

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年5月25日(25.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/090337 A1

(51) 国際特許分類:
C07D 401/04 (2006.01) C07D 233/64 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/042474

(22) 国際出願日: 2022年11月16日(16.11.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-188981 2021年11月19日(19.11.2021) JP

(71) 出願人: 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 菅原 絵里香 (SUGAHARA Erika); 〒9338507 富山県高岡市向野本町300 日本曹達株式会社 高岡工場内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 松沼 泰史, 外(MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

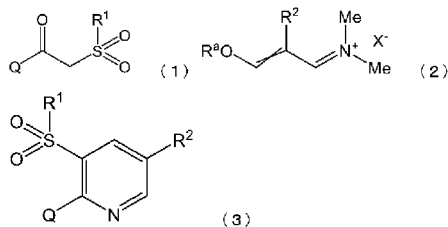
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 2-HETEROARYLPYRIDINE COMPOUND

(54) 発明の名称: 2-ヘテロアリアルピリジン化合物の製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a method for producing a compound represented by formula (3) (in the formula (3), Q denotes a substituted or unsubstituted 5- to 6-membered or 9- to 10-membered heteroaryl group, R¹ denotes a C1-6 alkyl group, and R² denotes a hydrogen atom, a substituted or unsubstituted C1-6 alkyl group, a substituted or unsubstituted C3-6 cycloalkyl group, a substituted or unsubstituted phenyl group, or a substituted or unsubstituted 5- to 6-membered heteroaryl group), the method comprising subjecting a compound represented by formula (1) (in the formula, Q and R^a are as defined above) and a compound represented by formula (2) (in the formula, R² is as defined above, R^a denotes a C1-6 alkyl group, and X⁻ denotes a halide ion) to a chemical reaction in the presence of a base, and then subjecting the product of this chemical reaction and ammonia or an ammonium salt to a chemical reaction.

WO 2023/090337 A1

(57) 要約：本発明は、式(1) (式中、Qは、置換もしくは無置換の5～6員若しくは9～10員ヘテロアリール基を示し、R¹は、C1～6アルキル基を示す) で表される化合物と式(2) (式中、R²は、水素原子、置換若しくは無置換のC1～6アルキル基、置換若しくは無置換のC3～6シクロアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、または置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリール基を示し、R^aは、C1～6アルキル基を示し、X⁻はハロゲン化物イオンを示す) で表される化合物とを塩基の存在下に化学反応させること、および前記化学反応の生成物とアンモニアまたはアンモニウム塩とを化学反応させること、を含む、式(3) (式(3)中、Q、R¹、およびR²は、式(1)中および式(2)中のそれらと同じものを示す) で表される化合物の製造方法を提供する。

明 細 書

発明の名称： 2-ヘテロアリアルピリジン化合物の製造方法

技術分野

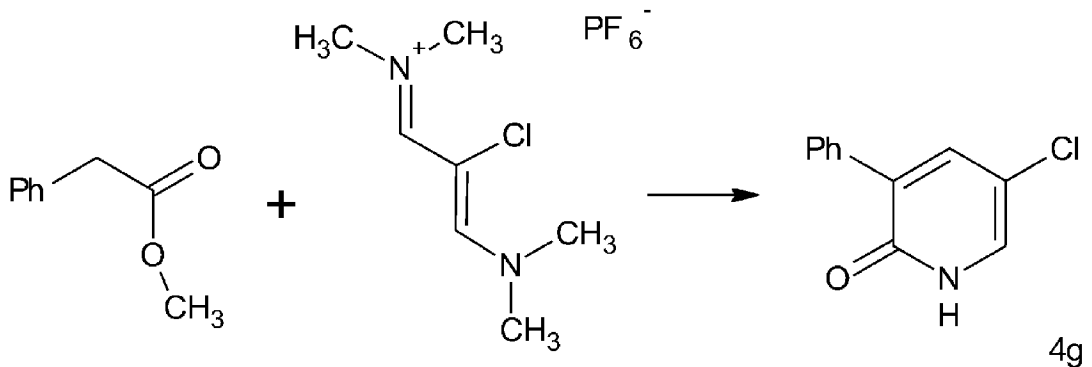
[0001] 本発明は、2-ヘテロアリアルピリジン化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 含窒素ヘテロ環は医薬及び農薬の原体となる化合物を構成する主要な部分構造（ビルディングブロック）である。近年、ピリジン環を有する有害節足動物防除剤の開発が盛んに行われている。例えば、特許文献1～5には、5員ヘテロアリアル基と含硫黄炭化水素基を有するピリジン化合物が記載されている。

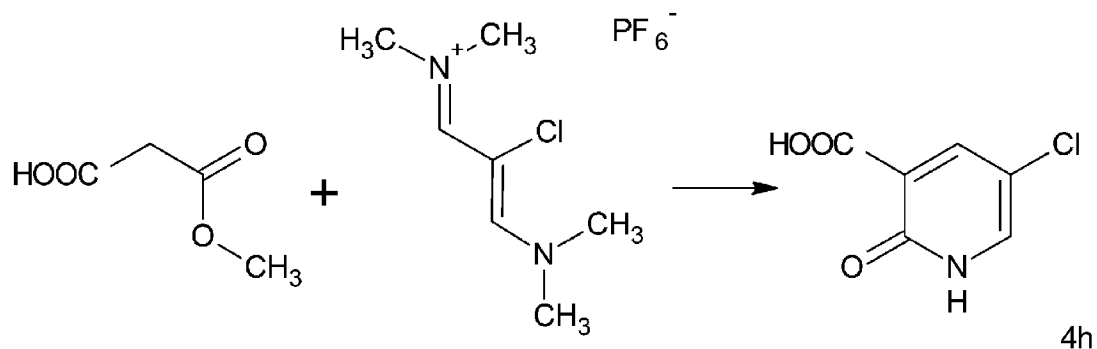
[0003] また、非特許文献1は、2-クロロ-N,N-ジメチルアミノ トリメチニウムヘキサフルオロホスフェートと、メチルフェニルアセテートおよび3-メトキシ-3-オキソプロパン酸との反応によって3-フェニル-5-クロロ-2-ピリドン（4g）および3-ヒドロキシカルボニル-5-クロロ-2-ピリドン（4h）を製造したことを開示している。

[0004] [化1]



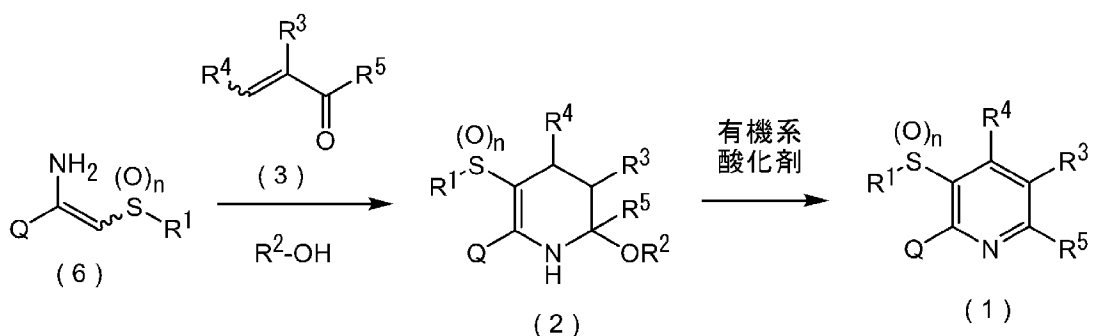
[0005]

