13 mol)を、1,2-ジメトキシエタン (200 ml) 中の5-ブロモ-2-メチルアニリン (20 g, 0.1 mol) の溶液に添加する。反応混合物を20で15分間攪拌した後に、20%炭酸ナトリウム水溶液 (300 ml) をその混合物に添加し、得られた混合物を24時間還流する。この反応混合物を室温に冷却し、水 (600 ml) で希釈し、そして酢酸エチルを用いて抽出する。合わせた有機抽出物を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、ろ過し、そしてろ液を減圧下に蒸発させる。さらにその残留物をシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーによってヘキサン中7%酢酸エチルで溶離して精製し、3-アミノ-4'-クロロ-4-メチルビフェニルを提供する。

40

【0190】

工程2：3-ブロモ-4'-クロロ-4-メチルビフェニルの調製

【化51】



10

【0191】

臭化水素酸（水中4.8%wt、120ml）を、水（80ml）中の5-（4-クロロフェニル）-2-メチルアニリン（21g、0.09mol）の懸濁液に滴下して添加し、固体分が溶解するまで混合物を攪拌する。この混合物を-5℃に冷却し、そして0~5℃の温度に維持しながら、水（50ml）中の亜硝酸ナトリウム（10.12g、0.14mol）の溶液を滴下して添加する。その反応混合物を1時間にわたって攪拌し、その後、臭化水素酸（水中4.8%wt、120ml）中の臭化第一銅（17.9g、0.12mol）の予備冷却された溶液に0℃で添加する。その反応混合物を一晩かけて攪拌しそして室温へと暖めた。この混合物を酢酸エチルで抽出し、そして有機抽出物を合わせ、そして無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、ろ過し、そしてろ液を減圧下に濃縮する。残留物をシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーによってヘキサン中の2%酢酸エチルで溶離してさらに精製し、3-ブロモ-4'-クロロ-4-メチルビフェニルを提供する。

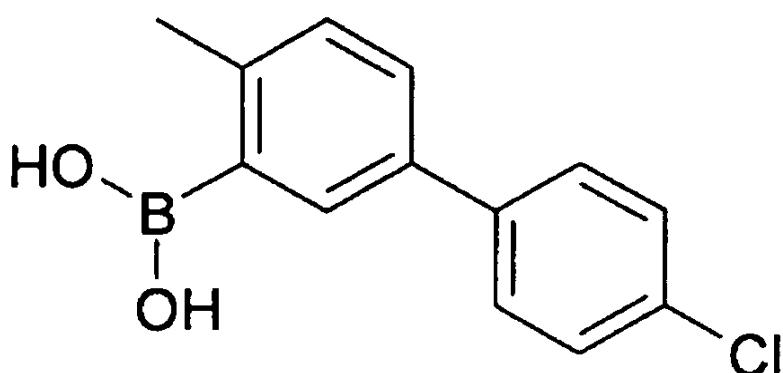
20

【0192】

30

工程3：4'-クロロ-4-メチルビフェン-3-イルボロン酸の調製

【化52】



40

【0193】

5-（4-クロロフェニル）-2-メチル-1-ブロモベンゼン（5.0g、0.02mol）をテトラヒドロフラン（125ml）中で溶解させ、そして温度を-78℃にする。n-ブチルリチウム（ヘキサン中1.33モル溶液、17.3ml）を30分間にわ

50

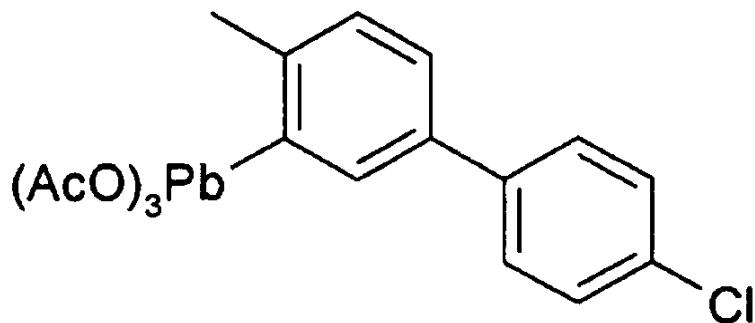
たって滴下して添加し、約 -78 の温度に維持する。反応混合物を -78 で 1 時間半攪拌し、次いで、トリメチルボレート (2.58 g, 0.024 mol) を滴下して添加し、その反応混合物を 3 時間半攪拌し、0 まで暖める。その後、2 N 塩酸水溶液 (50 ml) を滴下して添加し、いったん、添加が完了したら、混合物を 2 時間攪拌する。混合物を減圧下に濃縮し、テトラヒドロフランのほとんどを除去し、その後、水 (約 80 ml) で希釈し、そしてジエチルエーテルで抽出する。有機抽出物を合わせ、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、ろ過し、そしてろ液を減圧下で蒸発させる。残留物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィーによってヘキサン中の 7 % 酢酸エチルで溶離してさらに精製し、4' - クロロ - 4 - メチルビフェン - 3 - イルボロン酸を提供する。

【0194】

10

工程 4 : 4' - クロロ - 4 - メチルビフェン - 3 - イル鉛トリアセテートの調製

【化 5 3】



【0195】

工程 4 a

窒素で徹底的にフラッシュした鉛テトラアセテート (2.44 g, 5.50 mmol) 及び酢酸第二水銀 (0.16 g, 0.50 mmol) の混合物に、無水クロロホルム (6 ml) を添加する。この混合物を 40 に暖め、そして 4' - クロロ - 4 - メチルビフェン - 3 - イルボロン酸 (1.23 g, 5.00 mmol) を一回で添加し、そしてその懸濁液をこの温度で 5 時間加熱する。室温へ冷却した後に、混合物を小体積に濃縮し、その後に、ヘキサンで粉末化し、粗 4' - クロロ - 4 - メチルビフェン - 3 - イル鉛トリアセテートを提供する。

30

【0196】

工程 4 b

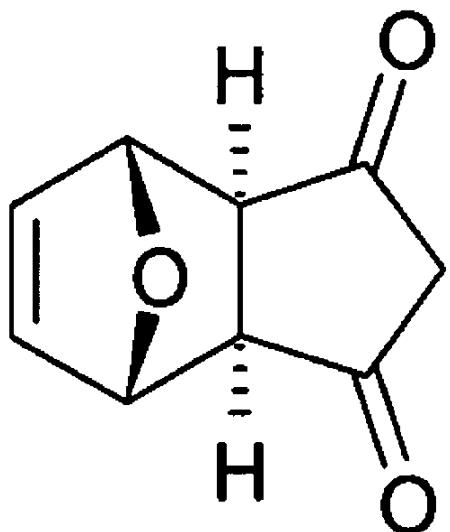
粗 4' - クロロ - 4 - メチルビフェン - 3 - イル鉛トリアセテート (1.50 g) を無水クロロホルム (20 ml) 中に溶解させ、それに粉末化した無水炭酸カリウム (0.59 g, 4.24 mmol) を添加し、次いで、5 分間急速攪拌を行う。ろ過により固体分を除去し、そして有機溶液を濃縮して純粋な 4' - クロロ - 4 - メチルビフェン - 3 - イル鉛トリアセテートを提供する。

40

【0197】

工程 5 : (1RS, 2SR, 6RS, 7SR) - 10 - オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デス - 8 - エン - 3, 5 - ジオンの調製

【化54】



10

【0198】

20

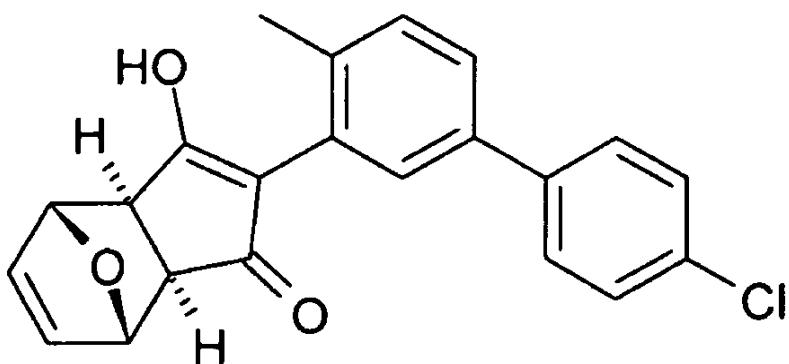
フラン (13.9 ml、0.19 mol) をシクロペンテン-1,4-ジオン (18.4 g、0.19 mol) に添加し、そして反応混合物を室温で5日間攪拌する。この混合物をメタノールで希釈し、そしてろ過により (1RS, 2SR, 6RS, 7SR)-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デス-8-エン-3,5-ジオンを回収し、そして次の工程でのさらなる精製なしに使用する。

【0199】

工程6：(1RS, 2SR, 6RS, 7SR)-4-(4'-クロロ-4-メチルビフェニル-3-イル)-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デス-8-エン-3,5-ジオンの調製

【化55】

30



40

【0200】

(1RS, 2SR, 6RS, 7SR)-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デス-8-エン-3,5-ジオン (374 mg、2.3 mmol) 及びフェナントロリン (610 mg、5 mmol) の混合物に、窒素雰囲気下に、乾燥トルエン (20 ml) 及び4'-クロロ-4-メチルビフェン-3-イル鉛トリアセテート (2.0 g、3.4 mmol) を添加する。この反応混合物を3.5時間還流下に加熱し、その後、室温に

50

冷却し、2N塩酸水溶液(20ml)でpH1に酸性化し、酢酸エチル(20ml)を添加し、混合物をろ過して固体分を除去する。ろ液を分液漏斗に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機抽出物を合わせ、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、ろ過し、ろ液を減圧下に蒸発させる。この粗生成物をシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーによって精製し、(1R S, 2S R, 6R S, 7S R)-4-(4'-クロロ-4'-メチルビフェニル-3-イル)-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デス-8-エン-3,5-ジオンを提供する。

1H NMR (CDCl₃) _{1H} 7.31 - 7.10 (7H, m), 6.54 - 6.49 (2H, m), 5.17 (1H, s), 5.13 (1H, s), 3.16 (1H, d), 2.77 (1H, d), 2.26 (3H, s)

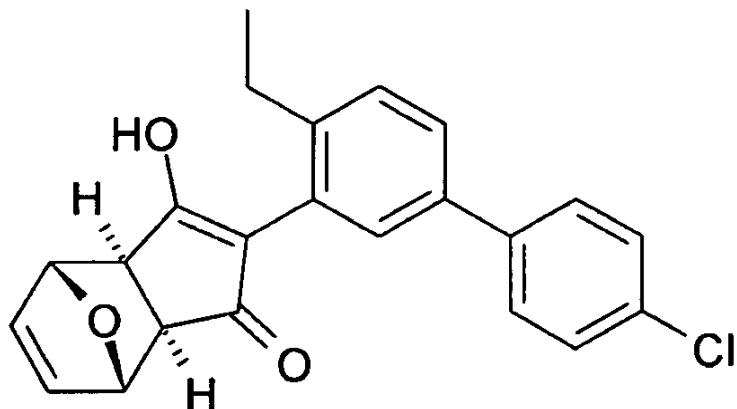
【0201】

10

例2

(1R S, 2S R, 6R S, 7S R)-4-(4'-クロロ-4'-エチルビフェン-3-イル)-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デス-8-エン-3,5-ジオンの調製

【化56】

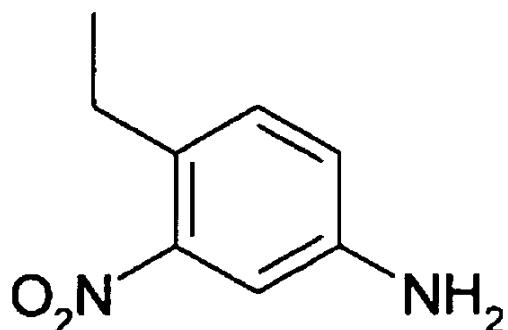


20

【0202】

工程1：4-エチル-3-ニトロアニリンの調製

【化57】



30

【0203】

硝酸アンモニウム(39.6g、0.49mol)を、濃硫酸(100ml)中の4-エチルアニリン(20g、0.16mol)のチルド(アイスバス)溶液に分わけて添加し、外部冷却によって温度を-10 ~ 0に維持する。この反応混合物を2時間攪拌

40

50

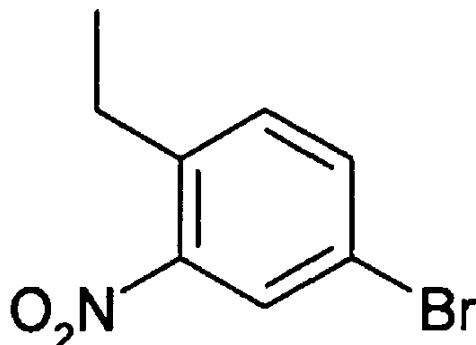
し、その後、粉碎氷上に注ぎ、沈殿物をろ過により回収する。固体分を水中に取り込み、この溶液を希水酸化ナトリウム水溶液の添加により中性にし、そして酢酸エチルで抽出する。有機抽出物を合わせ、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、ろ過し、そしてろ液を減圧下に蒸発させ、4-エチル-3-ニトロアニリンを提供する。

【0204】

工程2：4-ブロモ-1-エチル-2-ニトロベンゼンの調製

【化58】

10



20

【0205】

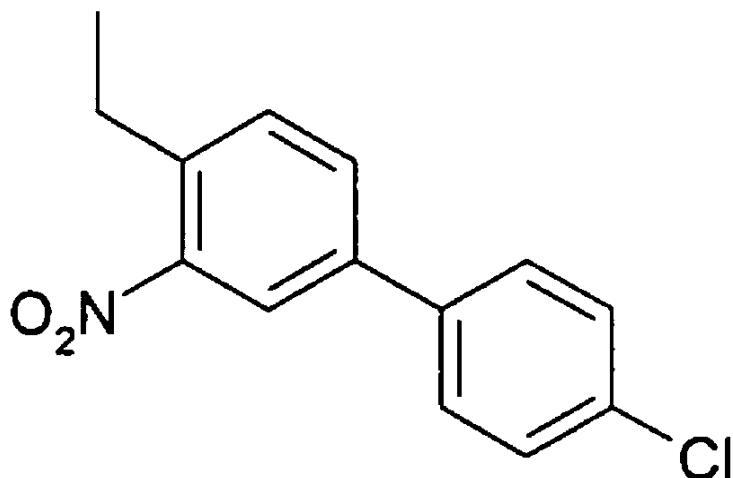
臭化水素酸（水中4.8%wt、240ml）を、水（80ml）中の4-エチル-3-ニトロアニリン（20g、0.12mol）の懸濁液に滴下して添加し、固体分が溶解するまで混合物を攪拌する。この混合物を-5℃に冷却し、そして0~5℃の温度に維持しながら、水（100ml）中の亜硝酸ナトリウム（19.8g、0.28mol）の溶液を滴下して添加する。いったん、添加が完了したら、冷却バスを取り外し、その反応混合物を室温で1時間にわたって攪拌する。臭化水素酸（水中4.8%wt）中の臭化第一銅（22.4g、0.16mol）の予備冷却された溶液に0℃で添加する。その反応混合物を攪拌しそして3時間かけて室温へと暖める。この混合物をジエチルエーテルで抽出し、そして有機抽出物を合わせ、そして無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、ろ過し、そしてろ液を減圧下に濃縮する。残留物をシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーによってヘキサンで溶離してさらに精製し、4-ブロモ-1-エチル-2-ニトロベンゼンを提供する。

30

【0206】

工程3：4'-クロロ-4-エチル-3-ニトロビフェニルの調製

【化59】



10

【0207】

1,2-ジメトキシエタン(150ml)中の4-ブロモ-1-エチル-2-ニトロベンゼン(20.0g、87mmol)に、室温にて、4-クロロフェニルボロン酸(14.98g、96mmol)及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(2.0g、1.74mmol)を添加し、その混合物を通して窒素ガスをバーリングする。20で10分間の攪拌の後に、水(350ml)中の炭酸ナトリウム(73.8g、0.696mol)の溶液を添加し、混合物を16時間還流する。この反応混合物を室温に冷却し、珪藻土を通してろ過し、酢酸エチル(200ml)で洗浄する。この混合物を分液漏斗中に注ぎ、そして2相を分離させる。水性相を酢酸エチルで抽出する。有機抽出物を合わせ、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、ろ過し、そしてろ液を減圧下に蒸発させ、4'-クロロ-4-エチル-3-ニトロビフェニル(23.84g)を褐色油として提供し、それを次の工程でさらなる精製なしに使用する。