[化2]



[0006] 特許文献6は、下記のスキームによるピリジン環の構築方法を開示している。

[0007] [化3]



[0008] 上記スキーム中、Qは、ピリジル基等を示し、R¹は1つ以上のハロゲン原子を有していてもよいC1～C6アルキル基を示し、R²は1つ以上のハロゲン原子を有していてもよいC1～C6アルキル基等を示し、R³、R⁴およびR⁵は水素原子等を示し、nは0等を示す。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：WO 2017/016910 A
 特許文献2：WO 2017/050685 A
 特許文献3：WO 2020/050212 A
 特許文献4：WO 2020/071304 A
 特許文献5：WO 2020/090585 A
 特許文献6：WO 2018/194077 A

非特許文献

- [0010] 非特許文献1: Jean-Francois Marcoux et al. "A General Preparation of Pyridines and Pyridones via the Annulation of Ketones and Esters" J. Org. Chem., Vol. 66, No. 12, 2001, 4194-4199

発明の概要

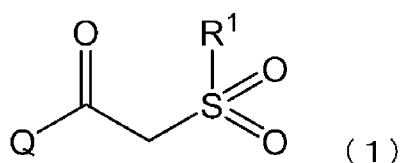
発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明の目的は、ビルディングブロックの一つである、含硫黄官能基を有する2-ヘテロアリアルピリジン化合物の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

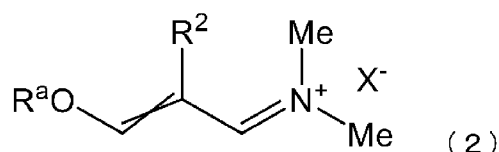
- [0012] 上記目的を達成するために検討を重ねた結果、以下の態様を包含する本発明を完成するに至った。
- [0013] [1] 式(1)で表される化合物(以下、化合物(1)ということがある。)と式(2)で表される化合物(以下、化合物(2)ということがある。)とを塩基の存在下に化学反応させること、および前記化学反応の生成物とアンモニアまたはアンモニウム塩とを化学反応させることを含む、式(3)で表される化合物(以下、化合物(3)ということがある。)の製造方法。

- [0014] [化4]



- [0015] (式(1)中、Qは、置換もしくは無置換の5~6員若しくは9~10員ヘテロアリアル基を示し、R¹は、C1~6アルキル基を示す。)

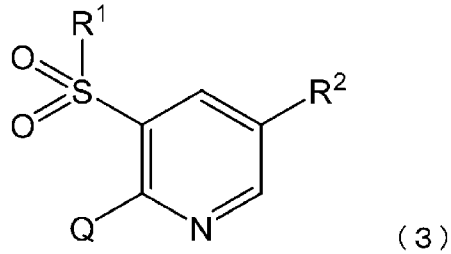
- [0016] [化5]



- [0017] (式(2)中、R²は、水素原子、置換若しくは無置換のC1~6アルキル基、

置換若しくは無置換のC 3～6シクロアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、または置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリアル基を示し、R^aは、C 1～6アルキル基を示し、X⁻はハロゲン化物イオンを示す。)

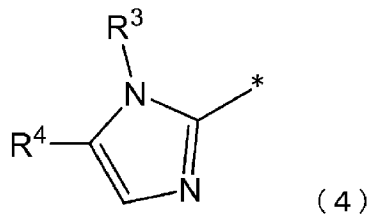
[0018] [化6]



[0019] (式(3)中、Q、R¹、およびR²は、式(1)中および式(2)中のそれらと同じものを示す。)

[0020] [2] 式(1)および式(3)中のQが、式(4)で表される基である、[1]に記載の製造方法。

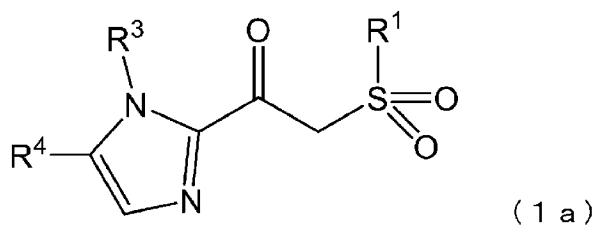
[0021] [化7]



[0022] (式(4)中、*は結合部位を示し、R³は、C 1～6アルキル基を示し、R⁴は、水素原子、置換若しくは無置換のC 1～6アルキル基、置換若しくは無置換のC 2～6アルケニル基、または1, 3-ジオキサラン-2-イル基を示す。)

[0023] [3] 式(1a)で表される化合物。

[0024] [化8]



[0025] (式(1a)中、 R^1 は、C 1～6アルキル基を示し、 R^3 は、C 1～6アルキル基を示し、 R^4 は、水素原子、置換若しくは無置換のC 1～6アルキル基、置換若しくは無置換のC 2～6アルケニル基、または1, 3-ジオキサラン-2-イル基を示す。)

発明の効果

[0026] 本発明の製造方法によれば式(3)で表される化合物を高収率で得ることができる。

発明を実施するための形態

[0027] 本発明において、「無置換」の用語は、母核となる基のみであることを意味する。「置換」との記載がなく母核となる基の名称のみで記載しているときは、別段の断りがない限り「無置換」の意味である。

一方、「置換」の用語は、母核となる基のいずれかの水素原子が、母核と同一または異なる構造の基(置換基)で置換されていることを意味する。従って、「置換基」は、母核となる基に結合した他の基である。置換基は1つであってもよいし、2つ以上であってもよい。2つ以上の置換基は同一であってもよいし、異なるものであってもよい。

「C 1～6」などの用語は、母核となる基の炭素原子数が1～6個などであることを表している。この炭素原子数には、置換基の中に在る炭素原子の数を含まない。例えば、置換基としてエトキシ基を有するブチル基は、C 2アルコキシC 4アルキル基に分類する。

「置換基」は化学的に許容され、本発明の効果を有する限りにおいて特に制限されない。

[0028] 以下に「置換基」となり得る基を例示する。

メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基などのC 1～6アルキル基；

ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基(アリル基)、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基

- 、 2-メチル-2-プロペニル基などのC 2~6アルケニル基；
エチニル基、 1-プロピニル基、 2-プロピニル基、 1-ブチニル基、 2-ブチニル基、 3-ブチニル基、 1-メチル-2-プロピニル基などのC 2~6アルキニル基；
- [0029] シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのC 3~6シクロアルキル基；
フェニル基；
3~6員のヘテロシクリル基；
- [0030] メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基などのC 1~6アルコキシ基；
フェノキシ基、ナフトキシ基などのC 6~10アリールオキシ基；
チアゾリルオキシ基、ピリジルオキシ基などの5~6員のヘテロアリールオキシ基；
- [0031] メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基などのC 1~6アルコキシカルボニル基；
- [0032] フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基などのハロゲノ基；
クロロメチル基、クロロエチル基、トリフルオロメチル基、1, 2-ジクロロ-n-プロピル基、1-フルオロ-n-ブチル基、パーフルオロ-n-ペンチル基などのC 1~6ハロアルキル基；
トリフルオロメトキシ基、2-クロロ-n-プロポキシ基、2, 3-ジクロロブトキシ基などのC 1~6ハロアルコキシ基；
- [0033] ホルミルアミノ基；
アセチルアミノ基、プロパノイルアミノ基、ブチリルアミノ基、i-プロピルカルボニルアミノ基などのC 1~6アルキルカルボニルアミノ基；
メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、n-プロポキシカルボニルアミノ基、i-プロポキシカルボニルアミノ基などのC 1~

6 アルコキシカルボニルアミノ基；

アミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、N-フェニル-N-メチルアミノカルボニル基などの無置換もしくは置換基を有するアミノカルボニル基；

[0034] メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、s-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基などのC 1～6 アルキルチオ基；

トリフルオロメチルチオ基、2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ基などのC 1～6 ハロアルキルチオ基；

メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、t-ブチルスルホニル基などのC 1～6 アルキルスルホニル基；

トリフルオロメチルスルホニル基、2, 2, 2-トリフルオロエチルスルホニル基などのC 1～6 ハロアルキルスルホニル基；

[0035] シアノ基；ニトロ基；

[0036] また、これらの「置換基」は、当該置換基中のいずれかの水素原子が、異なる構造の基で置換されていてもよい。その場合の置換基としては、C 1～6 アルキル基、C 1～6 ハロアルキル基、C 1～6 アルコキシ基、C 1～6 ハロアルコキシ基、ハロゲノ基、シアノ基、ニトロ基などを挙げることができる。

[0037] また、上記の「3～6員のヘテロシクリル基」とは、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群から選ばれる1～4個のヘテロ原子を環の構成原子として含むものである。ヘテロシクリル基は、単環および多環のいずれであってもよい。多環ヘテロシクリル基は、少なくとも一つの環がヘテロ環であれば、残りの環が飽和脂環、不飽和脂環または芳香環のいずれであってもよい。「3～6員のヘテロシクリル基」としては、3～6員の飽和ヘテロシクリル基、5～6員のヘテロアリール基、5～6員の部分不飽和ヘテロシクリル基などを挙げることができる。

3～6員の飽和ヘテロシクリル基としては、アジリジニル基、エポキシ基

、ピロリジニル基、テトラヒドロフラニル基、チアゾリジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、ジオキサニル基、ジオキサニル基などを挙げるができる。

5員のヘテロアリアル基としては、ピロリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、テトラゾリル基などを挙げるができる。

6員のヘテロアリアル基としては、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基などを挙げるができる。

5員の部分不飽和ヘテロシクリル基としては、ピロリニル基、ジヒドロフラニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリニル基、オキサゾリニル基、イソオキサゾリニル基などを挙げるができる。

6員の部分不飽和ヘテロシクリル基としては、ジヒドロピラニル基などを挙げるができる。

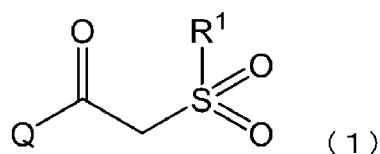
<化合物（3）の製造方法>

[0038] 本発明の化合物（3）の製造方法は、化合物（1）と化合物（2）とを塩基の存在下に化学反応（以下、第一反応と呼ぶことがある。）させること、および第一反応の生成物とアンモニアまたはアンモニウム塩とを化学反応（以下、第二反応と呼ぶことがある。）させることを含む。

（化合物（1））

[0039] 化合物（1）は、式（1）で表される。

[0040] [化9]



[0041] 式（1）中、R¹は、C 1～6アルキル基を示す。

R¹におけるC 1～6アルキル基は、直鎖であってもよいし、分岐鎖であってもよい。R¹におけるC 1～6アルキル基としては、メチル基、エチル基、

n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、i-プロピル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、i-ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、i-ヘキシル基などを挙げるができる。

[0042] 式(1)中、Qは置換もしくは無置換の5~6員若しくは9~10員ヘテロアリアル基を示す。

[0043] 「5員ヘテロアリアル基」としては、ピロリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、テトラゾリル基などを挙げるができる。

「6員ヘテロアリアル基」としては、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基などを挙げるができる。

[0044] 「9員ヘテロアリアル基」としては、インドリル基、イソインドリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイソオキサオゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基などを挙げるができる。

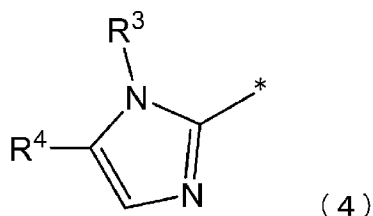
「10員ヘテロアリアル基」としては、イソキノリニル基、キナゾリニル基、1,2,4-ベンゾトリアジニル基、1,2,3,4-ベンゾテトラジニル基などを挙げるができる。

[0045] Qにおける「5~6員若しくは9~10員ヘテロアリアル基」上の置換基としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基などのハロゲノ基；メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基などのC1~6アルキル基；ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、1,2,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル基、パーフルオロプロピル基、1,2,3,3,3-ペンタフルオロ-2-(トリフルオロメチル)プロピル基などのC1~6ハロアルキル基；エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2

ーブチニル基、3-ブチニル基、1-メチル-2-プロピニル基などのC2~6アルキニル基； 3,3,4,4,4-ペンタフルオロブター-1-エン-1-イル基、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパー-1-エン-1-イル基、2,2-ジクロロエチニル基、2,3,3,4,4,4-ヘキサフルオロブター-1-エン-1-イル基、2-クロロ-3,3,4,4,4-ペンタフルオロブター-1-エン-1-イル基などのC2~6ハロアルキニル基； メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基などのC1~6アルコキシ基； ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基などのC1~6ハロアルコキシ基； フェニル基； 4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメトキシフェニル基などの、ハロゲノ基、C1~6アルキル基、C1~6ハロアルキル基、またはC1~6ハロアルコキシ基で置換されたフェニル基； ホルミル基、ジメトキシメチル基、ジエトキシメチル基、1,3-ジオキサソラン-2-イル基、またはシアノ基； を挙げることができる。

[0046] 本発明において、Qは、式(4)で表される基であることが好ましい。

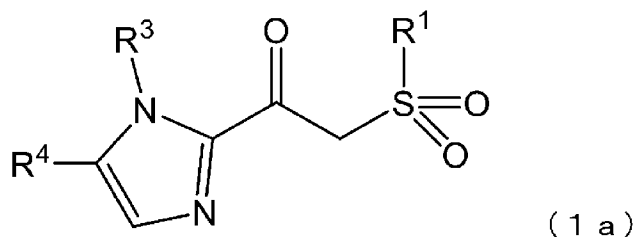
[0047] [化10]