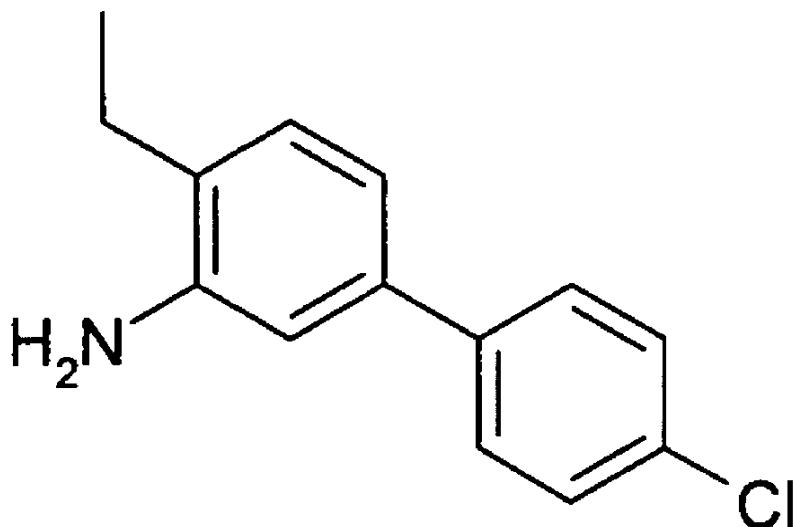
20

【0208】

工程4：3-アミノ-4'-クロロ-4-エチルビフェニルの調製

30

【化 6 0】



【0209】

4-(4-クロロフェニル)-1-エチル-2-ニトロベンゼン(22.6g、86mmol)をメタノール(250ml)中で懸濁させ、そして反応混合物を室温にて攪拌する。水(100ml)を添加し、次いで、亜鉛粉末(39.0g、0.60mol)及び塩化アンモニウム(13.8g、0.26mol)を添加し、その混合物を1時間加熱還流する。その反応混合物を室温に冷却し、珪藻土を通してろ過し、ろ液を減圧下に蒸発させ、メタノールのほとんどを除去する。残留物を酢酸エチルと水とに分け、水相を酢酸エチルで再抽出する。有機抽出物を合わせ、水及びブラインで洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、ろ過し、そしてろ液を減圧下に蒸発させ、3-アミノ-4'-クロロ-4-エチルビフェニル(15.0g)を無色の固形分として提供する。この生成物をさらなる精製なしに工程5で直接使用する。

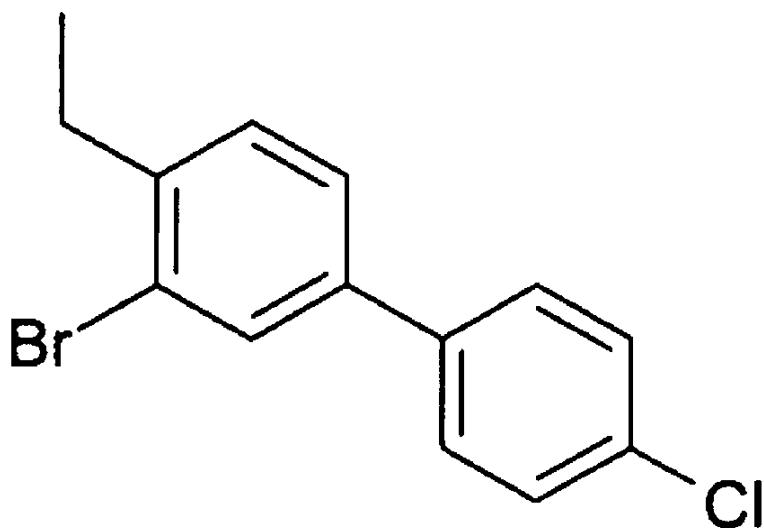
20

30

【0210】

工程5：3-ブロモ-4'-クロロ-4-エチルビフェニルの調製

【化61】



10

【0211】

20

工程5a

3-アミノ-4'-クロロ-4-エチルビフェニル(60.0g、0.26mol)を分わけして臭化水素酸(水中48%、350ml)及び水(250ml)の混合物に添加し、そていったん、添加が完了したら、混合物を40℃に加熱し、20分間攪拌し、その後、アイスバス中で5℃に冷却する。水(100ml)中の亜硝酸ナトリウム(20.65g、0.30mol)の溶液を45分間にわたって滴下して添加し、いったん、添加が完了したら、混合物をさらに45分間5℃で攪拌する。

【0212】

工程5b

その間、臭化水素酸(水中48%、400ml)を70℃で加熱しそして攪拌し、硫酸銅五水和物(74.75g、0.30mol)を一度に添加し、混合物を70℃で2分間攪拌して、暗紫色の溶液を提供し、その後、銅粉末(26.44g、0.42mol)を一度に添加し、ピンク色の懸濁液を得る。

30

【0213】

工程5c

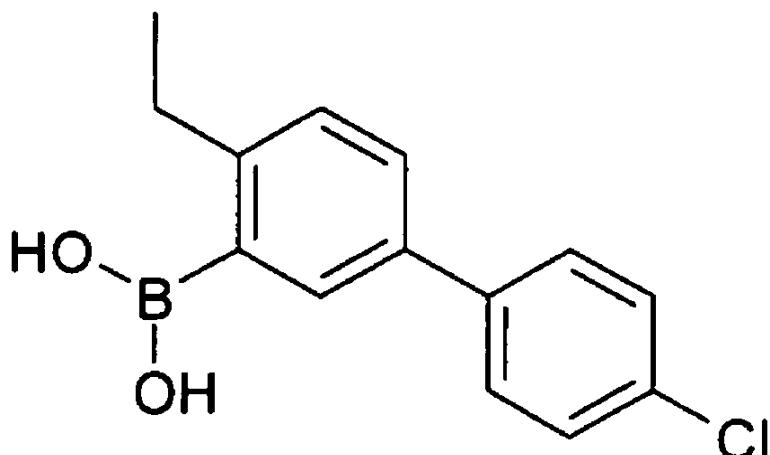
ジアゾニウム塩を含む混合物(工程5aで調製)を、工程bで調製した混合物を70℃で攪拌しているものに70分間にわたって分わけて添加する(添加と添加との間に、ジアゾニウム塩を含む混合物をアイスバス中で低温に維持する)。いったん、添加が完了したら、混合物を70℃でさらに30分間攪拌し、その後、室温に冷却し、酢酸エチルで抽出する。有機抽出物を合わせ、水及びブラインで洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、ろ過しそしてろ液を減圧下に蒸発させる。シリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーによって精製して3-ブロモ-4'-クロロ-4-エチルビフェニルを提供する。

40

【0214】

工程6：4'-クロロ-4-エチルビフェン-3-イルボロン酸の調製

【化62】



10

【0215】

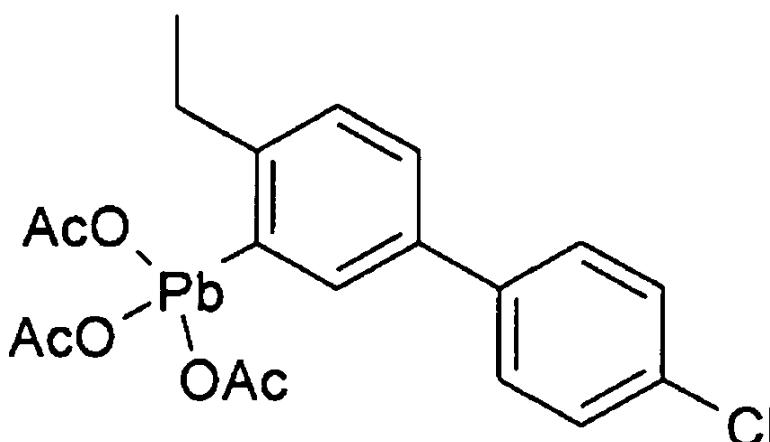
3-ブロモ-4'-クロロ-4-エチルビフェニル(10g、0.03mol)をテトラヒドロフラン(250ml)中に溶解させ、温度を-78にする。n-ブチルリチウム(ヘキサン中1.33モル溶液、34.6ml)を30分間にわたって滴下して添加し、温度を-78付近に維持する。反応混合物を1時間半攪拌し、その後、トリメチルボレート(4.9g、0.05mol)を滴下して添加し、反応混合物を2時間攪拌する。2Nの塩酸水溶液(100ml)を滴下して添加し、いったん、添加が完了したら、混合物を2時間攪拌する。混合物を濃縮してテトラヒドロフランのほとんどを除去し、その後、水で希釈し、ジエチルエーテルで抽出する。有機抽出物を水及びブラインで洗浄し、合わせ、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、ろ過しそしてろ液を減圧下に蒸発させる。残留物を、シリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーによって、ヘキサン中の7%酢酸エチルを用いて溶離してさらに精製し、4'-クロロ-4-エチルビフェン-3-イルボロン酸を提供する。

20

【0216】

工程7：4'-クロロ-4-エチルビフェン-3-イル鉛トリアセテートの調製

【化63】



30

【0217】

40

50

工程 7 a

窒素ガスによって徹底的にフラッシュした、四酢酸鉛（2.15 g、4.85 mmol）及び酢酸第二水銀（0.15 g、0.47 mmol）の混合物に、無水クロロホルム（6 ml）を添加する。この混合物を40℃に暖め、そして4'-クロロ-4-エチルビフェン-3-イルボロン酸（1.17 g、4.50 mmol）を一度に添加し、懸濁液をこの温度で5時間加熱する。その後、混合物を室温に冷却し、小体積に濃縮し、ヘキサンで粉末化し、粗4'-クロロ-4-エチルビフェン-3-イル鉛トリアセテートを提供する。

【0218】

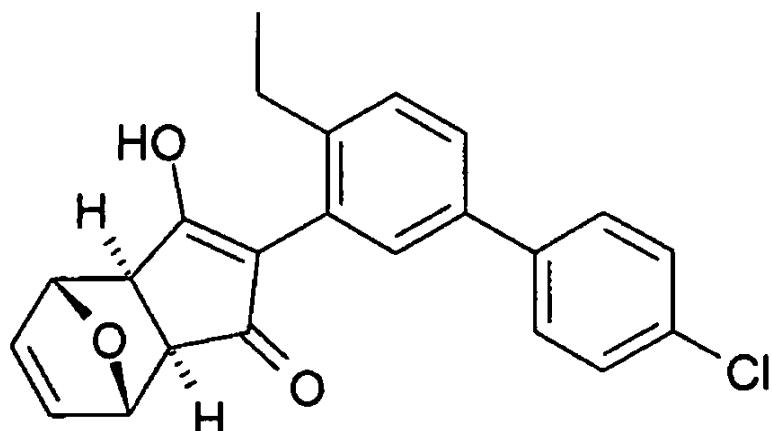
工程 7 b

粗4'-クロロ-4-エチルビフェン-3-イル鉛トリアセテート（1.50 g）を無水クロロホルム（20 ml）中に溶解させ、それに、粉末化無水炭酸カリウム（0.58 g、4.16 mmol）を添加し、次いで、5分間急速に攪拌する。固体分をろ過により除去し、有機溶液を濃縮して、純粋な4'-クロロ-4-エチルビフェン-3-イル鉛トリアセテートを提供する。

【0219】

工程 8：（1RS, 2SR, 6RS, 7SR）-4-（4'-クロロ-4-エチルビフェン-3-イル）-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デス-8-エン-3,5-ジオンの調製

【化64】



【0220】

窒素雰囲気下で、（1RS, 2SR, 6RS, 7SR）-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デス-8-エン-3,5-ジオン（1.7 g、0.01 mol）、4-ジメチルアミノピリジン（5.0 g、0.04 mol）及び4'-クロロ-4-エチルビフェン-3-イル鉛トリアセテート（9.2 g、0.015 mol）の混合物に、乾燥クロロホルム（50 ml）を添加する。反応混合物を40℃で5時間攪拌し、その後、室温に冷却する。混合物を酢酸エチル（50 ml）で希釈し、2N塩酸水溶液（50 ml）で酸性化し、そして混合物をろ過して固体分を除去する。ろ液を分液漏斗に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機抽出物を合わせ、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、ろ過しそしてろ液を減圧下に蒸発させる。粗生成物をシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーによって精製し、（1RS, 2SR, 6RS, 7SR）-4-（4'-クロロ-4-エチルビフェン-3-イル）-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デス-8-エン-3,5-ジオンを提供する。

1H NMR (CDCl₃) δ H 7.52 - 7.47 (3H, m), 7.40 - 7.37 (3H, m), 7.25 (1H, m), 6.5

10

20

30

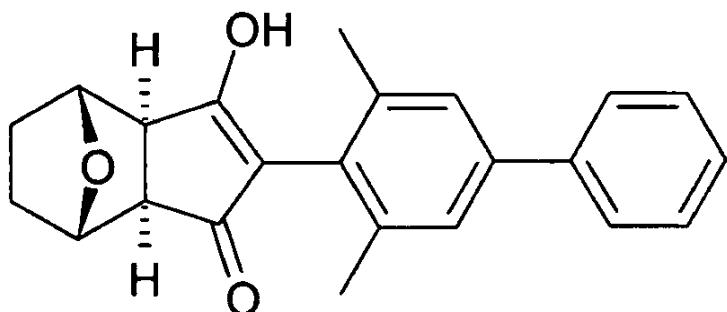
40

50

1 (2H, s), 5.10 (2H, br. s), 2.81 (2H, br. s), 2.53 (2H, q), 1.15 - 1.12 (3H, m)
 【0221】

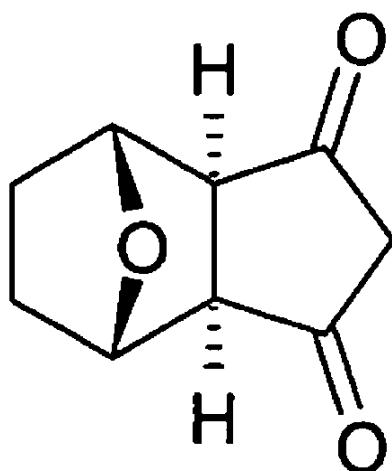
例3

(1R S, 2S R, 6R S, 7S R) - 4 - (3, 5 -ジメチルビフェン - 4 -イル) -
 10 - オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン - 3, 5 -ジオンの調製
 【化65】



【0222】

工程1: (1R S, 2S R, 6R S, 7S R) - 10 - オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン - 3, 5 -ジオンの調製
 【化66】



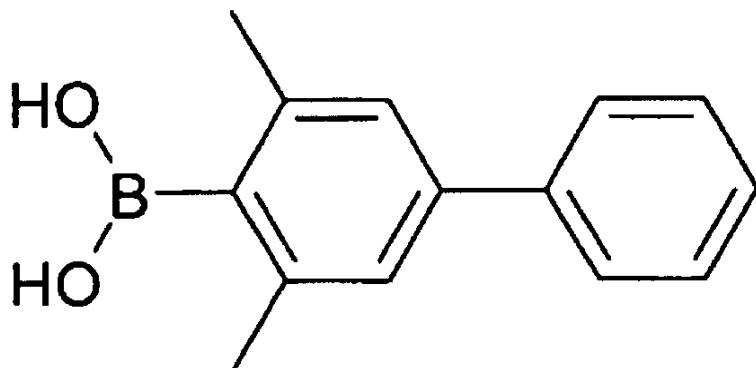
【0223】

例1の工程5で調製した (1R S, 2S R, 6R S, 7S R) - 10 - オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デス - 8 - エン - 3, 5 -ジオン (2.1 g, 12.8 mmol) を温メタノール (180 ml) 中に溶解させ、混合物を室温に冷却する。その後、混合物を、炭素上の 5 % パラジウム (50 mg) の存在下に 3.5 バールで 4 時間水素化する。珪藻土を通してろ過することで触媒を除去し、ろ液を減圧下に濃縮し、(1R S, 2S R, 6R S, 7S R) - 10 - オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン - 3, 5 -ジオンを提供する。

【0224】

工程2: 3, 5 -ジメチルビフェン - 4 -イルボロン酸の調製

【化67】



10

【0225】

t - プチルリチウム (ヘキサン中 1 . 7 M 溶液、 36 . 2 ml、 61 . 6 mmol) を、 3 , 5 - ジメチルビフェニル (7 . 27 g、 28 mmol) の乾燥テトラヒドロフラン (150 ml) 中の溶液に - 78 で窒素雰囲気下に滴下して添加する。この反応混合物を - 78 で 30 分間攪拌し、その後、トリメチルボレート (9 . 54 ml、 84 mmol) を添加する。得られた混合物を - 78 で 30 分間攪拌し、その後、室温に暖める。反応混合物を 10 % 塩酸水溶液で酸性化し、ジエチルエーテルで抽出する。有機層を合わせ、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、ろ過し、ろ液を乾燥まで蒸発させ、黄色い固形分を提供する。この粗生成物をイソヘキサンで粉末化し、ろ過して 3 , 5 - ジメチルビフェン - 4 - イルボロン酸を提供する。