[0048] (式(4)中、*は結合部位を示し、R³は、C1~6アルキル基を示し、R⁴は、水素原子、置換若しくは無置換のC1~6アルキル基、置換若しくは無置換のC2~6アルケニル基、または1,3-ジオキサソラン-2-イル基を示す。)

[0049] 具体的に、化合物(1)は、式(1a)で表される化合物(以下、化合物(1a)ということがある。)が好ましい。

[0050] [化11]



[0051] 式(1a)中、R¹は、C 1～6アルキル基を示し、R³は、C 1～6アルキル基を示し、R⁴は、水素原子、置換若しくは無置換のC 1～6アルキル基、置換若しくは無置換のC 2～6アルケニル基、または1, 3-ジオキサラン-2-イル基を示す。

化合物(1a)は、新規な化合物であり、本発明の製造方法における基質として、有用である。

[0052] R³およびR⁴におけるC 1～6アルキル基は、R¹におけるそれと同じものを挙げるができる。

[0053] R⁴におけるC 2～6アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基などを挙げるができる。

[0054] R⁴における「C 1～6アルキル基」および「C 2～6アルケニル基」上の置換基としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基などのハロゲノ基； 水酸基； メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基などのC 1～6アルコキシ基； 2-クロロ-n-プロポキシ基、2, 3-ジクロロブトキシ基、トリフルオロメトキシ基などのC 1～6ハロアルコキシ基； フェニル基； 4-クロロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメトキシフェニル基などの、ハロゲノ基、

C 1～6 ハロアルキル基、またはC 1～6 ハロアルコキシ基で置換されたフェニル基； またはシアノ基； を挙げることができる。これらのうち、ハロゲノ基が好ましい。

[0055] R⁴におけるハロゲノ置換C 1～6 アルキル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1-クロロ-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル基、パーフルオロプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基、パーフルオロイソプロピル基、4-フルオロブチル基、1, 4, 4, 4-テトラフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロブチル基、パーフルオロブチル基、3, 3, 3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロピル基、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-トリフルオロメチルプロピル基、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-トリフルオロメチルプロピル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基などを挙げることができる。

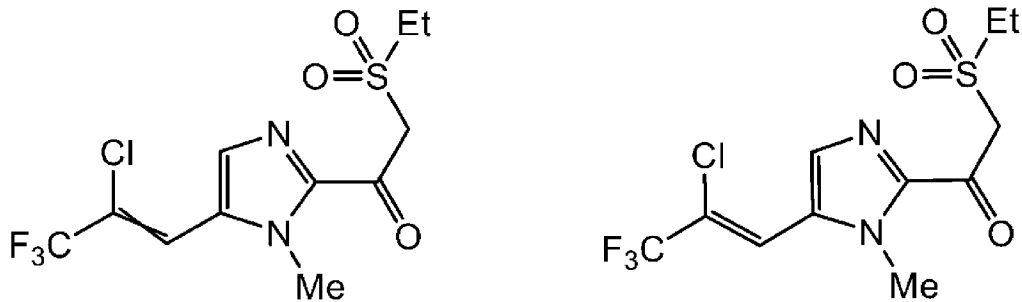
[0056] R⁴におけるハロゲノ置換C 2～6 アルケニル基としては、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペニル基、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基、2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基、3, 3, 3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-1-プロペニル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-1-ブテニル基、2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブテニル基、2-クロロ-3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-1-ブテニル基などのC 2～6 ハロアルケニル基などを挙げることができる。

R⁴は、好ましくは、2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基である。2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基

の立体異性は、E体/Z体の混合であってもよいし、Z体単一、E体単一であってもよい。

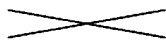
[0057] 本発明に用いられる化合物(1)は、公知の方法で自ら合成したものであってもよいし、市販しているものであってもよい。具体的には以下の化合物などを挙げるができる。

[0058] [化12]



[0059] 化学式中の下記表記は、立体的配置が定まっていない二重結合 (undefined double stereo bond) である。

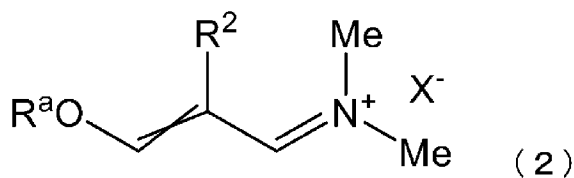
[0060] [化13]



[0061] (化合物(2))

[0062] 化合物(2)は、式(2)で表される。

[0063] [化14]



[0064] 式(2)中、R²は、水素原子、置換若しくは無置換のC1~6アルキル基、置換若しくは無置換のC3~6シクロアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、または置換若しくは無置換の5~6員ヘテロアリール基を示す。

[0065] R²におけるC1~6アルキル基は、R¹におけるそれと同じものを挙げるができる。

[0066] R²における「C1~6アルキル基」上の置換基としては、フルオロ基、ク

ロロ基、ブロモ基、イオド基などのハロゲノ基； 水酸基； メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などのC 1~6アルコキシ基； 2-クロロ-*n*-プロポキシ基、2, 3-ジクロロブトキシ基、トリフルオロメトキシ基などのC 1~6ハロアルコキシ基； フェニル基； 4-クロロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメトキシフェニル基などの、ハロゲノ基、C 1~6ハロアルキル基、またはC 1~6ハロアルコキシ基で置換されたフェニル基； またはシアノ基； を挙げることができる。これらのうち、ハロゲノ基が好ましい。

[0067] R²におけるハロゲノ置換C 1~6アルキル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1-クロロ-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル基、パーフルオロプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基、パーフルオロイソプロピル基、4-フルオロブチル基、1, 4, 4, 4-テトラフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロブチル基、パーフルオロブチル基、3, 3, 3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロピル基、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-トリフルオロメチルプロピル基、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-トリフルオロメチルプロピル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基などを挙げることができる。

[0068] R²におけるC 3~6シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。

[0069] R²における5~6員ヘテロアリアル基は、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群から選ばれる1, 2, 3または4個のヘテロ原子を環構成原

子として含む5員環または6員環である。ヘテロ原子が2個以上であるとき、それらは同じでもよいし、異なってもよい。

5員ヘテロアリアル基としては、ピロリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、テトラゾリル基などを挙げるができる。

6員ヘテロアリアル基としては、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基などを挙げるができる。

[0070] R^2 における「C 3～6シクロアルキル基」、「フェニル基」、または「5～6員ヘテロアリアル基」上の置換基として、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基などのハロゲノ基；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基などのC 1～6アルキル基；クロロメチル基、クロロエチル基、トリフルオロメチル基、1, 2-ジクロロ-*n*-プロピル基、1-フルオロ-*n*-ブチル基などのC 1～6ハロアルキル基；水酸基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などのC 1～6アルコキシ基；2-クロロ-*n*-プロポキシ基、2, 3-ジクロロブトキシ基、トリフルオロメトキシ基などのC 1～6ハロアルコキシ基；またはシアノ基；を挙げるができる。

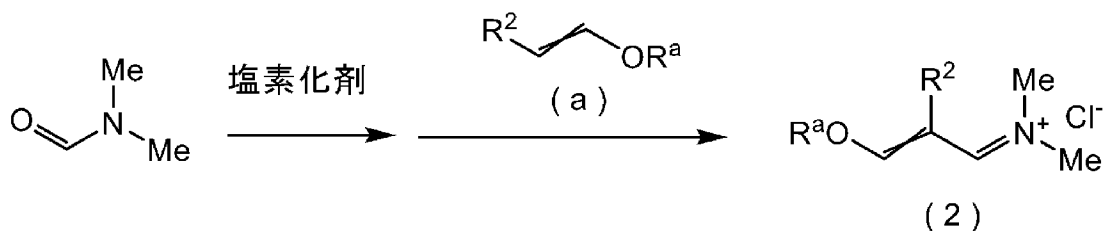
[0071] 式 (2) 中、 R^a は、C 1～6アルキル基を示す。 R^a におけるC 1～6アルキル基としては、 R^1 におけるそれと同じものを挙げるができる。

[0072] 式 (2) 中、 X^- は、ハロゲン化物イオンを示す。 X^- におけるハロゲン化物イオンとしては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンを挙げるができる。

[0073] 本発明に用いられる化合物 (2) は、公知の方法、例えば、WO 2020/009132 Aに記載の方法で、自ら合成したものであってもよいし、市販しているものであってもよい。

例えば、以下に示すスキームで合成することができる。

[0074] [化15]



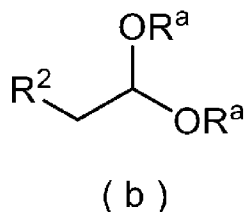
[0075] すなわち、化合物 (a) を、ジメチルホルムアミド及び塩素化剤と反応させる方法である。

塩素化剤としては、ジメチルホルムアミドと反応してVilsmeier試薬を生じさせるものであればよく、例えば、塩素、ホスゲン、塩化オキザリル、塩化チオニル、オキシ塩化リンなどを挙げることができる。化合物 (a) 中の R²、R^aは式 (2) 中のそれらと同様の意味を示す。

[0076] また、化合物 (a) に代えて化合物 (b) も同様に用いることができる。

化合物 (b) 中の R²、R^aは式 (2) 中のそれらと同様の意味を示す。

[0077] [化16]



[0078] 化合物 (2) の使用量は特に限定されないが、化合物 (1) 1 モルに対して、例えば、1.0～5.0モル、好ましくは1.0～2.0モルである。

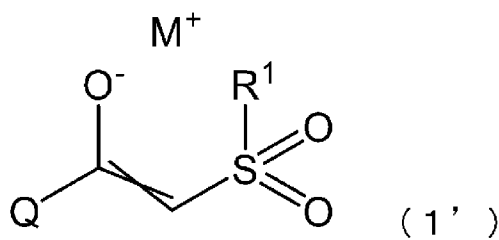
[0079] 第一反応において存在させる塩基としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどの無機塩基；トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、N,N-ジイソプロピルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、4-メチルモルホリン、1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン（略名：DABCO）、1,8-ジアザビシ

クロ [5. 4. 0] ウンデカー 7-エン、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナー 5-エン、ピリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、2, 6-ジメチルピリジンなどの有機塩基を挙げることができる。これらのうち有機塩基が好ましい。

塩基の使用量は特に限定されないが、化合物 (1) 1 モルに対して、例えば、1. 0~10. 0 モルである。

[0080] 無機塩基と化合物 (1) との共存によって、化合物 (1) の一部若しくは全部が化合物 (1') に変化 (エノラート化) することがあるが、第一反応にはなんら影響が無い。

[0081] [化17]



[0082] 式 (1') 中、M⁺は、対カチオンを示し、QおよびR¹は、式 (1) 中のそれらと同じものを示す。

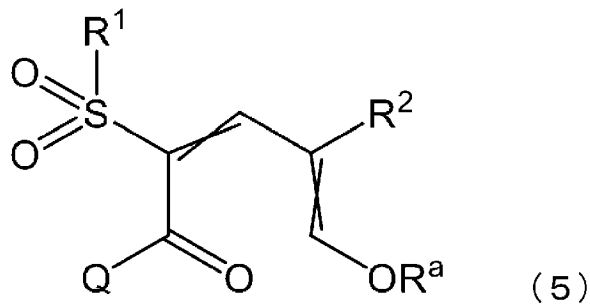
[0083] 第一反応および第二反応は、無溶媒若しくは溶媒中で行うことができる。

化合物 (1) 若しくは化合物 (1') が、反応温度において液状であれば溶媒を用いなくてもよい。操作性を考慮すると、反応は有機溶媒中で行うことが好ましい。有機溶媒は、化合物 (1) 若しくは化合物 (1') に対して不活性なものであれば特に限定されない。有機溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル (製品名: ジグライム)、テトラヒドロフラン (略名: THF) などのエーテル類; ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン (略名: DCE) などのハロゲン化炭化水素類; ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類; トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類; N, N-ジメチルホルムアミド (略名: DMF)、N, N'-ジメチルプロピレンウレア (略名: DMPU)、ヘキサメチ

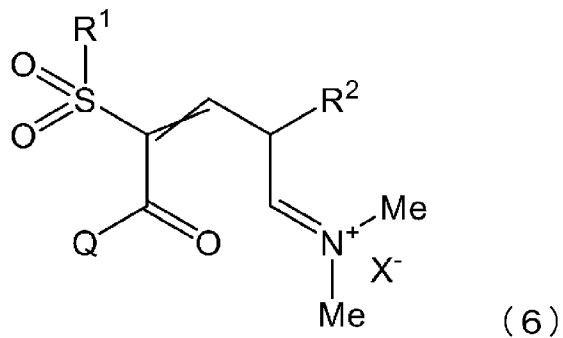
ルリン酸トリアミド（略名：HMPA）などの非プロトン極性溶媒；アセトニトリル；などを挙げることができる。有機溶媒の使用量は特に限定されないが、化合物（1）若しくは化合物（1'）1重量部に対して好ましくは10～500重量部である。

[0084] 詳細は不明だが、第一反応によって、式(5)、式(6)、式(7)などで表わされる化合物が生成すると、推定している。

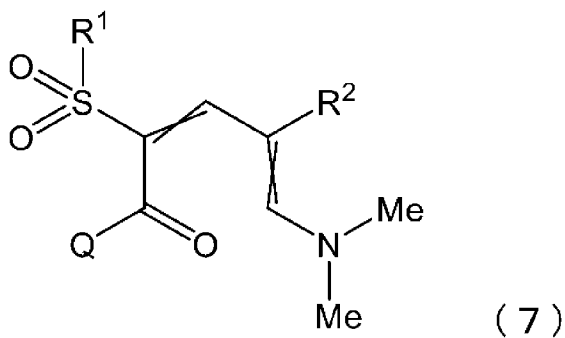
[0085] [化18]



[0086] [化19]



[0087] [化20]