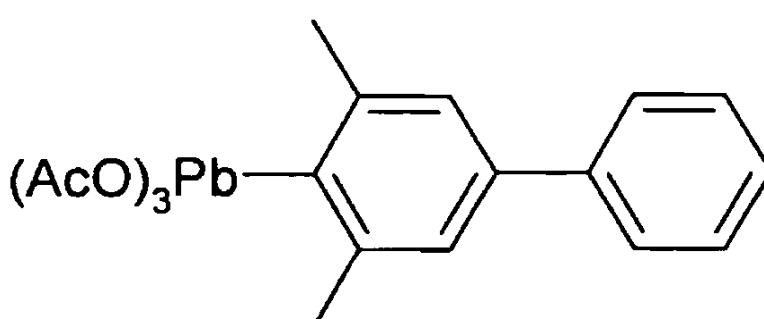
20

【0226】

工程 3 : 3 , 5 - ジメチルビフェン - 4 - イル鉛トリアセテートの調製

【化68】

30



40

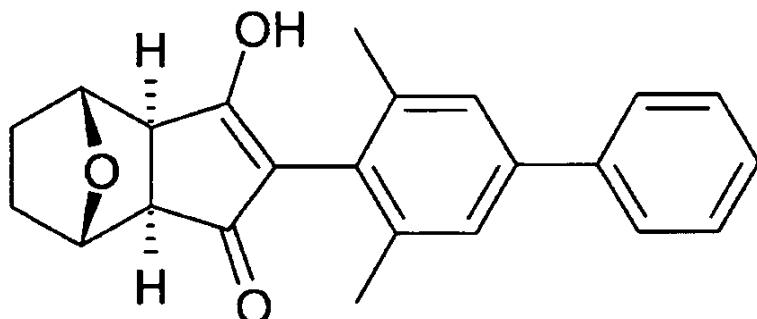
乾燥クロロホルム (15 ml) 中の四酢酸鉛 (4 . 3 g、 9 . 7 mmol) の溶液に、 40 で、 3 , 5 - ジメチルビフェン - 4 - イルボロン酸 (2 . 0 g、 8 . 8 mmol) を窒素雰囲気下に一度に添加する。この反応混合物を 40 で 4 時間攪拌し、その後、室温に冷却し、ろ過し、残留固形分をクロロホルム (50 ml) で洗浄する。ろ液を珪藻土上の炭酸カリウムのプラグでろ過し、そしてろ液を蒸発させ、 3 , 5 - ジメチルビフェン - 4 - イル鉛トリアセテートを提供する。この試薬をクロロホルム中で希釈し、標準溶液として使用する。

【0227】

50

工程 4 : (1 R S , 2 S R , 6 R S , 7 S R) - 4 - (3 , 5 - ジメチルビフェン - 4 - イル) - 1 0 - オキサトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² , 6] デカン - 3 , 5 - ジオンの調製

【化 6 9】



10

【0228】

(1 R S , 2 S R , 6 R S , 7 S R) - 1 0 - オキサトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² , 6] デカン - 3 , 5 - ジオン (1 6 6 m g , 1 m m o l) 及び 4 - ジメチルアミノピリジン (6 1 0 m g , 5 m m o l) の混合物に、窒素雰囲気下で、乾燥クロロホルム (5 . 6 m l) を添加し、すべての固形分が溶解するまで混合物を室温で攪拌する。その後、この溶液に、乾燥トルエン (2 m l) 及び 3 , 5 - ジメチルビフェン - 4 - イル鉛トリアセテート (乾燥クロロホルム中 0 . 5 M 溶液、2 . 4 m l , 1 . 2 m m o l) を添加する。この反応混合物を 1 時間加熱還流し、その後、室温に冷却し、2 N 塩酸水溶液で pH 1 に酸性化し、ろ過し、ジクロロメタンで抽出する。有機抽出物を合わせ、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、ろ過し、そしてろ液を減圧下に蒸発させる。この粗生成物をシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって精製して (1 R S , 2 S R , 6 R S , 7 S R) - 4 - (3 , 5 - ジメチルビフェン - 4 - イル) - 1 0 - オキサトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² , 6] デカン - 3 , 5 - ジオンを提供する。

20

¹H NMR (400MHz, d₄-MeOH) ₁H 7.60 (2H, d), 7.43 (2H, t), 7.39 - 7.31 (3H, m), 4.64 (2H, m), 2.90 (2H, s), 2.19 (6H, s), 1.88 - 1.82 (2H, m), 1.73 - 1.67 (2H, m)

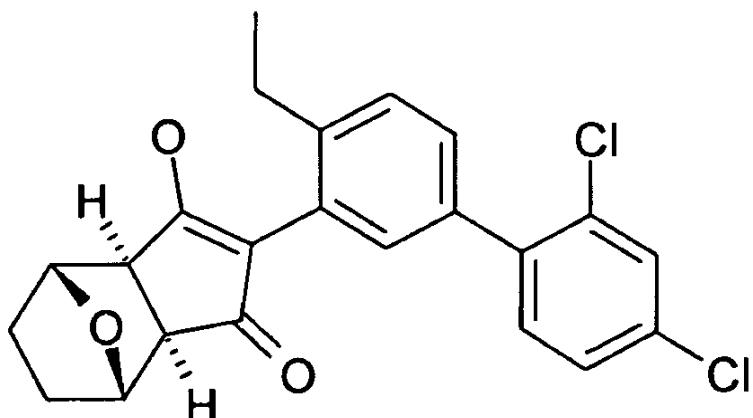
30

【0229】

例 4

(1 R S , 2 S R , 6 R S , 7 S R) - 4 - (2 ' , 4 ' - ジクロロ - 4 - エチルビフェン - 3 - イル) - 1 0 - オキサトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² , 6] デカン - 3 , 5 - ジオンの調製

【化70】



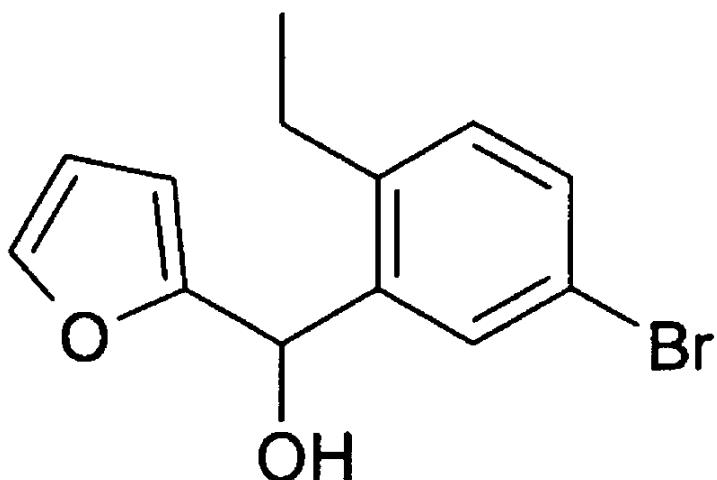
10

【0230】

工程1：(5-ブロモ-2-エチルフェニル)フラン-2-イルメタノールの調製

【化71】

20



30

【0231】

4-ブロモ-2-ヨードエチルベンゼン (50.0 g, 0.161 mol) を無水テトラヒドロフラン (250 ml) 中に溶解させ、窒素雰囲気下に -70 に冷却する。イソプロピルマグネシウムクロリド (テトラヒドロフラン中の 2 M 溶液、100 ml, 0.200 mmol) を 40 分間にわたって激しい攪拌とともに、外部冷却によって -60 未満に維持して滴下しながら添加する。添加が完了したときに、反応物を -70 で 20 分間攪拌し、その後、1 時間 20 分間にわたって、室温にまで暖める。その後、反応混合物を -70 に冷却し、そして、テトラヒドロフラン (50 ml) 中の 2-フルアルデヒド (16 ml, 18.6 g, 19.0 mmol) の溶液を 40 分間にわたって滴下して添加する。添加が完了したときに、反応物を室温に暖め、そして室温で 3 時間攪拌する。飽和塩化アンモニウム水溶液 (約 500 ml) を添加し、混合物を酢酸エチルで抽出する。有機溶液を合わせ、ブラインで洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、減圧下で濃縮させる。残留物をシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーによってさらに精製し、(5-

40

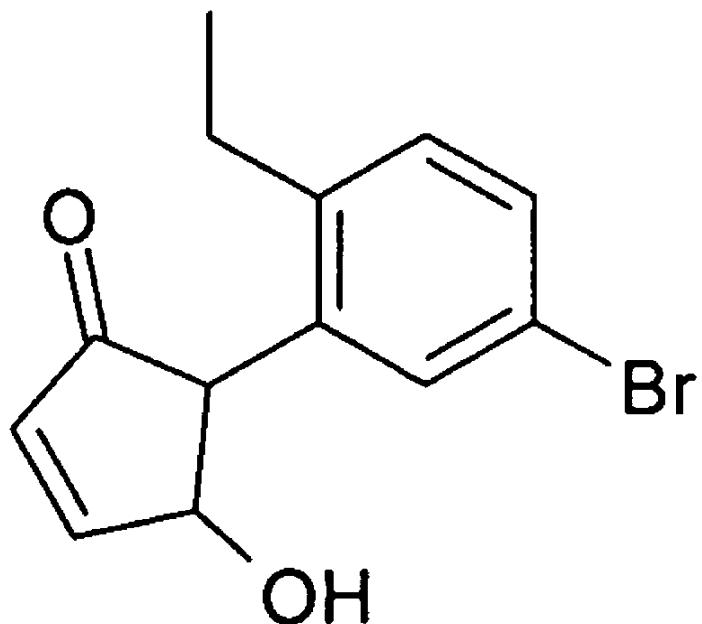
50

プロモ - 2 - エチルフェニル) フラン - 2 - イルメタノールを提供する。

【0232】

工程2: 5 - (5 - プロモ - 2 - エチルフェニル) - 4 - ヒドロキシシクロペント - 2 - エノンの調製

【化72】



10

20

【0233】

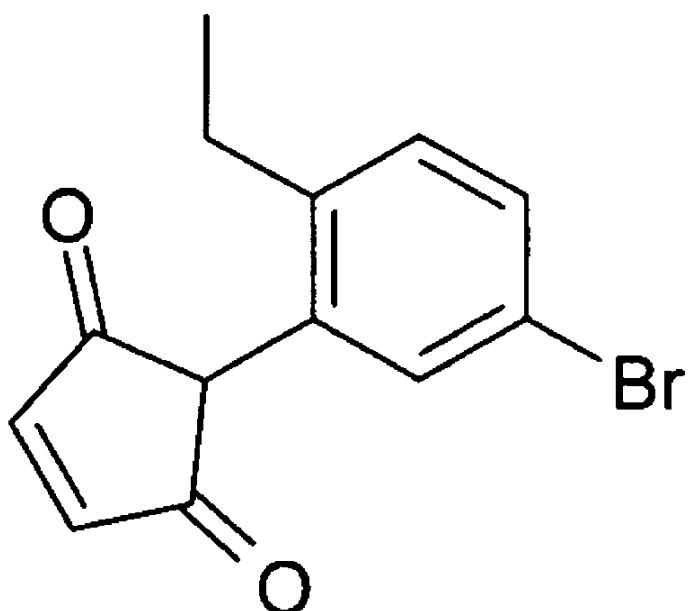
アセトン(1150ml)及び水(170ml)中の(5 - プロモ - 2 - エチルフェニル)フラン - 2 - イルメタノール(40.73g, 0.145mol)の溶液を55に加熱し、そして30滴のポリリン酸を添加する。この混合物を55で44時間攪拌し、その後、室温に冷却する。反応混合物を減圧下に濃縮し、アセトンのほとんどを除去し、その後、酢酸エチル(500ml)を添加し、そして反応混合物を分割する。水性相を酢酸エチル中に抽出し、有機溶液を合わせ、飽和重炭酸ナトリウム溶液及びブラインで洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、ろ過し、そしてろ液を減圧下に濃縮させる。残留物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィーによって精製し、5 - (5 - プロモ - 2 - エチルフェニル) - 4 - ヒドロキシシクロペント - 2 - エノンを提供する。

30

【0234】

工程3: 2 - (5 - プロモ - 2 - エチルフェニル)シクロペント - 4 - エン - 1 , 3 - ジオンの調製

【化73】



10

20

【0235】

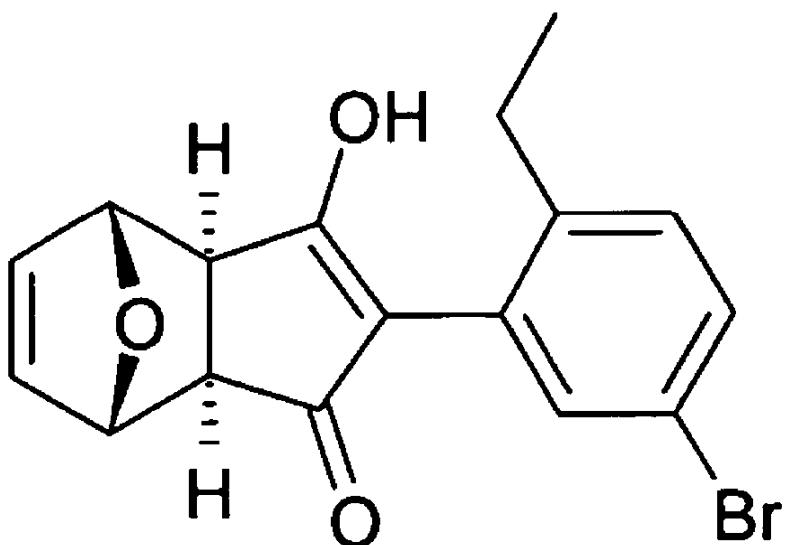
ジョーンズ試薬 (Jone's reagent) (75 ml の 1.67 M 溶液、125 mmol) を、アセトン (400 ml) 中の 5 - (5 - ブロモ - 4 - エチルフェニル) - 4 - ヒドロキシシクロペント - 2 - エノン (33 g、117 mmol) の冷却された (アイスバス) 溶液に 30 分間にわたって滴下して添加する。この混合物を 20 分間攪拌し、その後、冷却バスを取り外し、混合物を室温で 1 時間攪拌する。その黄色のスラリーにイソプロパノール (150 ml) を添加し、混合物を室温で 2 時間攪拌する。この混合物を酢酸エチルで希釈し、ブラインで洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、ろ過し、そしてろ液を減圧下に蒸発させ、2 - (5 - ブロモ - 2 - エチルフェニル) シクロペント - 4 - エン - 1 , 3 - ジオンを提供する。

30

【0236】

工程 4 : (1RS, 2SR, 6RS, 7SR) - 4 - (5 - ブロモ - 2 - エチルフェニル) - 10 - オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デス - 8 - エン - 3 , 5 - ジオンの調製

【化74】



10

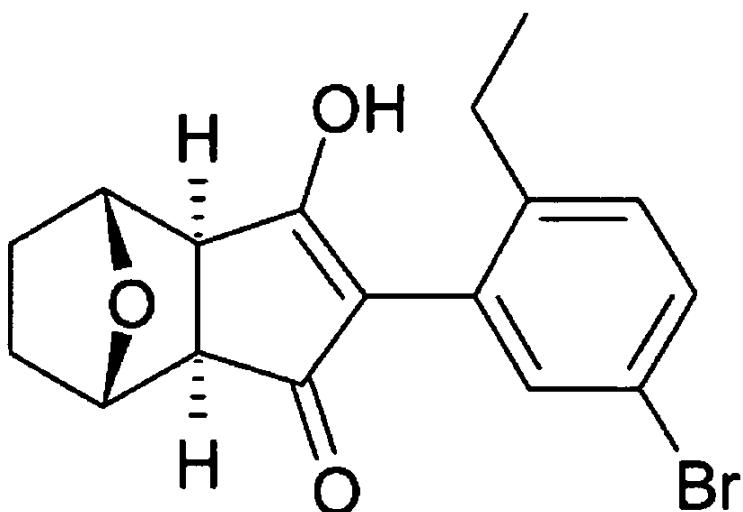
フラン (4.0 ml、55 mmol) 及びヨウ化マグネシウム (1.00 g、3.6 mmol) を、ジクロロメタン (20 ml) 中の 2 - (5 - ブロモ - 2 - エチルフェニル) シクロペント - 4 - エン - 1 , 3 - ジオン (5.0 g、17.9 mmol) の溶液に添加し、混合物を室温で 3 日間攪拌する。さらなる量のフラン (1.3 ml、17.8 mmol) を添加し、攪拌を 18 時間継続し、その後、さらなる量のフラン (1.3 ml、17.8 mmol) を添加し、混合物を 48 時間攪拌し、その後、室温で 5 日間静置させる。反応混合物をメタノール中に溶解させ、減圧下に濃縮させる。残留物をシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって精製し、(1RS, 2SR, 6RS, 7SR) - 4 - (5 - ブロモ - 2 - エチルフェニル) - 10 - オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デス - 8 - エン - 3 , 5 - ジオンを提供する。

20

【0237】
工程 5 : (1RS, 2SR, 6RS, 7SR) - 4 - (5 - ブロモ - 2 - エチルフェニル) - 10 - オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン - 3 , 5 - ジオンの調製

30

【化75】



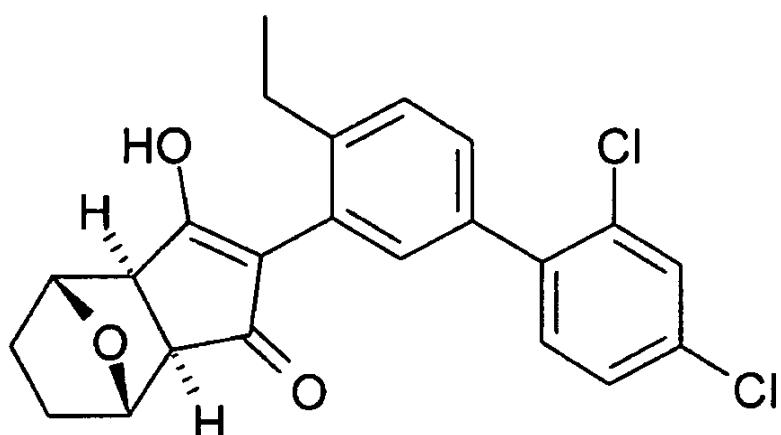
【0238】

メタノール(250ml)中の(1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(5-ブロモ-2-エチルフェニル)-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デス-8-エン-3,5-ジオン(3.00g、8.6mmol)の溶液を、炭素上5%パラジウムで、3.5バールで室温において2時間水素化する。触媒を珪藻土を通してろ過することで除去し、溶剤を減圧下で蒸発させ、(1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(5-ブロモ-2-エチルフェニル)-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3,5-ジオンを提供する。

【0239】

工程6：(1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(2',4'-ジクロロ-4-エチルビフェン-3-イル)-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3,5-ジオンの調製

【化76】



【0240】

脱気した1,2-ジメトキシエタン(1.5ml)中の(1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(5-ブロモ-2-エチルフェニル)-10-オキサトリシクロ[5.2.

10

20

30

40

50

1. 0^{2+} [デス-8-エン-3,5-ジオン (104 mg, 0.3 mmol)、2,4-ジクロロフェニルボロン酸 (114 mg, 0.6 mmol) 及びフッ化セシウム (449 mg, 3.0 mmol) の混合物を、窒素下に室温で40分間攪拌する。 [1,1'-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) 錫体をジクロロメタン (39 mg, 0.06 mmol) とともに添加し、次いで、さらなる量の1,2-ジクロロメトキシエタン (1 ml) を添加し、反応混合物を80 °C に16時間加熱する。この混合物を室温に冷却し、その後、ジクロロメタンで希釈し、珪藻土の小プラグを通してろ過する。ろ液を減圧下に濃縮し、残留物をシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーによって精製し、(1RS, 2SR, 6RS, 7SR)-4-(2',4'-ジクロロ-4-エチルビフェン-3-イル)-1,7-ジメチル-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3,5-ジオンを提供する。 10

¹H NMR (400MHz, d₄-MeOH) δ 7.52 - 7.51 (1H, m), 7.35 - 7.32 (4H, m), 7.03 (1H, s), 4.61 - 4.60 (2H, m), 2.84 (2H, s), 2.52 (2H, q), 1.82 - 1.79 (2H, m), 1.67 - 1.64 (2H, m), 1.12 (3H, t)

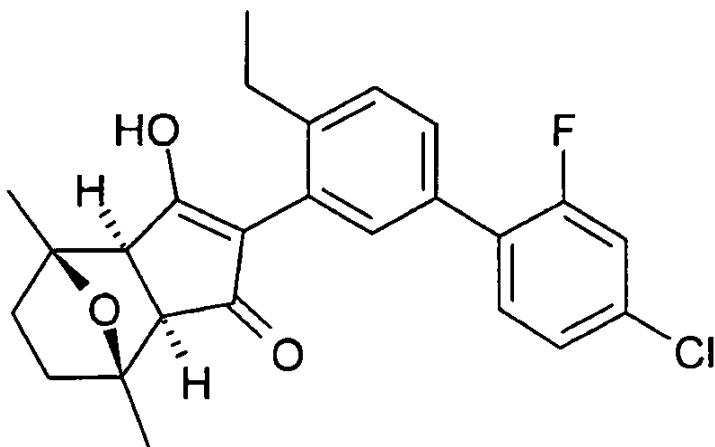
【0241】

例5

(1RS, 2SR, 6RS, 7SR)-4-(4'-クロロ-4-エチル-2'-フルオロビフェン-3-イル)-1,7-ジメチル-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3,5-ジオンの調製

【化77】

20

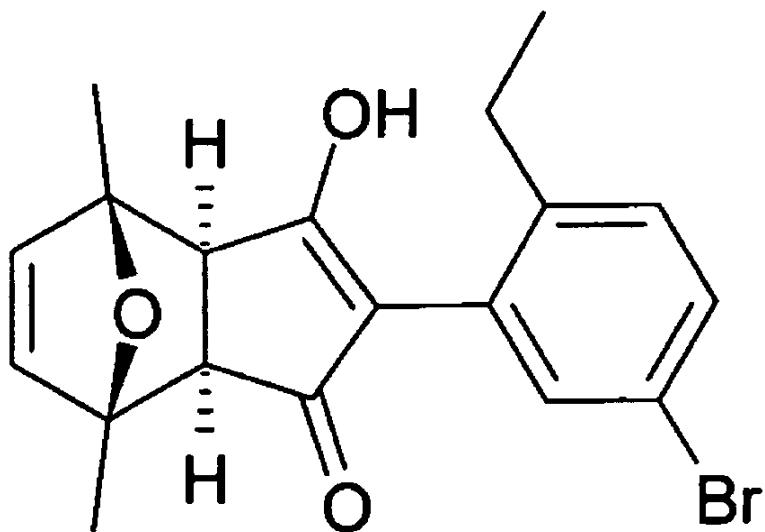


30

【0242】

工程1：(1RS, 2SR, 6RS, 7SR)-4-(5-ブロモ-2-エチルフェニル)-1,7-ジメチル-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デス-8-エン-3,5-ジオンの調製

【化78】



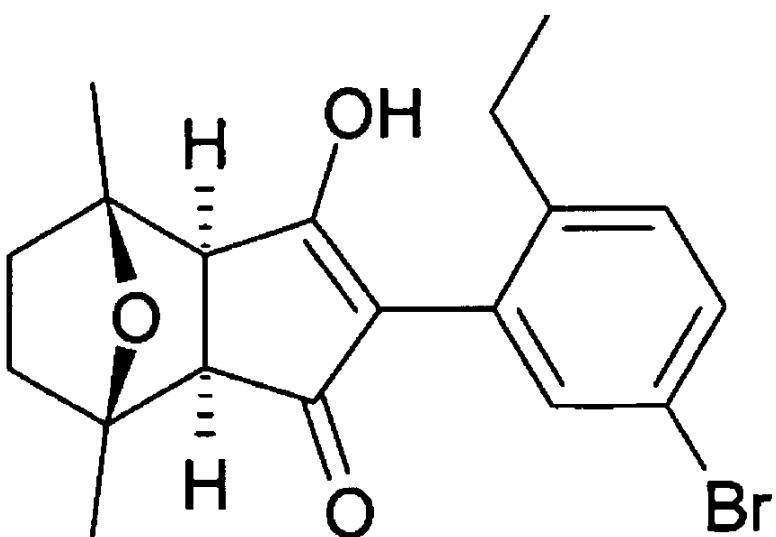
【0243】

2,5-ジメチルフラン (2.3 ml, 21.6 mmol) 及びヨウ化マグネシウム (0.40 g, 1.4 mmol) を、ジクロロメタン (10 ml) 中の 2-(5-ブロモ-2-エチルフェニル)シクロペント-4-エン-1,3-ジオン (2.0 g, 7.2 mmol) の溶液に添加し、混合物を3日間室温で攪拌する。反応混合物を減圧下に濃縮し、残留物をシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーによって精製し、(1RS, 2SR, 6RS, 7SR)-4-(5-ブロモ-2-エチルフェニル)-1,7-ジメチル-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デス-8-エン-3,5-ジオンを提供する。

【0244】

工程2: (1RS, 2SR, 6RS, 7SR)-4-(5-ブロモ-2-エチルフェニル)-1,7-ジメチル-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3,5-ジオンの調製

【化79】



10

20

30

40

50

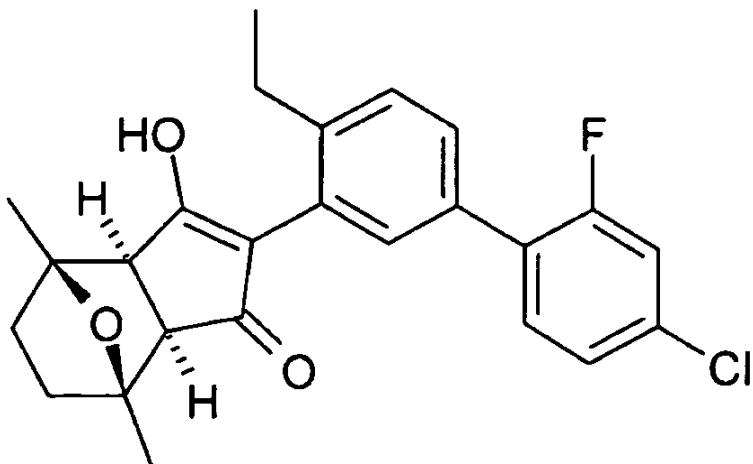
【0245】

メタノール(200ml)中の(1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(5-ブロモ-2-エチルフェニル)-1,7-ジメチル-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デス-8-エン-3,5-ジオン(1.63g,4.3mmol)の溶液を、炭素上5%パラジウムで、室温で3.5バルにおいて1時間30分間水素化する。触媒を珪藻土を通してろ過することで除去し、溶剤を減圧下で蒸発させる。ジエチルエーテルで粉末化して、(1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(5-ブロモ-2-エチルフェニル)-1,7-ジメチル-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3,5-ジオンを提供する。

【0246】

工程3：(1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(4'-クロロ-4-エチル-2'-フルオロビフェン-3-イル)-1,7-ジメチル-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3,5-ジオンの調製

【化80】



10

20

30

【0247】

脱気した1,2-ジメトキシエタン(1.5ml)中の(1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(5-ブロモ-2-エチルフェニル)-1,7-ジメチル-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デス-8-エン-3,5-ジオン(113mg,0.3mmol)、4-クロロ-2-フルオロフェニルボロン酸(103mg,0.6mmol)及びフッ化セシウム(449mg,3.0mmol)の混合物を窒素下に室温で40分間攪拌する。[1,1'-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(I)錯体をジクロロメタン(48mg,0.06mmol)とともに添加し、次いで、さらなる量の1,2-ジメトキシエタン(1ml)を添加し、反応混合物を80に18時間加熱する。この混合物を室温に冷却し、その後、ジクロロメタンで希釈し、珪藻土の小プラグを通してろ過する。ろ液を蒸発させ、残留物をシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーによって精製し、(1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(4'-クロロ-4-エチル-2'-フルオロビフェン-3-イル)-1,7-ジメチル-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3,5-ジオンを提供する。

¹H NMR (400MHz, d₄-MeOH) 7.45 - 7.43 (1H, m), 7.38 - 7.31 (2H, m), 7.16 - 7.13 (3H, m), 2.78 (2H, br. s), 2.54 (2H, br. m), 1.75 - 1.70 (4H, m), 1.56 (6H, s), 1.15 (3H, t)

【0248】

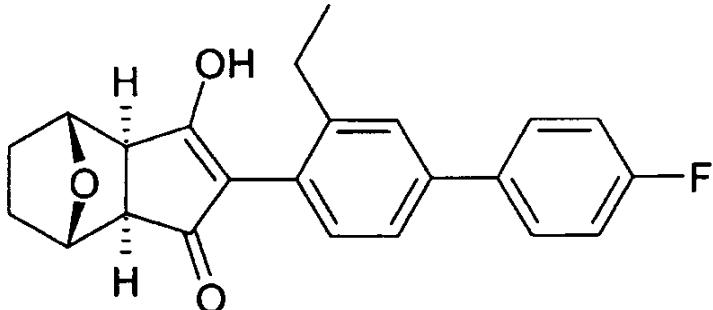
例6

40

50

(1R S, 2S R, 6R S, 7S R)-4-(3-エチル-4'-フルオロビフェン-4-イル)-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3,5-ジオンの調製

【化81】



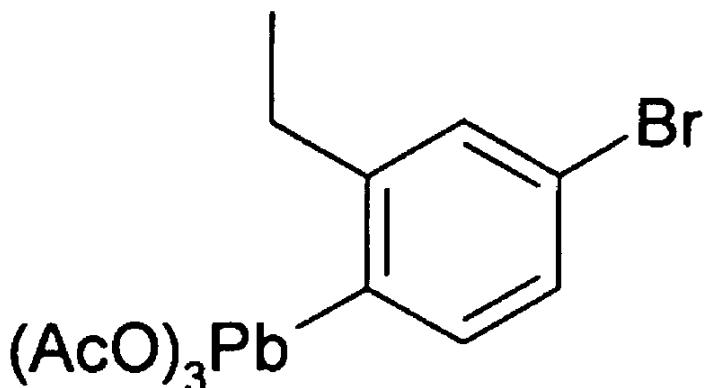
10

【0249】

工程1：4-ブロモ-2-エチルフェニル鉛トリアセテートの調製

【化82】

20



30

【0250】

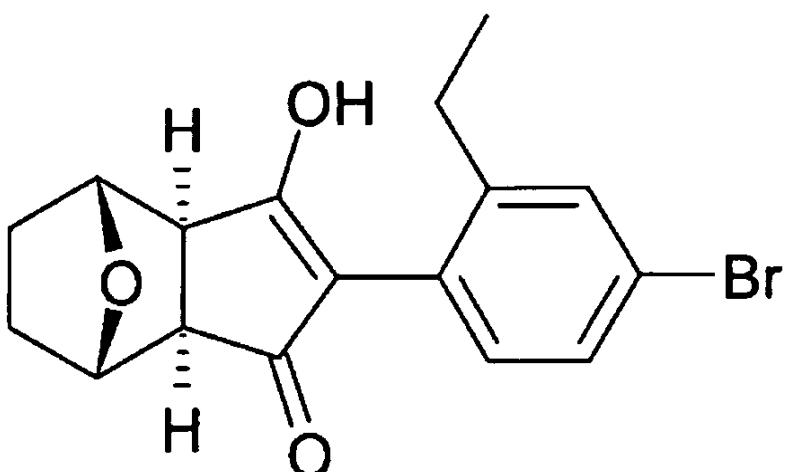
乾燥クロロホルム(30ml)を、四酢酸鉛(8.52g、19.3mmol)及び酢酸第二水銀(0.28g、0.875mmol)の混合物に、窒素雰囲気下に添加し、反応混合物を攪拌し、そして40℃に加熱する。4-ブロモ-2-エチルフェニルボロン酸(4.0g、17.5mmol)を一度に添加し、混合物を40℃で4時間攪拌する。反応混合物を0℃に冷却し、炭酸カリウム(2.66g、19.3mmol)を分わけして添加する。混合物を5分間攪拌し、その後、珪藻土の小プラグを通してろ過し、クロロホルムで洗浄する。ろ液を減圧下で濃縮し、4-ブロモ-2-エチルフェニル鉛トリアセテートを提供する。

40

【0251】

工程2：(1R S, 2S R, 6R S, 7S R)-4-(4-ブロモ-2-エチルフェニル)-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3,5-ジオンの調製

【化 8 3】



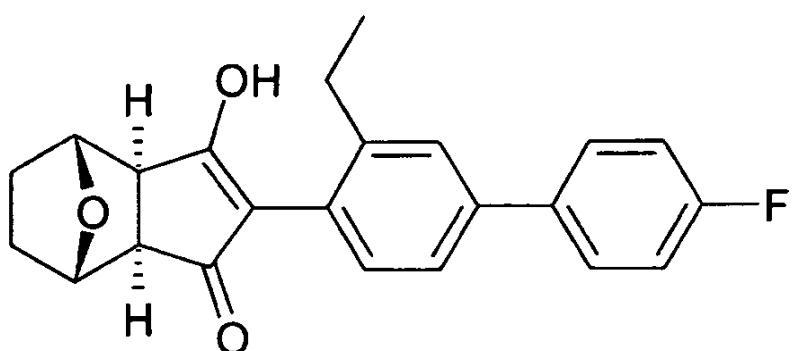
【0252】

4-ジメチルアミノピリジン (3.67 g, 30.0 mmol) 及びトルエン (10 ml) を、クロロホルム (40 ml) 中の (1RS, 2SR, 6RS, 7SR) - 10 - オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン - 3, 5 - ジオン (1.0 g, 6.0 mmol) に添加し、反応混合物を 80 ℃ に加熱する。4-ブロモ - 2 - エチルフェニル鉛トリアセテート (5.13 g, 9.04 mmol) を分わけして 20 分間にわたって添加し、いったん、添加が完了したら、反応混合物を 80 ℃ でさらに 4 時間攪拌する。この混合物を室温に冷却し、2 M 塩酸水溶液 (40 ml) を添加し、混合物を 15 分間激しく攪拌し、その後、珪藻土の小プラグを通してろ過し、ジクロロメタン (40 ml) で洗浄する。有機相を分離し、水性相をジクロロメタンで抽出する。有機溶液を合わせ、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、ろ過し、そしてろ液を減圧下に濃縮させる。残留物をシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーによって精製し、(1RS, 2SR, 6RS, 7SR) - 4 - (4 - ブロモ - 2 - エチルフェニル) - 10 - オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン - 3, 5 - ジオンを提供する。