[0088] 式(5)、式(6)、および式(7)中、Q、R¹、およびR²は、式(1)中および式(2)中のそれらと同じものを示す。

[0089] アンモニアとしては、アンモニアガス、アンモニア水を用いることができる。アンモニウム塩としては、塩化アンモニウム、酢酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどを挙げることができる。

アンモニアまたはアンモニウム塩の使用量は特に限定されないが、化合物 (1) 1 モルに対して、例えば、1.0~5.0 モル、好ましくは1.5~3.0 モルである。

[0090] 第一反応に用いられる、化合物 (1) と、化合物 (2) と、塩基と、必要に応じて用いられる有機溶媒との、反応の場への添加順序は、特に制限されない。

第二反応に用いられる、第一反応の生成物と、アンモニア若しくはアンモニウム塩と、必要に応じて用いられる有機溶媒との、反応の場への添加順序は、特に制限されない。

[0091] 一つの実施態様は、有機溶媒若しくは無溶媒中にて化合物 (1) と塩基とを混ぜ合わせて混合液を得、この混合液に化合物 (2) を添加して攪拌し、第一反応を完了させ、次いで第一反応の生成物を含む液にアンモニア若しくはアンモニウム塩を添加して攪拌し、第二反応を完了させることを含む。

各物質の添加は、全量を一気に若しくは少量を徐々に、それぞれ行ってもよい。

単一の反応器において第一反応と第二反応とを逐次行ってもよいし、第一反応器において第一反応を行い、第二反応器に第一反応の生成物を移し、第二反応器において第二反応を行ってもよい。

第一反応終了後は、有機溶媒で抽出し、得られる有機層を乾燥、濃縮するなどの後処理をする。さらに、必要に応じて、再結晶、クロマトグラフィーなどの操作により第一反応の生成物を精製してもよい。

[0092] 第一反応させているときの温度は、特に制限されず、例えば、0℃~50℃である。第一反応させているときの圧力は、特に制限されず、例えば、0.1~1 MPa、好ましくは0.1~0.5 MPaである。反応時間は、特

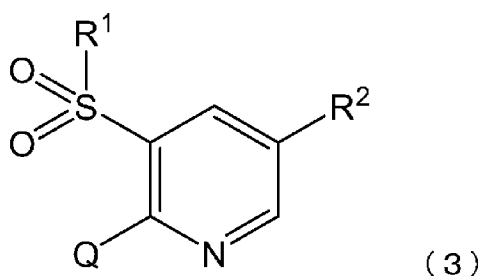
に限定されず、例えば、0.5時間～24時間である。第一反応は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0093] 第二反応させているときの温度は、適宜選択可能であるが、例えば、50℃～120℃である。高温にするために、加熱還流してもよい。加熱還流において、第一反応などにおいて生じた低沸点物を留去してもよい。第二反応させているときの圧力は、例えば、0.1～1MPa、好ましくは0.1～0.5MPaである。第二反応においては有機溶媒を用いることができる。用いられる有機溶媒は、反応温度に応じて、低沸点のものから高沸点のものに置換してもよい。第二反応の時間は、例えば、1時間～24時間である。第二反応は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

(化合物(3))

[0094] 本発明の製造方法で得られる化合物(3)は、式(3)で表される。

[0095] [化21]



[0096] 式(3)中、Q、R¹、およびR²は、式(1)中および式(2)中のそれらと同じものを示す。

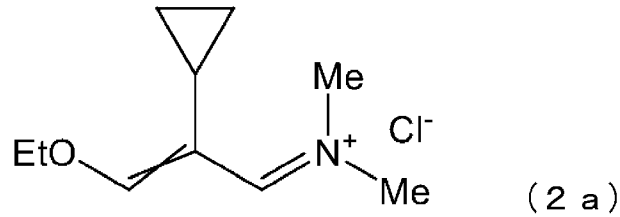
[0097] 第二反応終了後は、有機溶媒で抽出し、得られる有機層を乾燥、濃縮するなどの後処理をする。さらに、必要に応じて、再結晶、クロマトグラフィーなどの操作により精製することができる。

実施例

[0098] 以下に、実施例を示して、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。

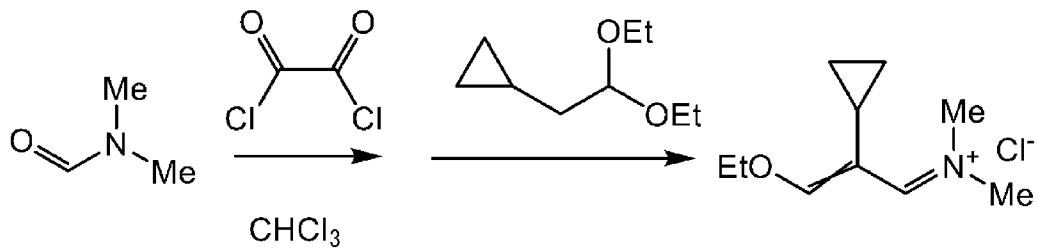
[0099] [参考例1]

[化22]



[0100] 2-シクロプロピル-3-エトキシ-N,N-ジメチルプロパン-2-エン-1-イミニウム クロライド [2-cyclopropyl-3-ethoxy-N,N-dimethylprop-2-en-1-iminium chloride] (式(2a)) の合成

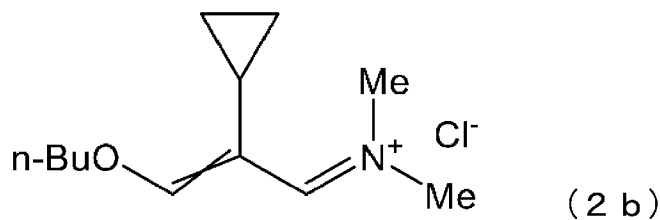
[0101] [化23]



[0102] 塩化オキサリル (0.38g) とクロロホルム (3mL) の混合液に、氷冷下で、N,N-ジメチルホルムアミド (0.22g) とクロロホルム (1mL) の混合液を滴下した。滴下終了後、室温にて30分間攪拌した。得られた液を0℃まで冷却した。この液に (2,2-ジエトキシエチル) シクロプロパン (0.16g) とクロロホルム (1mL) の混合液を添加し、加熱還流下で2時間攪拌して、目的化合物を含む溶液 (以下、溶液(2a)と呼ぶ。) を得た。

[参考例2]

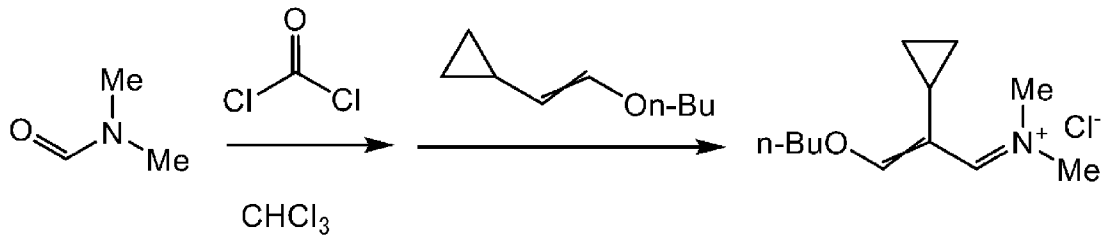
[0103] [化24]