【0253】

工程 3 : (1RS, 2SR, 6RS, 7SR) - 4 - (3 - エチル - 4' - フルオロビフェン - 4 - イル) - 10 - オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン - 3, 5 - ジオンの調製

【化 8 4】



【0254】

(1RS, 2SR, 6RS, 7SR) - 4 - (4 - プロモ - 2 - エチルフェニル) - 10 - オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン - 3, 5 - ジオン(200mg、0.57mmol)、4 - フルオロフェニルボロン酸(112mg、0.80mmol)及びフッ化セシウム(260mg、1.71mmol)の混合物を、脱気した1, 2 - ジメトキシエタン(5ml)中で室温にて窒素雰囲気下に40分間攪拌する。[1, 1' - 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)錯体をジクロロメタン(74mg、0.09mmol)とともに添加し、反応混合物を80℃に20時間加熱する。この混合物を室温に冷却し、その後、珪藻土の小プラグを通してろ過し、2M塩酸水溶液及びジクロロメタンで洗浄する。有機相を回収し、水性相をジクロロメタンで抽出する。有機溶液を合わせ、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、ろ過し、そしてろ液を減圧下に濃縮する。残留物をシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーによって精製し、(1RS, 2SR, 6RS, 7SR) - 4 - (3 - エチル - 4' - フルオロビフェン - 4 - イル) - 10 - オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン - 3, 5 - ジオンを提供する。

¹H NMR (400MHz, d₄-MeOH) δ H 7.62 (2H, m), 7.46 (1H, m), 7.39 (1H, dd), 7.15 (2H, m), 7.06 (1H, d), 4.61 (2H, m), 2.85 (2H, s), 2.53 (2H, q), 1.78-1.86 (2H, m) 1.63-1.70 (2H, m), 1.12 (3H, t)

【0255】

下記の表1中のさらなる化合物は同様の出発材料を用いて同様の方法によって調製される。

プロトンNMRスペクトルで、1つより多くの互変異性体又は回転配座異性体が観測される場合には、下記に示すデータは互変異性体又は配座異性体の混合物についてのものである。

【0256】

10

20

【表 10】

表 T1

化合物番号	構 造	¹ H nmr (特に記載がなければ CDCl ₃) 又は他の物理データ
T1		δ_H 7.52 – 7.19 (7H, m), 4.62 – 4.58 (2H, m), 2.69- 2.67 (2H, m), 2.12 (3H, s), 1.76 – 1.73 (2H, m), 1.47 – 1.41 (2H, m).
T2		δ_H 7.61 – 7.18 (7H, m), 4.62 (2H, br.s), 2.85 (2H, br. s), 2.52 (2H, q), 1.86 - 1.78 (2H, m), 1.68 – 1.63 (2H, m), 1.11 (3H, t).
T3		δ_H 7.51 – 7.47 (3H, m), 7.40 - 7.37 (3H, m), 7.23 (1H, apparent s), 2.81 (2H, br. s), 2.60 - 2.53 (2H, m), 1.75 – 1.72 (4H, m), 1.58 (6H, s), 1.16 (3H, t).
T4		δ_H 7.52 - 7.47 (3H, m), 7.40 - 7.37 (3H, m), 7.25 (1H, m), 6.51 (2H, s), 5.10 (2H, br. s), 2.81 (2H, br. s), 2.53 (2H, q), 1.15 - 1.12 (3H, m).
T5		δ_H 7.31 - 7.10 (7H, m), 6.54 - 6.49 (2H, m), 5.17 (1H, s), 5.13 (1H, s), 3.16 (1H, d), 2.77 (1H, d), 2.26 (3H, s).
T6		(d ₄ -MeOH) δ_H 7.60 (2H, d), 7.43 (2H, t), 7.39 - 7.31 (3H, m), 4.64 (2H, m), 2.90 (2H, s), 2.19 (6H, s), 1.88 – 1.82 (2H, m), 1.73 - 1.67 (2H, m).
T7		δ_H 7.55 (2H, d), 7.43 (2H, t), 7.36 - 7.30 (3H, m), 3.03 (1H, d), 2.69 (1H, d), 2.24 (3H, s), 2.18 (3H, s), 1.80-1.70 (4H, m), 1.57 (d, 6H).

10

20

30

40

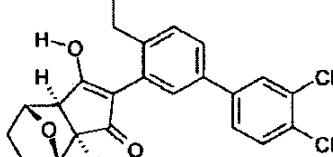
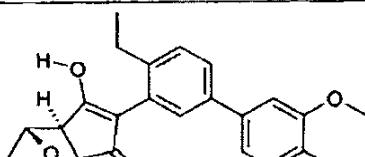
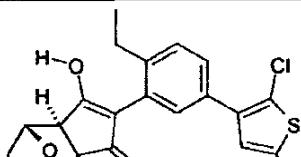
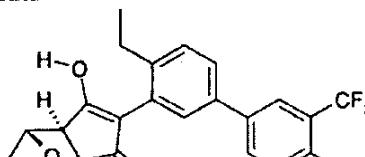
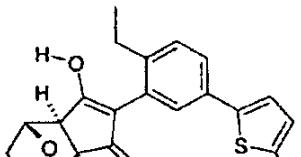
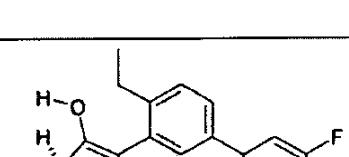
【0257】

【表 1 1】

化合物番号	構 造	¹ H nmr (特に記載がなければ CDCl ₃) 又は他の物理データ	
T8		δ_H 7.56 (2H, d), 7.43 (2H, t), 7.36-7.31 (3H, m), 4.70 (0.5H, d), 4.66 (0.5H, d), 3.08 (0.5H, d), 2.94 (0.5H, d), 2.83 (0.5H, d), 2.62 (0.5H, d), 2.23 (3H, d), 2.18 (H, s), 2.04 - 1.94 (1H, m), 1.69 - 1.59 (6H, m).	10
T9		δ_H 7.47 (2H, d), 7.32 (2H, d), 7.24 (2H, d), 6.99 (1H, br s), 4.72 (2H, s), 2.96 (1H, br s), 2.73 (1H, br s), 2.47 (4H, br m), 2.39 (3H, s), 1.84 (2H, br s), 1.58 (2H, d), 1.1 (6H, m).	
T10		(d ₄ -MeOH) δ_H 7.48 - 7.41 (2H, m), 7.34 (1H, d), 7.26 - 7.24 (2H, m), 7.15 (1H, s), 4.61 (2H, s), 2.85 (2H, s), 2.51 (2H, q), 1.82 - 1.80 (2H, m), 1.65 (2H, d), 1.11 (3H, t).	20
T11		(d ₄ -MeOH) δ_H 7.52 - 7.51 (1H, m), 7.35 - 7.32 (4H, m), 7.03 (1H, s), 4.61 - 4.60 (2H, m), 2.84 (2H, s), 2.52 (2H, q), 1.82 - 1.79 (2H, m), 1.67 - 1.64 (2H, m), 1.12 (3H, t).	30
T12		(d ₄ -MeOH) δ_H 7.59 - 7.56 (2H, m), 7.51 (1H, dd), 7.42 - 7.39 (2H, m), 7.35 (1H, d), 7.26 (1H, d), 6.36 (2H, s), 2.80 (2H, s), 2.54 (2H, q), 1.63 (6H, s), 1.12 (3H, t).	
T13		δ_H 7.28 (1H, s), 7.17 - 7.11 (4H, m), 6.96 (1H, s), 4.63 (2H, s), 2.73 (2H, s), 2.51 - 2.46 (2H, m), 2.22 (3H, s), 1.79 (2H, br. m), 1.55 (2H, d), 1.10 (3H, t).	40

【 0 2 5 8 】

【表 1 2】

化合物番号	構 造	¹ H nmr (特に記載がなければ CDCl ₃) 又は他の物理データ	
T14		δ_H 7.60 (1H, s), 7.38 – 7.36 (3H, br. m), 7.29 – 7.27 (1H, br. m), 7.20 (1H, br. s), 4.65 (2H, s), 2.70 (2H, br. s), 2.50 – 2.40 (2H, br. m), 1.77 (2H, br. s), 1.49 (2H, br. s), 1.09 (3H, br. s).	10
T15		δ_H 7.41 (1H, d), 7.31 (2H, t), 7.22 (1H, br. s), 7.09 – 7.04 (2H, m), 4.66 (2H, s), 3.91 (3H, s), 2.75 (2H, s), 2.50 – 2.45 (2H, q), 1.82 – 1.80 (2H, m), 1.56 (2H, d), 1.09 (3H, t).	
T16		δ_H 7.42 (1H, d), 7.28 (1H, d), 7.15 (1H, s), 6.87 (1H, s), 4.65 (2H, s), 2.71 (2H, s), 2.50 – 2.48 (2H, m), 1.77 (2H, br. s), 1.50 (2H, br. s), 1.13 – 1.08 (3H, br. m).	20
T17		δ_H 7.86 (1H, s), 7.65 (1H, s), 7.51 – 7.30 (4H, m), 4.70 (2H, s), 2.77 – 2.55 (4H, m), 1.82 (2H, br. s), 1.55 (2H, br. s), 1.15 (3H, br. apparent s).	30
T18		δ_H 7.56 – 7.54 (1H, br. m), 7.36 – 7.34 (1H, m), 7.22 – 7.18 (1H, m), 6.98 (1H, s), 6.82 (1H, s), 4.67 (2H, s), 2.73 (2H, s), 2.47 – 2.40 (2H, m), 1.79 (2H, s), 1.52 (2H, s), 1.09 (3H, br. apparent s).	
T19		δ_H 7.41 – 7.38 (1H, m), 7.35 (1H, d), 7.30 (2H, d), 7.24 – 7.21 (2H, br. m), 4.66 (2H, s), 2.73 (2H, s), 2.51 – 2.46 (2H, m), 1.80 – 1.78 (2H, m), 1.52 (2H, d), 1.10 (3H, t).	40

【 0 2 5 9 】

【表 1 3】

化合物番号	構 造	¹ H nmr (特に記載がなければ CDCl ₃) 又は他の物理データ	
T20		δ_H 7.79 – 7.71 (2H, m), 7.22 – 7.20 (2H, m), 7.08 – 7.02 (2H, br. m), 4.75 (2H, s), 2.58 – 2.53 (4H, m), 1.85 – 1.84 (2H, br. m), 1.58 (2H, d), 1.08 (3H, t).	10
T21		δ_H 7.65 – 7.63 (1H, m), 7.32 – 7.26 (3H, m), 7.06 (1H, s), 4.64 (2H, s), 2.73 (2H, s), 2.50 – 2.48 (2H, m), 1.80 – 1.79 (2H, m), 1.54 – 1.53 (2H, m), 1.12 – 1.07 (3H, m).	
T22		δ_H 7.37 – 7.32 (2H, m), 7.13 (1H, br. s), 6.98 (2H, d), 4.69 (2H, s), 2.75 – 2.53 (4H, m), 1.81 (2H, br. s), 1.55 (2H, br. s), 1.14 (3H, t).	20
T23		(d ₄ -MeOH) δ_H 7.45 – 7.43 (1H, m), 7.38 – 7.31 (2H, m), 7.16 – 7.13 (3H, m), 2.78 (2H, br. s), 2.54 (2H, br. m), 1.75 – 1.70 (4H, m), 1.56 (6H, s), 1.15 (3H, t)	
T24		(d ₄ -MeOH) δ_H 7.52 (1H), 7.37 – 7.34 (4H, m), 7.05 (1H, s), 2.85 (2H, s), 2.56 – 2.54 (2H, m), 1.85 – 1.81 (2H, m), 1.69 – 1.66 (2H, m), 1.52 (6H, s), 1.14 (3H, t)	30
T25		(d ₄ -MeOH) δ_H 7.58 (2H, d), 7.40 (2H, d), 7.28 (2H, s), 4.61 (2H, m), 2.87 (2H, s), 2.15 (6H, s), 1.82 (2H, m), 1.67 (2H, m)	
T26		(d ₆ -DMSO) δ_H 7.80 (2H, d), 7.74 (2H, d), 7.31 (2H, s), 4.46 (2H, s), 2.73 (2H, s), 2.04 (6H, d), 1.61 (2H, m), 1.51 (2H, m)	40

【 0 2 6 0 】

【表 1 4】

化合物番号	構 造	¹ H nmr (特に記載がなければ CDCl ₃) 又は他の物理データ
T27		¹ H nmr (d ₃ -Acetonitrile) δ _H 7.55 (2H, d), 7.33 (2H, s), 7.28 (2H, d), 4.60 (2H, d), 2.85 (2H, s), 2.16 (6H, d), 1.80 (2H, m), 1.65 (2H, m).
T28		¹ H nmr δ _H 7.29 (1H, d), 7.20 – 7.07 (4H, m), 6.91 (1H, s), 2.73 (2H, br. s), 2.52 (2H, br. m), 2.22 (3H, s), 1.68 (4H, s), 1.53 (6H, s), 1.13 (3H, t).
T29		¹ H nmr δ _H 7.59 (1H, s), 7.43 (2H, d), 7.34 (2H, d), 7.17 (1H, s), 2.76 (2H, br. s), 2.52 (2H, br. m), 1.71 (4H, s), 1.54 (6H, s), 1.12 (3H, t).
T30		¹ H nmr δ _H 7.45 (1H, d), 7.35 (1H, d), 7.17 (1H, d), 6.87 (1H, s), 2.78 (2H, br. s), 2.57 – 2.53 (2H, br. m), 1.75 – 1.70 (4H, m), 1.56 (6H, s), 1.14 (3H, t).
T31		¹ H nmr δ _H 7.80 (1H, s), 7.59 (1H, d), 7.46 (2H, dd), 7.35 (1H, d), 7.18 (1H, s), 2.76 (2H, br. s), 2.50 (2H, br. apparent s), 1.69 (4H, s), 1.54 (6H, s), 1.12 (3H, t).
T32		¹ H nmr δ _H 7.35 (1H, d), 7.22 (1H, d), 7.11 (1H, s), 6.96 (1H, d), 6.82 (1H, d), 2.68 (2H, s), 2.44 (2H, br. apparent s), 1.64 (4H, s), 1.51 (6H, s), 1.07 (3H, t).
T33		¹ H nmr δ _H 7.42 – 7.21 (5H, m), 7.14 (1H, s), 2.71 (2H, br. s), 2.49 – 2.47 (2H, br. m), 1.68 (4H, s), 1.52 (6H, s), 1.10 (3H, t).

10

20

30

40

【 0 2 6 1 】

【表 1 5 】

化合物番号	構 造	¹ H nmr (特に記載がなければ CDCl ₃) 又は他の物理データ	
T34		δ _H 7.67 (1H, d), 7.51 (1H, s), 7.15 (2H, br. s), 6.94 – 6.88 (2H, m), 2.57 (4H, br. m), 1.76 – 1.72 (4H, br. m), 1.63 (6H, br. s), 1.09 (3H, t).	10
T35		δ _H 7.63 (1H, d), 7.38 (2H, s), 7.29 (1H, d), 7.12 (1H, s), 2.81 (2H, br. s), 2.57 (2H, br. m), 1.76 – 1.71 (4H, m), 1.57 (6H, s), 1.17 (3H, t).	
T36		δ _H 7.42 – 7.37 (2H, m), 7.11 (1H, s), 7.01 – 6.99 (2H, m), 2.60 – 2.53 (3H, m), 2.00 (1H, s), 1.76 – 1.71 (4H, m), 1.57 (6H, s), 1.17 (3H, t).	20
T37		δ _H 7.40 (1H, d), 7.35 – 7.33 (1H, m), 7.16 – 7.13 (2H, m), 7.10 – 7.06 (1H, m), 2.72 (2H, br. s), 2.50 – 2.49 (2H, br. m), 1.68 (4H, s), 1.53 (6H, s), 1.12 (3H, t).	
T38		δ _H 7.32 – 7.27 (2H, br. m), 7.04 – 7.02 (3H, br. m), 2.82 – 2.67 (2H, br. m), 2.51 (2H, s), 1.69 (4H, s), 1.53 (6H, s), 1.13 (3H, t).	30
T39		δ _H 7.41 (1H, d), 7.31 – 7.29 (2H, m), 7.10 (1H, dd), 7.01 (1H, br. s), 2.79 (2H, br. s), 2.61 – 2.53 (2H, m), 1.76 – 1.71 (4H, m), 1.57 (6H, s), 1.18 (3H, t).	40

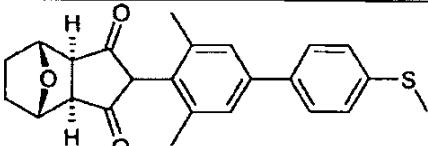
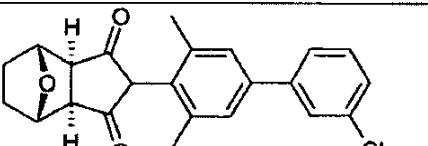
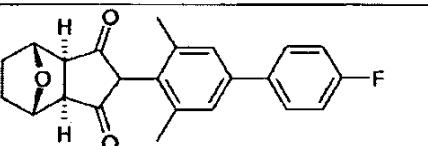
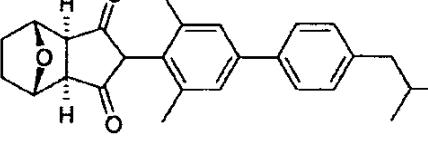
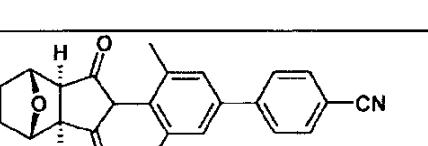
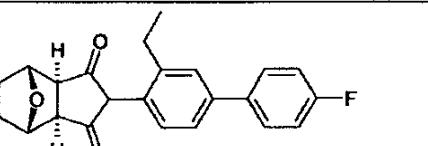
【 0 2 6 2 】

【表 1 6】

化合物番号	構 造	¹ H nmr (特に記載がなければ CDCl ₃) 又は他の物理データ
T40		(d ₆ -acetone) δ _H 7.50 – 7.43 (3H, m), 7.36 (1H, d), 7.19 (1H, s), 2.83 (2H, br, s), 2.58 (2H, q), 1.81 – 1.77 (2H, m), 1.63 – 1.60 (2H, m), 1.50 (6H, s), 1.13 (3H, t).
T41		(d ₆ -DMSO) δ _H 7.55 (2H, d), 7.28 (2H, d), 7.26 (2H, s), 4.52 (2H, s), 2.80 (2H, s), 2.64 (2H, q), 2.07 (6H, d), 1.68 (2H, m), 1.57 (2H, m), 1.21 (3H, t).
T42		(d ₆ -DMSO) δ _H 7.57 (2H, d), 7.24 (2H, s), 7.01 (2H, d), 4.52 (2H, s), 3.79 (3H, s), 2.80 (2H, s), 2.08 (6H, d), 1.67 (2H, m), 1.57 (2H, m).
T43		(d ₄ -methanol) δ _H 7.61 (2H, dd), 7.49 (1H, d), 7.39-7.45 (3H, m), 7.08 (1H, dd), 4.62 (2H, s), 2.85 (2H, s), 2.54 (2H, q), 1.79-1.86 (2H, m), 1.67 (2H, m), 1.13 (3H, t).
T44		δ _H 7.50 (2H, d), 7.40 (1H, m), 7.10 (2H, d), 4.50 (2H, s), 2.80 (2H, s), 2.10 (6H, d), 1.70 (2H, m), 1.40 (2H, d).
T45		δ _H 7.50 (2H, d), 7.20 (4H, m), 4.40 (2H, m), 2.80 (2H, m), 2.00 (6H, d), 1.60 (2H, m), 1.50 (2H, d).
T46		δ _H 7.50 (1H, d), 7.40 (1H, s), 7.35 (1H, d), 7.10 (2H, d), 4.50 (2H, s), 2.80 (2H, s), 2.10 (6H, s), 1.70 (2H, m), 1.40 (2H, d).
T47		δ _H 7.50 (2H, d), 7.40 (2H, s), 7.20 (2H, s), 4.50 (2H, s), 2.80 (2H, m), 2.00 (6H, d), 1.65 (2H, m), 1.50

【 0 2 6 3 】

【表 1 7】

化合物番号	構造	¹ H nmr (特に記載がなければ CDCl ₃) 又は他の物理データ
T48		¹ H nmr (2H, d), 1.20 (9H, s).
T49		δ_H 7.60 (2H, d), 7.30 (2H, d), 7.20 (2H, s), 4.50 (2H, s), 2.80 (2H, m), 2.50 (3H, s), 2.00 (6H, d), 1.65 (2H, m), 1.50 (2H, d).
T50		δ_H 7.60 (2H, m), 7.20 (4H, m), 4.40 (2H, m), 2.80 (2H, m), 2.00 (6H, d), 1.60 (2H, m), 1.50 (2H, d).
T51		δ_H 7.50 (2H, m), 7.20 (2H, s), 7.15 (2H, d), 4.40 (2H, m), 3.70 (2H, m), 2.40 (2H, m), 2.00 (6H, d), 1.80 (1H, m), 1.60 (2H, m), 1.50 (2H, d), 1.08 (6H, d).
T52		δ_H 7.70 (2H, m), 7.30 (4H, m), 4.40 (2H, m), 2.80 (2H, m), 2.00 (6H, d), 1.60 (2H, m), 1.50 (2H, d).
T53		(d ₄ -methanol) δ_H 7.62 (2H, m), 7.46 (1H, m), 7.39 (1H, dd), 7.15 (2H, m), 7.06 (1H, d), 4.61 (2H, m), 2.85 (2H, s), 2.53 (2H, q), 1.78-1.86 (2H, m) 1.63-1.70 (2H, m), 1.12 (3H, t).

【0264】

以下の表 1 ~ 192 の化合物は類似の方法で得ることができる。表 1 は T - 1 タイプの 252 個の化合物を網羅する。

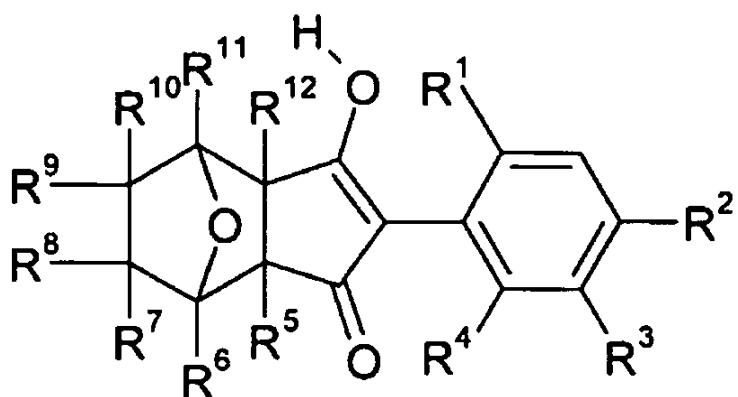
10

20

30

40

【化 8 5】



10

T-1

【0 2 6 5】

20

式中、R¹はメチルであり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

【0 2 6 6】

【表 18】

化合物番号	R ²	R ³
1. 001	フェニル	H
1. 002	2-フルオロフェニル	H
1. 003	3-フルオロフェニル	H
1. 004	4-フルオロフェニル	H
1. 005	2-クロロフェニル	H
1. 006	3-クロロフェニル	H
1. 007	4-クロロフェニル	H
1. 008	2-ブロモフェニル	H
1. 009	3-ブロモフェニル	H
1. 010	4-ブロモフェニル	H
1. 011	2-メチルフェニル	H
1. 012	3-メチルフェニル	H
1. 013	4-メチルフェニル	H
1. 014	4-エチルフェニル	H
1. 015	4-イソプロピルフェニル	H
1. 016	4-イソブチルフェニル	H
1. 017	4-tert-ブチルフェニル	H
1. 018	2-シアノフェニル	H
1. 019	3-シアノフェニル	H
1. 020	4-シアノフェニル	H
1. 021	2-メトキシフェニル	H
1. 022	3-メトキシフェニル	H
1. 023	4-メトキシフェニル	H
1. 024	2-トリフルオロメチルフェニル	H
1. 025	3-トリフルオロメチルフェニル	H
1. 026	4-トリフルオロメチルフェニル	H
1. 027	4-トリフルオロメトキシフェニル	H
1. 028	4-ジフルオロメトキシフェニル	H
1. 029	4-メチルチオフェニル	H
1. 030	4-メチルスルフィニルフェニル	H
1. 031	4-メチルスルホニルフェニル	H

【0267】

【表19】

化合物番号	R ²	R ³
1. 032	4-トリフルオロメチルチオフェニル	H
1. 033	4-トリフルオロメチルスルフィニルフェニル	H
1. 034	4-トリフルオロメチルスルホニルフェニル	H
1. 035	2, 3-ジフルオロフェニル	H
1. 036	2, 4-ジフルオロフェニル	H
1. 037	2, 5-ジフルオロフェニル	H
1. 038	2, 6-ジフルオロフェニル	H
1. 039	3, 4-ジフルオロフェニル	H
1. 040	3, 5-ジフルオロフェニル	H
1. 041	2, 3-ジクロロフェニル	H
1. 042	2, 4-ジクロロフェニル	H
1. 043	2, 5-ジクロロフェニル	H
1. 044	2, 6-ジクロロフェニル	H
1. 045	3, 4-ジクロロフェニル	H
1. 046	3, 5-ジクロロフェニル	H
1. 047	2, 3, 4-トリクロロフェニル	H
1. 048	2, 3, 5-トリクロロフェニル	H
1. 049	2, 3, 6-トリクロロフェニル	H
1. 050	2, 4, 5-トリクロロフェニル	H
1. 051	2, 4, 6-トリクロロフェニル	H
1. 052	3, 4, 5-トリクロロフェニル	H
1. 053	2-クロロ-3-フルオロフェニル	H
1. 054	2-クロロ-4-フルオロフェニル	H
1. 055	2-クロロ-4-フルオロフェニル	H
1. 056	2-クロロ-4-フルオロフェニル	H
1. 057	3-クロロ-2-フルオロフェニル	H
1. 058	3-クロロ-4-フルオロフェニル	H
1. 059	3-クロロ-5-フルオロフェニル	H
1. 060	4-クロロ-2-フルオロフェニル	H
1. 061	4-クロロ-3-フルオロフェニル	H
1. 062	5-クロロ-2-フルオロフェニル	H

【0268】

【表 20】

化合物番号	R ²	R ³
1. 063	4-クロロ-2-メチルフェニル	H
1. 064	4-クロロ-3-メチルフェニル	H
1. 065	4-クロロ-2-トリフルオロメチルフェニル	H
1. 066	4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル	H
1. 067	4-クロロ-2-シアノフェニル	H
1. 068	4-クロロ-3-シアノフェニル	H
1. 069	4-クロロ-2-メトキシフェニル	H
1. 070	4-クロロ-3-メトキシフェニル	H
1. 071	4-フルオロ-2-メチルフェニル	H
1. 072	4-フルオロ-3-メチルフェニル	H
1. 073	4-フルオロ-2-トリフルオロメチルフェニル	H
1. 074	4-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル	H
1. 075	2-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル	H
1. 076	3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル	H
1. 077	2, 3, 4-トリフルオロフェニル	H
1. 078	2, 3, 5-トリフルオロフェニル	H
1. 079	2, 3, 6-トリフルオロフェニル	H
1. 080	2, 4, 5-トリフルオロフェニル	H
1. 081	2, 4, 6-トリフルオロフェニル	H
1. 082	3, 4, 5-トリフルオロフェニル	H
1. 083	3, 4-ジクロロ-2-フルオロフェニル	H
1. 084	3, 4-ジクロロ-5-フルオロフェニル	H
1. 085	4, 5-ジクロロ-2-フルオロフェニル	H
1. 086	2-クロロ-3, 4-ジフルオロフェニル	H
1. 087	2-クロロ-4, 5-ジフルオロフェニル	H
1. 088	2-クロロ-4, 6-ジフルオロフェニル	H
1. 089	3-クロロ-4, 5-ジフルオロフェニル	H
1. 090	3, 4-メチレンジオキシフェニル	H
1. 091	ベンゾ[1, 3]ジオキス-5-イル	H
1. 092	2, 3-ジヒドロベンゾ[1, 4]ジオキシン-6-イル	H
1. 093	2-ナフチル	H

【0269】

【表 21】

化合物番号	R ²	R ³
1. 094	2-ピリジル	H
1. 095	3-ピリジル	H
1. 096	4-ピリジル	H
1. 097	3-クロロピリジン-2-イル	H
1. 098	4-クロロピリジン-2-イル	H
1. 099	5-クロロピリジン-2-イル	H
1. 100	6-クロロピリジン-2-イル	H
1. 101	2-クロロピリジン-3-イル	H
1. 102	4-クロロピリジン-3-イル	H
1. 103	2-クロロピリジン-4-イル	H
1. 104	3-クロロピリジン-4-イル	H
1. 105	2-クロロピリジン-5-イル	H
1. 106	3-クロロピリジン-5-イル	H
1. 107	3-メチルピリジン-2-イル	H
1. 108	4-メチルピリジン-2-イル	H
1. 109	5-メチルピリジン-2-イル	H
1. 110	6-メチルピリジン-2-イル	H
1. 111	2-メチルピリジン-3-イル	H
1. 112	4-メチルピリジン-3-イル	H
1. 113	2-メチルピリジン-4-イル	H
1. 114	3-メチルピリジン-4-イル	H
1. 115	2-メチルピリジン-5-イル	H
1. 116	3-メチルピリジニル-5-イル	H
1. 117	2-トリフルオロメチルピリジン-5-イル	H
1. 118	3-トリフルオロメチルピリジン-5-イル	H
1. 119	2, 6-ジクロロピリジン-3-イル	H
1. 120	2-クロロ-4-メチルピリジン-5-イル	H
1. 121	6-クロロ-2-メチルピリジン-3-イル	H
1. 122	5-クロロチオフェン-2-イル	H
1. 123	2-クロロチオフェン-3-イル	H
1. 124	2, 5-ジクロロチオフェン-3-イル	H

【0270】

【表 2 2】

化合物番号	R ²	R ³
1. 125	1-メチルピラゾル-4-イル	H
1. 126	4-クロロピラゾル-1-イル	H
1. 127	H	フェニル
1. 128	H	2-フルオロフェニル
1. 129	H	3-フルオロフェニル
1. 130	H	4-フルオロフェニル
1. 131	H	2-クロロフェニル
1. 132	H	3-クロロフェニル
1. 133	H	4-クロロフェニル
1. 134	H	2-ブロモフェニル
1. 135	H	3-ブロモフェニル
1. 136	H	4-ブロモフェニル
1. 137	H	2-メチルフェニル
1. 138	H	3-メチルフェニル
1. 139	H	4-メチルフェニル
1. 140	H	4-エチルフェニル
1. 141	H	4-イソプロピルフェニル
1. 142	H	4-イソブチルフェニル
1. 143	H	4-tert-ブチルフェニル
1. 144	H	2-シアノフェニル
1. 145	H	3-シアノフェニル
1. 146	H	4-シアノフェニル
1. 147	H	2-メトキシフェニル
1. 148	H	3-メトキシフェニル
1. 149	H	4-メトキシフェニル
1. 150	H	2-トリフルオロメチルフェニル
1. 151	H	3-トリフルオロメチルフェニル
1. 152	H	4-トリフルオロメチルフェニル
1. 153	H	4-トリフルオロメトキシフェニル
1. 154	H	4-ジフルオロメトキシフェニル
1. 155	H	4-メチルチオフェニル
1. 156	H	4-メチルスルフィニルフェニル

【0271】

【表 2 3】

化合物番号	R ²	R ³
1. 157	H	4-メチルスルホニルフェニル
1. 158	H	4-トリフルオロメチルチオフェニル
1. 159	H	4-トリフルオロメチルスルフィニルフェニル
1. 160	H	4-トリフルオロメチルスルホニルフェニル
1. 161	H	2, 3-ジフルオロフェニル
1. 162	H	2, 4-ジフルオロフェニル
1. 163	H	2, 5-ジフルオロフェニル
1. 164	H	2, 6-ジフルオロフェニル
1. 165	H	3, 4-ジフルオロフェニル
1. 166	H	3, 5-ジフルオロフェニル
1. 167	H	2, 3-ジクロロフェニル
1. 168	H	2, 4-ジクロロフェニル
1. 169	H	2, 5-ジクロロフェニル
1. 170	H	2, 6-ジクロロフェニル
1. 171	H	3, 4-ジクロロフェニル
1. 172	H	3, 5-ジクロロフェニル
1. 173	H	2, 3, 4-トリクロロフェニル
1. 174	H	2, 3, 5-トリクロロフェニル
1. 175	H	2, 3, 6-トリクロロフェニル
1. 176	H	2, 4, 5-トリクロロフェニル
1. 177	H	2, 4, 6-トリクロロフェニル
1. 178	H	3, 4, 5-トリクロロフェニル
1. 179	H	2-クロロ-3-フルオロフェニル
1. 180	H	2-クロロ-4-フルオロフェニル
1. 181	H	2-クロロ-4-フルオロフェニル
1. 182	H	2-クロロ-4-フルオロフェニル
1. 183	H	3-クロロ-2-フルオロフェニル
1. 184	H	3-クロロ-4-フルオロフェニル
1. 185	H	3-クロロ-5-フルオロフェニル
1. 186	H	4-クロロ-2-フルオロフェニル
1. 187	H	4-クロロ-3-フルオロフェニル
1. 188	H	5-クロロ-2-フルオロフェニル