[0104] N-(3-ブトキシ-2-シクロプロピルアリリデン)-N-メチルメタンアミニウム クロライド [N-(3-butoxy-2-cyclopropylallylidene)-N-methanaminium chloride]

thylmethanaminium chloride] (式(2b))の合成

[0105] [化25]



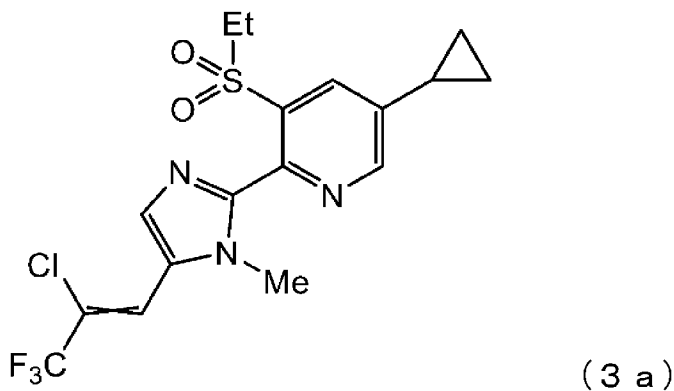
[0106] N, N-ジメチルホルムアミド (8.01g) とクロロホルム (150mL) の混合液に、氷冷下で、ホスゲン (14.8g) を吹き込んだ。吹き込み終了後、氷冷下にて30分間攪拌した。この反応混合物からクロロホルムを50mL減圧留去するとともに、ホスゲンガスを追い出した。得られた減圧留去残渣を65℃まで加温した。

この液に(2-ブトキシビニル)シクロプロパン (13.82g) を30分かけて滴下した後、65℃で2時間攪拌した。

得られた反応混合物を減圧濃縮し、目的化合物(式(2b)の化合物)を含む残渣を23.34g得た。

[実施例1]

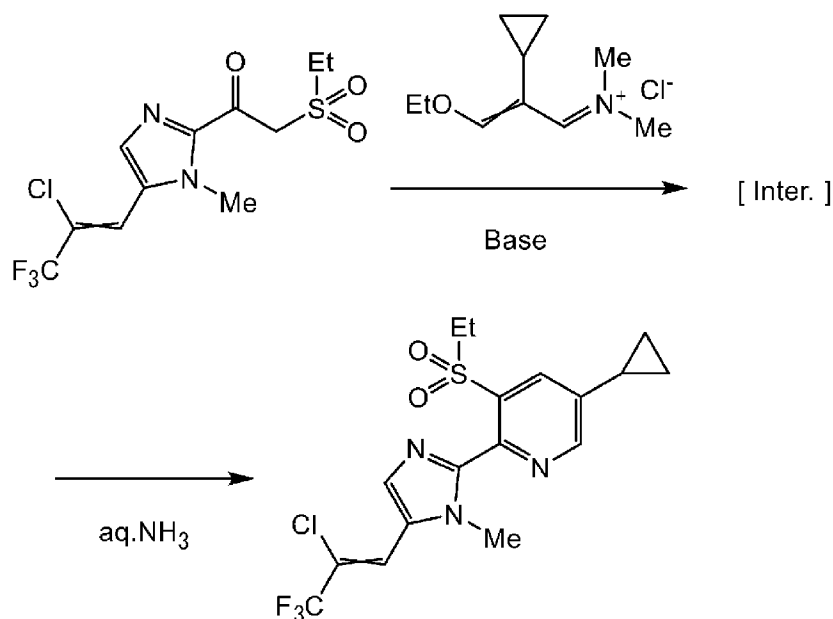
[0107] [化26]



[0108] 以下の手順にて、2-(5-(2-クロロ-3,3,3-トリフロオロプロパー1-エン-1-イル)-1-メチル-1H-イミダゾール-2-イル)-5-シクロプロピル-3-(エチルスルホニル)ピリジン [英語名: 2-(5-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-1-methyl-1H-imidazol-2-yl)-5-(cyclopropyl)-3-(ethylsulfonamido)pyridine]

l)-5-cyclopropyl-3-(ethylsulfonyl)pyridine] (式(3a)) を製造した。

[0109] [化27]



[0110] 溶液(2a)を0℃に冷却した。これに、トリエチルアミン (0.84mL)、1-[5-(2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパー-1-エン-1-イル)-1-メチルイミダゾール-2-イル]-2-(エチルスルホニル)エタン-1-オン (0.34g) およびクロロホルム (3mL) の混合液を加えた。その後、室温で9時間攪拌した。

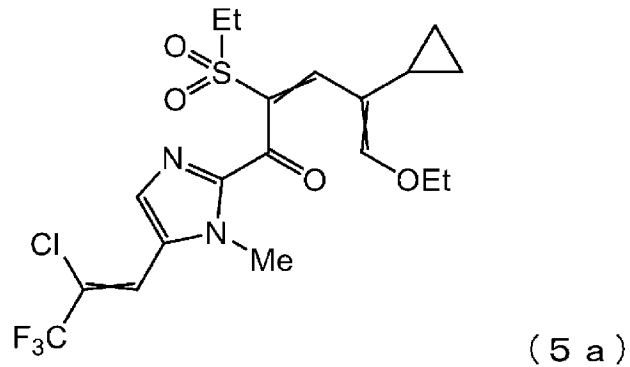
[0111] 得られた液を0℃に冷却した。その後、エタノール (5mL) および28%アンモニア水 (0.18mL) を加え、30℃で3時間攪拌した。

[0112] 得られた液に、水を加え、クロロホルムで抽出した。有機相を、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で濃縮して、収率47%で目的化合物を得た。

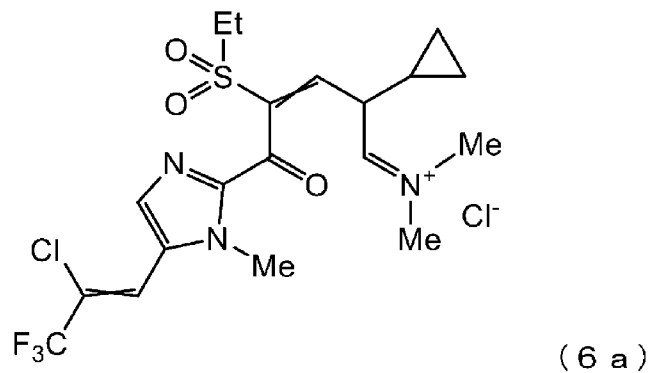
[0113] 中間体 (Inter.) は、以下の化学式で表されるものなどであると思われる。

[0114]