【0272】

【表 24】

化合物番号	R ²	R ³
1. 189	H	4-クロロ-2-メチルフェニル
1. 190	H	4-クロロ-3-メチルフェニル
1. 191	H	4-クロロ-2-トリフルオロメチルフェニル
1. 192	H	4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル
1. 193	H	4-クロロ-2-シアノフェニル
1. 194	H	4-クロロ-3-シアノフェニル
1. 195	H	4-クロロ-2-メトキシフェニル
1. 196	H	4-クロロ-3-メトキシフェニル
1. 197	H	4-フルオロ-2-メチルフェニル
1. 198	H	4-フルオロ-3-メチルフェニル
1. 199	H	4-フルオロ-2-トリフルオロメチルフェニル
1. 200	H	4-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル
1. 201	H	2-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル
1. 202	H	3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル
1. 203	H	2, 3, 4-トリフルオロフェニル
1. 204	H	2, 3, 5-トリフルオロフェニル
1. 205	H	2, 3, 6-トリフルオロフェニル
1. 206	H	2, 4, 5-トリフルオロフェニル
1. 207	H	2, 4, 6-トリフルオロフェニル
1. 208	H	3, 4, 5-トリフルオロフェニル
1. 209	H	3, 4-ジクロロ-2-フルオロフェニル
1. 210	H	3, 4-ジクロロ-5-フルオロフェニル
1. 211	H	4, 5-ジクロロ-2-フルオロフェニル
1. 212	H	2-クロロ-3, 4-ジフルオロフェニル
1. 213	H	2-クロロ-4, 5-ジフルオロフェニル
1. 214	H	2-クロロ-4, 6-ジフルオロフェニル
1. 215	H	3-クロロ-4, 5-ジフルオロフェニル
1. 216	H	3, 4-メチレンジオキシフェニル
1. 217	H	ベンゾ[1, 3]ジオキス-5-イル
1. 218	H	2, 3-ジヒドロベンゾ[1, 4]ジオキシン-6-イル
1. 219	H	2-ナフチル
1. 220	H	2-ピリジル

【0273】

【表 2 5】

化合物番号	R ²	R ³
1. 221	H	3-ピリジル
1. 222	H	4-ピリジル
1. 223	H	3-クロロピリジン-2-イル
1. 224	H	4-クロロピリジン-2-イル
1. 225	H	5-クロロピリジン-2-イル
1. 226	H	6-クロロピリジン-2-イル
1. 227	H	2-クロロピリジン-3-イル
1. 228	H	4-クロロピリジン-3-イル
1. 229	H	2-クロロピリジン-4-イル
1. 230	H	3-クロロピリジン-4-イル
1. 231	H	2-クロロピリジン-5-イル
1. 232	H	3-クロロピリジン-5-イル
1. 233	H	3-メチルピリジン-2-イル
1. 234	H	4-メチルピリジン-2-イル
1. 235	H	5-メチルピリジン-2-イル
1. 236	H	6-メチルピリジン-2-イル
1. 237	H	2-メチルピリジン-3-イル
1. 238	H	4-メチルピリジン-3-イル
1. 239	H	2-メチルピリジン-4-イル
1. 240	H	3-メチルピリジン-4-イル
1. 241	H	2-メチルピリジン-5-イル
1. 242	H	3-メチルピリジニル-5-イル
1. 243	H	2-トリフルオロメチルピリジン-5-イル
1. 244	H	3-トリフルオロメチルピリジン-5-イル
1. 245	H	2, 6-ジクロロピリジン-3-イル
1. 246	H	2-クロロ-4-メチルピリジン-5-イル
1. 247	H	6-クロロ-2-メチルピリジン-3-イル
1. 248	H	5-クロロチオフェン-2-イル
1. 249	H	2-クロロチオフェン-3-イル
1. 250	H	2, 5-ジクロロチオフェン-3-イル
1. 251	H	1-メチルピラゾル-4-イル
1. 252	H	4-クロロピラゾル-1-イル

【0274】

表2はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はメチルであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表3はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はメチルであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はエチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表4はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はメチルであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表5はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はメチルであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はエトキシメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

10

20

30

40

50

表 1 に規定するところである。

表38はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵は水素であり、R⁶はメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表39はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵は水素であり、R⁶はエチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表40はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

【 0 2 7 8 】

表4-1はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵は水素であり、R⁶はエトキシメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表42はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシエチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表43はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵、R⁶及びR⁷は水素であり、R⁸はメチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表44はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵、R⁶及びR⁷は水素であり、R⁸はエチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表45はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵、R⁶及びR⁷は水素であり、R⁸はメトキシメチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表46はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵、R⁶及びR⁷は水素であり、R⁸はエトキシメチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表47はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵、R⁶及びR⁷は水素であり、R⁸はメトキシエチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するところである。

表48はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵は水素であり、R⁶はメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰は水素であり、R¹¹はメチルであり、R¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表49はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はジフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するところである。

[0 2 7 9]

表50はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はジフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 5-1 は T-1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はジフルオロメトキシであり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はエチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰ R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するところである。

表52はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はジフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 5.3 は I - 1 タイプの 2,5,3 個の化合物を網羅し、B⁻¹ はジフルオロメトキシであり

、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はエトキシメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 5-4 は T-1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はジフルオロメトキシであり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はメトキシエチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 5.5 は T - 1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はジフルオロメトキシであり、R⁴ は水素であり、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は水素であり、R⁸ はメチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 5 6 は T - 1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はジフルオロメトキシであり、R⁴ は水素であり、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は水素であり、R⁸ はエチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 5.7 は T - 1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はジフルオロメトキシであり、R⁴ は水素であり、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は水素であり、R⁸ はメトキシメチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 5-8 は T-1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はジフルオロメトキシであり、R⁴ は水素であり、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は水素であり、R⁸ はエトキシメチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

[0 2 8 0]

表 5-9 は T-1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はジフルオロメトキシであり、R⁴ は水素であり、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は水素であり、R⁸ はメトキシエチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 6 0 は T - 1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はジフルオロメトキシであり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰ は水素であり、R¹¹ はメチルであり、R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 6-1 は T-1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はトリフルオロメトキシであり、R⁴ は水素であり、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 6-2 は T-1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はトリフルオロメトキシであり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表63はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はトリフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はエチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表64はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はトリフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表65はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はトリフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はエトキシメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 6 6 は T - 1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はトリフルオロメトキシであり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はメトキシエチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりで

ある。

表67はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はトリフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶及びR⁷は水素であり、R⁸はメチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

〔 0 2 8 1 〕

表68はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はトリフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶及びR⁷は水素であり、R⁸はエチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表69はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はトリフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶及びR⁷は水素であり、R⁸はメトキシメチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表70はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はトリフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶及びR⁷は水素であり、R⁸はエトキシメチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表71はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はトリフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶及びR⁷は水素であり、R⁸はメトキシエチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表72はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はトリフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰は水素であり、R¹¹はメチルであり、R¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表73はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はシクロプロピルであり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表74はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はシクロプロピルであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 75 は T - 1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はシクロプロピルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はエチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表76はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はシクロプロピルであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

〔 0 2 8 2 〕

表 77 は T - 1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はシクロプロピルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はエトキシメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表78はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はシクロプロピルであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシエチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表79はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はシクロプロピルであり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶及びR⁷は水素であり、R⁸はメチルであり、R⁹、R¹⁰は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 8 0 は T - 1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はシクロプロピルであり、R⁴ は水素であり、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は水素であり、R⁸ はエチルであり、R⁹、R¹⁰ は水素であり、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 8.1 は I - 1 タイプの 2,5,2 個の化合物を網羅し、B-1 はシクロプロピルであり、B-

⁴ は水素であり、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は水素であり、R⁸ はメトキシメチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。
。

表 8 2 は T - 1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はシクロプロピルであり、R⁴ は水素であり、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は水素であり、R⁸ はエトキシメチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表83はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はシクロプロピルであり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶及びR⁷は水素であり、R⁸はメトキシエチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 8-4 は T-1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はシクロプロピルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰ は水素であり、R¹¹ はメチルであり、R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 8 5 は T - 1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ は塩素であり、R⁴ は水素であり、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

【 0 2 8 3 】

表 8 6 は T - 1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ は塩素であり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 8 7 は T - 1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ は塩素であり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はエチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 8 8 は T - 1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ は塩素であり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はメトキシメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表89はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹は塩素であり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はエトキシメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表90はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹は塩素であり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシエチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 9-1 は T-1 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ は塩素であり、R⁴ は水素であり、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は水素であり、R⁸ はメチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するところである。

表92はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹は塩素であり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶及びR⁷は水素であり、R⁸はエチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するところである。

表93はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹は塩素であり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶及びR⁷は水素であり、R⁸はメトキシメチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は素1に規定するヒドリである。

表94はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹は塩素であり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶及びR⁷は水素であり、R⁸はエトキシメチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定する上記のいずれである。

R 及 U R

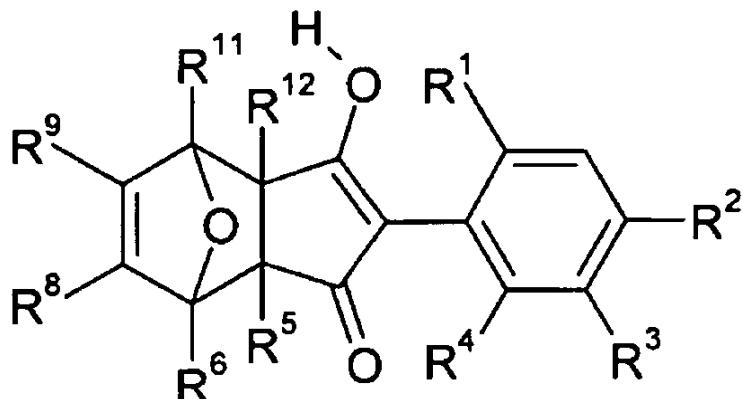
表95はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹は塩素であり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶及びR⁷は水素であり、R⁸はメトキシエチルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は素1に規定するにおけるである。

表96はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹は塩素であり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰は水素であり、R¹¹はメチルであり、R¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

【0285】

表97はT-2タイプ

【化86】



10

20

T-2

【0286】

の252個の化合物を網羅し、R¹はメチルであり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

【0287】

表98はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はメチルであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

【0288】

表99はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はメチルであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はエチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表100はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はメチルであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表101はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はメチルであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はエトキシメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

【0289】

表102はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はメチルであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシエチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表103はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はメチルであり、R⁴は水素であり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はメチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表104はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はメチルであり、R⁴は水

30

40

50

素であり、 R^5 及び R^6 は水素であり、 R^8 はエチルであり、 R^9 、 R^{11} 及び R^{12} は水素であり、 R^2 及び R^3 は表 1 に規定するとおりである。

表105はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はメチルであり、R⁴は水素であり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はメトキシメチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表106はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はメチルであり、R⁴は水素であり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はエトキシメチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表107はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はメチルであり、R⁴は水素であり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はメトキシエチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表108はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はメチルであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメチルであり、R⁸及びR⁹は水素であり、R¹¹はメチルであり、R¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表109はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はエチルであり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶、R⁸、R⁹、R¹⁻¹及びR¹⁻²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 110 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はエチルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

【 0 2 9 0 】

表111はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はエチルであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はエチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表112はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はエチルであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表113はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はエチルであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はエトキシメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 1 1 4 は T - 2 タイプの 2 5 2 個の化合物を網羅し、R¹ はエチルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はメトキシエチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 1-15 は T-2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はエチルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ 及び R⁶ は水素であり、R⁸ はメチルであり、R⁹、R¹⁻¹ 及び R¹⁻² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 1-16 は T-2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はエチルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ 及び R⁶ は水素であり、R⁸ はエチルであり、R⁹、R¹⁻¹ 及び R¹⁻² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 1 1 7 は T - 2 タイプの 2 5 2 個の化合物を網羅し、R¹ はエチルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ 及び R⁶ は水素であり、R⁸ はメトキシメチルであり、R⁹、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表118はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はエチルであり、R⁴は水素であり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はエトキシメチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表119はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はエチルであり、R⁴は水素であり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はメトキシエチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

【 0 2 9 1 】

表 120 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はエチルであり、R⁴ は水

10

20

30

40

素であり、 R^5 は水素であり、 R^6 はメチルであり、 R^7 及び R^9 は水素であり、 R^{11} はメチルであり、 R^{12} は水素であり、 R^2 及び R^3 は表 1 に規定するとおりである。

表 121 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ 及び R⁴ はメチルであり、R⁵、R⁶、R⁸、R⁹、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表122はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はメチルであり、R⁵は水素であり、R⁶はメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するところである。

表123はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はメチルであり、R⁵は水素であり、R⁶はエチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するところである。

表124はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はメチルであり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表125はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はメチルであり、R⁵は水素であり、R⁶はエトキシメチルであり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表126はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はメチルであり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシエチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 127 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ 及び R⁴ はメチルであり、R⁵ 及び R⁶ は水素であり、R⁸ はメチルであり、R⁹、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表128はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はメチルであり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はエチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表129はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はメチルであり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はメトキシメチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表130はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はメチルであり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はエトキシメチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

【 0 2 9 2 】

表131はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はメチルであり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はメトキシエチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表132はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はメチルであり、R⁵は水素であり、R⁶はメチルであり、R⁸及びR⁹は水素であり、R¹¹はメチルであり、R¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 133 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ 及び R⁴ はエチルであり、R⁵、R⁶、R⁸、R⁹、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表134はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵は水素であり、R⁶はメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するところである。

表135はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵は水素であり、R⁶はエチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するところである。

表136はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素

であり、 R^2 及び R^3 は表 1 に規定するとおりである。

表137はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵は水素であり、R⁶はエトキシメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表138はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシエチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 139 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、 R^1 及び R^4 はエチルであり、 R^5 及び R^6 は水素であり、 R^8 はメチルであり、 R^9 、 R^{11} 及び R^{12} は水素であり、 R^2 及び R^3 は表 1 に規定するとおりである。

表140はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はエチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表141はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はメトキシメチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

[0 2 9 3]

表142はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はエトキシメチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表143はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹及びR⁴はエチルであり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はメトキシエチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとありである。

表 144 は T-2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ 及び R⁴ はエチルであり、R⁵ は水素であり、R⁶ はメチルであり、R⁸ 及び R⁹ は水素であり、R¹¹ はメチルであり、R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表145はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はジフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表146はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はジフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するところである。

表147はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はジフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はエチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するところである。

表148はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はジフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表149はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はジフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はエトキシメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表150はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はジフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシエチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

〔 0 2 9 4 〕

表151はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はジフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はメチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表152はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はジフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はエチルであり、R⁹、R¹⁰は

及び R^1 は水素であり、 R^2 及び R^3 は表 1 に規定するとおりである。

表153はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はジフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はメトキシメチルであり、R⁹、R¹⁻¹及びR¹⁻²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 154 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はジフルオロメトキシであり、R⁴ は水素であり、R⁵ 及び R⁶ は水素であり、R⁸ はエトキシメチルであり、R⁹ 、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表155はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はジフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はメトキシエチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 1 5 6 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はジフルオロメトキシであり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はメチルであり、R⁸ 及び R⁹ は水素であり、R¹¹ はメチルであり、R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 157 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はトリフルオロメトキシであり、R⁴ は水素であり、R⁵、R⁶、R⁸、R⁹、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表158はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はトリフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表159はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はトリフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はエチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

【 0 2 9 5 】

表160はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はトリフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表161はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はトリフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はエトキシメチルであり、R⁸、R⁹、R¹⁻¹及びR¹⁻²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表162はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はトリフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシエチルであり、R⁸、R⁹、R¹⁻¹及びR¹⁻²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 1 6 3 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はトリフルオロメトキシであり、R⁴ は水素であり、R⁵ 及び R⁶ は水素であり、R⁸ はメチルであり、R⁹、R¹
¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 1 6 4 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はトリフルオロメトキシであり、R⁴ は水素であり、R⁵ 及び R⁶ は水素であり、R⁸ はエチルであり、R⁹、R¹
¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表165はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はトリフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はメトキシメチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 166 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はトリフルオロメトキシであり、R⁴ は水素であり、R⁵ 及び R⁶ は水素であり、R⁸ はエトキシメチルであり、R⁹、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表167はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はトリフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はメトキシエチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表168はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はトリフルオロメトキシであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメチルであり、R⁸及びR⁹は水素