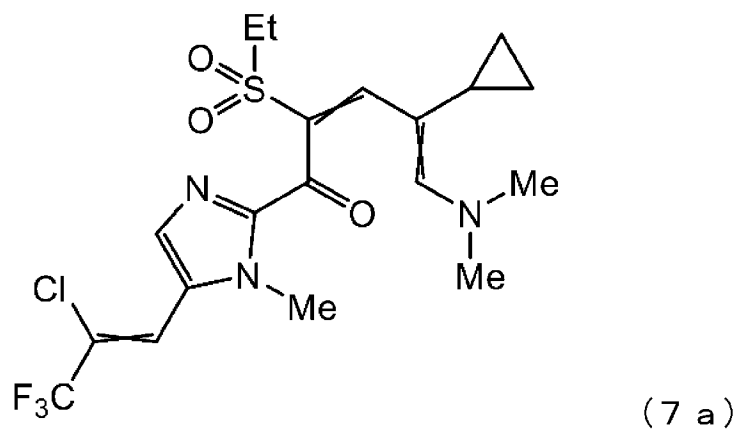
[化28]



[0115] [化29]



[0116] [化30]

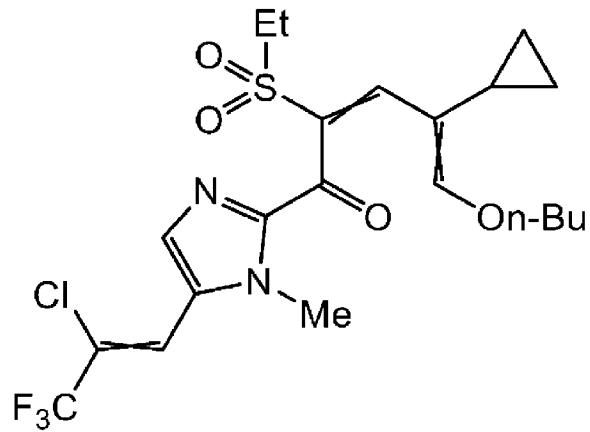


[0117] [実施例2]

式(2a)の化合物の代わりに、参考例2で得られた式(2b)の化合物を用いた以外は、実施例1と同様にして、式(3a)の化合物を得た。

この場合、中間体(Inter.)は、前記式(6a)及び式(7a)で表される化合物、及び以下の式(5b)で表される化合物であると思われる。

[0118] [化31]



(5 b)

産業上の利用可能性

[0119] 本発明の製造方法は、医薬及び農薬の原体となる化合物を構成する主要な部分構造である、含硫黄官能基を有する2-ヘテロアリアルピリジン化合物を、効率的に得ることができる。

請求の範囲

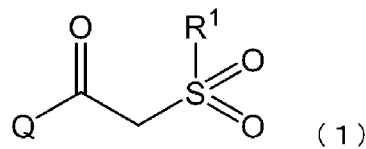
[請求項1]

式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物とを塩基の存在下に化学反応させること、および

前記化学反応の生成物とアンモニアまたはアンモニウム塩とを化学反応させること、

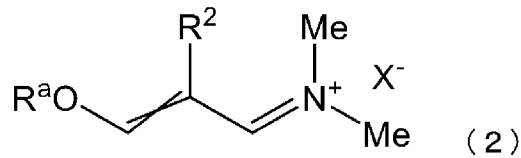
を含む、式(3)で表される化合物の製造方法。

[化1]



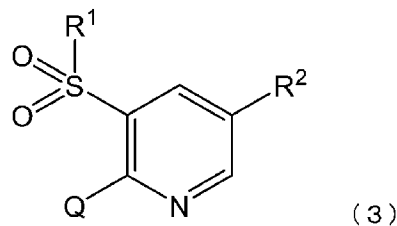
(式(1)中、Qは、置換もしくは無置換の5～6員若しくは9～10員ヘテロアリアル基を示し、R¹は、C1～6アルキル基を示す。)

[化2]



(式(2)中、R²は、水素原子、置換若しくは無置換のC1～6アルキル基、置換若しくは無置換のC3～6シクロアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、または置換若しくは無置換の5～6員ヘテロアリアル基を示し、R^aは、C1～6アルキル基を示し、X⁻はハロゲン化物イオンを示す。)

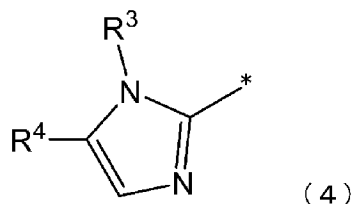
[化3]



(式(3)中、Q、R¹、およびR²は、式(1)中および式(2)中のそれらと同じものを示す。)

[請求項2] 式(1)および式(3)中のQが、式(4)で表される基である、請求項1に記載の製造方法。

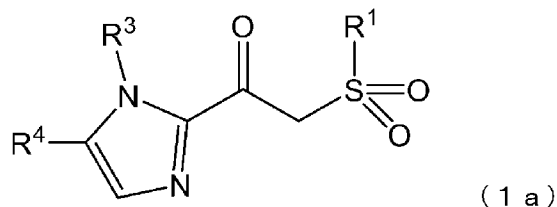
[化4]



(式(4)中、*は結合部位を示し、R³は、C 1～6アルキル基を示し、R⁴は、水素原子、置換若しくは無置換のC 1～6アルキル基、置換若しくは無置換のC 2～6アルケニル基、または1, 3-ジオキサラン-2-イル基を示す。)

[請求項3] 式(1a)で表される化合物。

[化5]



(式(1a)中、R¹は、C 1～6アルキル基を示し、R³は、C 1～6アルキル基を示し、R⁴は、水素原子、置換若しくは無置換のC 1～6アルキル基、置換若しくは無置換のC 2～6アルケニル基、または1, 3-ジオキサラン-2-イル基を示す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/042474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07D 401/04</i> (2006.01)i; <i>C07D 233/64</i> (2006.01)i FI: C07D401/04 CSP; C07D233/64 101 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D401/04; C07D233/64		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY/CASREACT (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-65018 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 25 April 2019 (2019-04-25) claims, paragraphs [0076]-[0080]	1
Y		2-3
Y	WO 2020/090585 A1 (NIPPON SODA CO., LTD.) 07 May 2020 (2020-05-07) claims, examples	2-3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 10 January 2023		Date of mailing of the international search report 24 January 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/042474

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-65018	A	25 April 2019	(Family: none)	
WO	2020/090585	A1	07 May 2020	US 2021/0380554 A1 claims, examples EP 3878842 A1 CN 112930339 A KR 10-2021-0084457 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 401/04(2006.01)i; C07D 233/64(2006.01)i FI: C07D401/04 CSP; C07D233/64 101		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07D401/04; C07D233/64 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY/CASREACT (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2019-65018 A（住友化学株式会社）25.04.2019（2019-04-25） 特許請求の範囲，[0076]-[0080]	1
Y		2-3
Y	WO 2020/090585 A1（日本曹達株式会社）07.05.2020（2020-05-07） 請求の範囲，実施例	2-3
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	10.01.2023	国際調査報告の発送日 24.01.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 櫛引 智子 4P 3235 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/042474

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-65018 A	25.04.2019	(ファミリーなし)	
WO 2020/090585 A1	07.05.2020	US 2021/0380554 A1 請求の範囲, 実施例	
		EP 3878842 A1	
		CN 112930339 A	
		KR 10-2021-0084457 A	