であり、 R^{1-1} はメチルであり、 R^{1-2} は水素であり、 R^2 及び R^3 は表 1 に規定する
おりである。

〔 0 2 9 6 〕

表169はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹はシクロプロピルであり、R⁴は水素であり、R⁵、R⁶、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表 170 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はシクロプロピルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 171 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はシクロプロピルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はエチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 172 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はシクロプロピルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はメトキシメチルであり、R⁸、R⁹、R¹⁰ は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 173 は T-2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はシクロプロピルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はエトキシメチルであり、R⁸、R⁹、R¹⁰ は水素であり、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R¹³ 及び R¹⁴ は表 1 に規定するとおりである。

表 174 は T-2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はシクロプロピルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はメトキシエチルであり、R⁸、R⁹、R¹⁰ は水素であり、R¹ 及び R² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 175 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はシクロプロピルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ 及び R⁶ は水素であり、R⁸ はメチルであり、R⁹、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 176 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はシクロプロピルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ 及び R⁶ は水素であり、R⁸ はエチルであり、R⁹、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するところである。

表 177 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はシクロプロピルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ 及び R⁶ は水素であり、R⁸ はメトキシメチルであり、R⁹、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するところである。

及 8 R

表 178 は T-2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はシクロプロピルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ 及び R⁶ は水素であり、R⁸ はエトキシメチルであり、R⁹、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に想定するとおりである。

表 179 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はシクロプロピルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ 及び R⁶ は水素であり、R⁸ はメトキシエチルであり、R⁹、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定することよりである。

表 180 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ はシクロプロピルであり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はメチルであり、R⁸ 及び R⁹ は水素であり、R¹¹ はメチルであり、R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表 181 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ は塩素であり、R⁴ は水素であり、R⁵、R⁶、R⁸、R⁹、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定するとおりである。

表182はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹は塩素であり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は未定するところである。

表 183 は T - 2 タイプの 252 個の化合物を網羅し、R¹ は塩素であり、R⁴ は水素であり、R⁵ は水素であり、R⁶ はエチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹ 及び R¹² は水素であり、R² 及び R³ は表 1 に規定する二重結合である。

表184はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹は塩素であり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表185はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹は塩素であり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はエトキシメチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表186はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹は塩素であり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメトキシエチルであり、R⁸、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

【0298】

10

表187はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹は塩素であり、R⁴は水素であり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はメチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表188はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹は塩素であり、R⁴は水素であり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はエチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表189はT-1タイプの252個の化合物を網羅し、R¹は塩素であり、R⁴は水素であり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はメトキシメチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

表190はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹は塩素であり、R⁴は水素であり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はエトキシメチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

20

表191はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹は塩素であり、R⁴は水素であり、R⁵及びR⁶は水素であり、R⁸はメトキシエチルであり、R⁹、R¹¹及びR¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

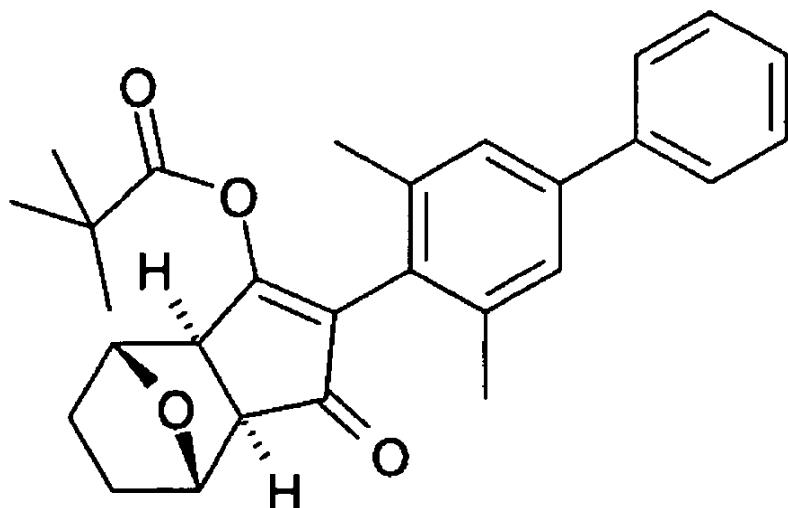
表192はT-2タイプの252個の化合物を網羅し、R¹は塩素であり、R⁴は水素であり、R⁵は水素であり、R⁶はメチルであり、R⁸及びR⁹は水素であり、R¹¹はメチルであり、R¹²は水素であり、R²及びR³は表1に規定するとおりである。

【0299】

30

例7
(1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(3,5-ジメチルピフェニル-4-イル)-5-オキソ-10-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デス-3-エン-3-イル2,2-ジメチルプロピオネートの調製

【化 8 7】



10

【0300】

ジクロロメタン (5 ml) 中の (1 R S, 2 S R, 6 R S, 7 S R) - 4 - (3, 5 - 20
ジメチルビフェニル - 4 - イル) - 10 - オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デ
カン - 3, 5 - ジオン (80 mg, 0.23 mmol) 及びトリエチルアミン (140 μ
l, 1 mmol) の溶液に、塩化ピバロイル (124 μ l, 1 mmol) を室温で添加す
る。この反応混合物を室温で一晩攪拌する。この粗反応混合物にシリカゲルを添加し、溶
剤を減圧下に蒸発させ、残留物をシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーによって精製し、(1 R S, 2 S R, 6 R S, 7 S R) - 4 - (3, 5 - ジメチルビフェニル - 4 - イ
ル) - 5 - オキソ - 10 - オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デス - 3 - エン -
3 - イル 2, 2 - ジメチルプロピオネートを提供する。

¹H NMR (400MHz) δ H 7.62 (2H, d), 7.46 (t, 2H), 7.37 (1H, t), 7.32 (1H, s), 7.30
(1H, s), 4.82 (1H, d), 4.64 (1H, d), 3.53 (1H, d), 2.87 (1H, d), 2.25 (3H, s),
2.19 (3H, s), 2.00-1.86 (2H, m), 1.73- 1.63 (2H, m), 1.16 (9H, s)

20

30

【0301】

表 P 1 中のさらなる化合物は適切な出発材料を用いて同様の方法によって調製される。

【0302】

【表26】

表P1

化合物番号	構 造	¹ H nmr (特に記載がなければ CDCl ₃) 又は他の物理データ
P1		δ_H 7.62 (2H, d), 7.46 (1, 2H), 7.37 (1H, t), 7.32 (1H, s), 7.30 (1H, s), 4.82 (1H, d), 4.64 (1H, d), 3.53 (1H, d), 2.87 (1H, d), 2.25 (3H, s), 2.19 (3H, s), 2.00-1.86 (2H, m), 1.73-1.63 (2H, m), 1.16 (9H, s).
P2		δ_H 7.57 (2H, d), 7.41 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.27 (1H, s), 7.25 (1H, s), 4.77 (1H, d), 4.60 (1H, d), 3.52 (1H, d), 2.82 (1H, d), 2.63 (1H, sept.), 2.20 (3H, s), 2.14 (3H, s), 1.95-1.81 (2H, m), 1.67-1.58 (2H, m), 1.13 (3H, d), 1.06 (3H, d).
P3		δ_H 7.57 (2H, d), 7.42 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.28 (1H, s), 7.26 (1H, s), 4.76 (1H, d), 4.61 (1H, d), 3.58 (1H, d), 2.82 (1H, d), 2.20 (3H, s), 2.17 (3H, s), 2.15 (3H, s), 1.95-1.81 (2H, m), 1.67-1.58 (2H, m).

10

20

【0303】

【表 2 7】

P4		δ_H 7.55 (2H, d), 7.42 (2H, t), 7.33 (1H, t), 7.29 (1H, s), 7.26 (1H, s), 4.81 (1H, d), 4.67 (1H, d), 3.81 (1H, d), 2.87 (1H, d), 2.36 (3H, s), 2.22 (3H, s), 2.20 (3H, s), 2.15 (3H, s), 1.99-1.84 (2H, m), 1.77-1.62 (1H, m).	10
P5		δ_H 7.57 (2H, d), 7.41 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.27 (1H, s), 7.25 (1H, s), 3.48 (1H, d), 2.80 (1H, d), 2.24 (3H, s), 2.12 (3H, s), 1.84-1.67 (4H, m), 1.57 (6H, d), 1.06 (9H, s).	
P6		δ_H 7.57 (2H, d), 7.41 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.29 (1H, s), 7.27 (1H, s), 3.63 (1H, d), 2.79 (1H, d), 2.23 (3H, s), 2.15 (3H, s), 2.13 (3H, s), 1.85-1.69 (4H, m), 1.57 (6H, d).	20
P7		δ_H 7.57 (2H, d), 7.41 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.27 (1H, s), 7.25 (1H, s), 4.49 (1H, d), 3.58 (1H, d), 2.70 (1H, d), 2.21 (3H, s), 2.14 (3H, s), 2.03-1.97 (1H, m), 1.72-1.61 (3H, m), 1.58 (3H, s), 1.11 (9H, s).	
P8		δ_H 7.57 (2H, d), 7.41 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.27 (1H, s), 7.25 (1H, s), 4.72 (1H, d), 3.38 (1H, d), 2.94 (1H, d), 2.24 (3H, s), 2.12 (3H, s), 1.80-1.61 (4H, m), 1.60 (3H, s), 1.07 (9H, s).	30
P9		δ_H 7.47 (2H, d), 7.30 (2H, dd), 7.20 (2H, d), 4.70 (1H, d), 4.60 (1H, d), 3.60 (1H, d), 2.80 (1H, d), 2.39-2.49 (4H, m), 2.37 (3H, s), 2.17 (3H, s), 1.90-1.84 (2H, m), 1.67-1.60 (2H, m), 1.15-1.08 (6H, m)	40

【0 3 0 4】

【表28】

P10		δ_H 7.54 (2H, d), 7.42 (2H, d), 7.28 (1H, s), 7.26 (1H, s), 4.80 (1H, d), 4.65 (1H, d), 3.56 (1H, d), 2.85 (1H, d), 2.24 (3H, s), 2.19 (3H, s), 1.99-1.85 (2H, m), 1.72-1.54 (4H, m), 1.40-1.22 (5H, m), 0.94-0.84 (4H, m).
P11		δ_H 7.50 (1H, d), 7.40 (1H, s), 7.30 (1H, d), 7.20 (2H, d), 4.80 (1H, d), 4.60 (1H, d), 3.50 (1H, d), 2.80 (1H, d), 2.20 (3H, s), 2.10 (3H, s), 1.85 (2H, m), 1.60 (2H, m), 1.10 (9H, s).

【0305】

生物学的実施例

単子葉試験植物及び双子葉試験植物を鉢の中の標準土壤に撒いた。温室内の制御条件下において一日の培養後(発芽前)又は10日の培養後(発芽後)に、0.6mlのアセトン中の技術活性成分の製剤、及び、10.6%のEmulsogen EL(登録番号61791-12-6)、42.2%のN-メチルピロリドン、42.2%のジプロピレングリコールモノメチルエーテル(登録番号34590-94-8)及び0.2%のX-77(登録番号11097-66-8)を含む45mlの製剤溶液から得られた水性スプレー溶液を植物にスプレーした。その後、試験植物を最適条件下に温室内で、発芽後のサンプルについては15日後まで、そして発芽前のサンプルについては20日後まで成長させ、試験評価した(100=植物への総合的な損傷、0=植物へ損傷なし)。

試験植物

ノスズメノテッポウ(Alopecurus myosuroides)(ALOMY)、カラスムギ(Avena fatua)(AVEFA)、ホソムギ(Lolium perenne)(LOLPE)、アキノエノコログサ(Setaria faberii)(SETFA)、オニメヒシバ(Digitaria sanguinalis)(DIGSA)、ヒエ(Echinochloa crus-galli)(ECHCG)。

【0306】

10

20

30

【表 2 9】

発芽前活性

化合物番号	割合 g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T2	250	70	40	50	80	70	90
T3	250	70	80	80	100	100	100
T4	250	60	50	60	100	100	100

【0 3 0 7】

【表30】

化合物番号	割合 g/ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T6	250	50	0	70	100	80	100
T7	250	90	40	40	100	100	100
T8	250	90	50	80	100	100	100
T9	250	70	50	80	50	60	100
T10	250	70	70	80	100	100	100
T11	250	70	60	80	100	90	100
T12	250	70	20	60	100	100	90
T13	250	40	20	30	80	80	70
T14	250	10	20	40	100	90	90
T15	250	20	10	20	80	90	100
T17	250	0	0	20	80	90	90
T18	250	50	20	80	90	100	90
T19	250	70	70	60	90	100	90
T21	250	50	50	60	100	90	100
T23	250	40	60	70	100	100	100
T24	250	10	30	30	100	100	100
T26	250	0	0	0	70	70	70
T27	250	0	30	30	40	40	60
T28	250	0	30	40	20	30	0
T29	250	10	0	30	50	40	0
T31	250	0	50	20	10	30	60
T32	250	30	0	60	100	30	70
T33	250	20	0	50	80	70	70
T37	250	20	30	50	80	100	80
T38	250	0	30	50	90	30	100
T40	250	10	10	0	70	100	50
P1	250	100	70	100	90	100	100
P2	250	100	70	90	100	100	80
P3	250	100	60	100	100	100	80
P4	250	100	50	90	100	100	100
P5	250	100	0	70	100	100	70

10

20

30

40

【0308】

【表 3 1】

化合物 番号	割合 g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
P6	250	80	30	70	100	100	100
P7	250	100	90	100	100	100	90
P8	250	100	90	100	100	100	90
P9	250	50	60	70	60	40	100

10

【0309】

【表 3 2】

発芽後活性

化合物番号	割合 g/ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T2	125	100	100	80	100	100	100
T3	125	100	90	80	90	90	90
T4	125	80	60	80	100	100	100
T6	125	80	30	50	60	30	70
T7	125	70	60	60	90	80	100
T8	125	100	90	70	100	100	100
T9	125	80	20	80	70	80	100
T10	125	90	90	90	100	100	100
T11	125	100	90	50	100	90	100
T12	125	100	100	80	100	100	100
T13	125	50	30	40	80	10	100
T14	125	90	80	30	100	100	100
T15	125	100	90	40	100	100	100
T17	125	90	90	40	100	100	100
T18	125	100	100	70	100	100	100
T19	125	100	100	90	100	100	100
T21	125	80	80	40	90	100	100
T23	125	100	100	70	90	90	100
T24	125	90	90	60	100	100	100
T26	125	30	20	30	100	90	90
T27	125	70	40	70	70	60	70
T28	125	90	90	50	100	70	100

10

20

30

40

【0310】

【表 3 3】

化合物番号	割合 g/ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T29	125	90	90	50	100	100	100
T31	125	90	80	40	100	100	100
T32	125	70	70	60	70	70	100
T33	125	100	100	80	100	100	100
T37	125	90	100	70	100	100	100
T38	125	100	90	50	80	100	100
T40	125	60	40	30	80	100	100
P1	125	100	50	90	80	80	100
P2	125	100	80	90	100	90	100
P3	125	100	80	100	90	80	100
P4	125	100	90	90	80	80	100
P5	125	70	20	40	90	100	100
P6	125	70	50	60	100	90	100
P7	125	100	100	80	100	100	100
P8	125	100	100	80	100	100	100
P9	125	80	80	80	90	100	100

10

20

30

フロントページの続き

(74)代理人 100117019
弁理士 渡辺 陽一
(74)代理人 100108903
弁理士 中村 和広
(74)代理人 100141977
弁理士 中島 勝
(72)発明者 タイテ, メロニー
イギリス国, パークシャー アールジー 42 6イーワイ, ブラックネル, ジェロッツ 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
(72)発明者 ジャンマール, ステファヌ アンドレ マリー
イギリス国, パークシャー アールジー 42 6イーワイ, ブラックネル, ジェロッツ 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
(72)発明者 マシューズ, クリストファー ジョン
イギリス国, パークシャー アールジー 42 6イーワイ, ブラックネル, ジェロッツ 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
(72)発明者 ロビンソン, ルイーザ
イギリス国, パークシャー アールジー 42 6イーワイ, ブラックネル, ジェロッツ 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

審査官 三上 端子

(56)参考文献 特表平10-503483 (JP, A)
特表2006-515305 (JP, A)
国際公開第05/123667 (WO, A1)
特表2002-507599 (JP, A)
特表2002-504538 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D493/00 - 497/22
A01N 1/00 - 65/48
A01P 1/00 - 23/00
C07B 61/00
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)