

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5112082号
(P5112082)

(45) 発行日 平成25年1月9日 (2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日 (2012.10.19)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 213/64 (2006.01)

C O 7 D 401/06 (2006.01)

C O 7 D 405/04 (2006.01)

C O 7 D 413/06 (2006.01)

C O 7 D 405/06 (2006.01)

C O 7 D 213/64 C S P

C O 7 D 401/06

C O 7 D 405/04

C O 7 D 413/06

C O 7 D 405/06

請求項の数 4 (全 141 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-556882 (P2007-556882)	(73) 特許権者	000000169
(86) (22) 出願日	平成19年1月31日 (2007.1.31)		クミアイ化学工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/051566		東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号
(87) 国際公開番号	W02007/088876	(73) 特許権者	000102049
(87) 国際公開日	平成19年8月9日 (2007.8.9)		イハラケミカル工業株式会社
審査請求日	平成21年12月25日 (2009.12.25)		東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号
(31) 優先権主張番号	特願2006-25322 (P2006-25322)	(74) 代理人	100091247
(32) 優先日	平成18年2月2日 (2006.2.2)		弁理士 小林 雅人
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	高部 文明
			静岡県磐田市塩新田 4 〇 8 番地の 1 株式会社ケイ・アイ研究所内
		(72) 発明者	福本 俊一郎
			静岡県磐田市塩新田 4 〇 8 番地の 1 株式会社ケイ・アイ研究所内

最終頁に続く

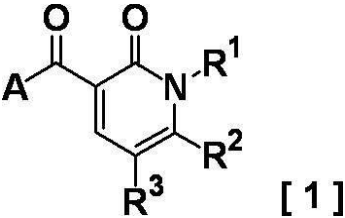
(54) 【発明の名称】 ピリドン誘導体及び除草剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 [1]

【化 1】



[式中、

R¹ は C₁ ~ C₆ アルキル基、C₂ ~ C₆ アルケニル基、C₂ ~ C₆ アルキニル基、C₃ ~ C₈ シクロアルキル基、C₃ ~ C₈ シクロアルキル C₁ ~ C₆ アルキル基、C₁ ~ C₆ ハロアルキル基、C₂ ~ C₆ ハロアルケニル基、C₂ ~ C₆ ハロアルキニル基、C₁ ~ C₆ アルキルアミノ C₁ ~ C₆ アルキル基、ジ (C₁ ~ C₆ アルキル) アミノ C₁ ~ C₆ アルキル基、C₁ ~ C₆ アルキルチオ C₁ ~ C₆ アルキル基、C₁ ~ C₆ アルキルスルフィニル C₁ ~ C₆ アルキル基、C₁ ~ C₆ アルキルスルホニル C₁ ~ C₆ アルキル基、C₃ ~ C₈ シクロアルキルチオ C₁ ~ C₆ アルキル基、C₃ ~ C₈ シクロアルキルスルフィニル C₁ ~ C₆ アルキル基、C₃ ~ C₈ シクロアルキルスルホニル C₁ ~ C₆ アルキル基、C₃ ~ C₈ シクロアルキル C₁ ~ C₆ アルキルチオ C₁ ~ C₆ アルキル基、C₃ ~ C₈ シ

クロアルキル $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニルチオ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニルスルフィニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニルスルホニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルチオ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルスルフィニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルスルホニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルチオ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスルフィニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスルホニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルオキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルオキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、シアノ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシイミノ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェノキシイミノ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、ジ($C_1 \sim C_6$ アルコキシ) $C_1 \sim C_6$ アルキル基、ホルミル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキリデンアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{10}$ アルキル) アミノ $C_1 \sim C_6$ アルキリデンアミノ基、 $N R^{31} R^{32}$ 基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルオキシ基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルオキシ基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環基（該基は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル基（該基の複素環は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基（該基の複素環は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基（該基の複素環は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）を表し；

R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、ニトロ基、シアノ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルチオ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスルホニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルオキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル基、ジ($C_1 \sim C_6$ アルコキシ) $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の

10

20

30

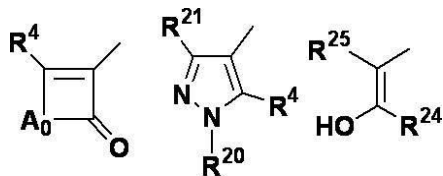
40

50

置換基で置換されてもよいフェニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル $C_2 \sim C_6$ アルキニル基又はハロゲン原子を表し；

A は、式 A-1、式 A-3 又は式 A-5

【化 2】



A-1

A-3

A-5

のいずれかで表される基を表し；

R^4 はヒドロキシ基、 O^-M^+ (M^+ はアルカリ金属カチオン又はアンモニウムカチオンを表す)、ハロゲン原子、シアノ基、イソチオシアナート基、イソシアナート基、ヒドロキシカルボニルオキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニルオキシ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルオキシカルボニルオキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルオキシ基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルオキシ基、シアノメチレンオキシ基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ基、 $C_1 \sim C_8$ アルキルカルボニルオキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルカルボニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニルカルボニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニルカルボニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルカルボニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニルカルボニルオキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルオキシ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルオキシ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルカルボニルオキシ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルカルボニルオキシ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルカルボニル $C_1 \sim C_6$ アルキルオキシ基、 $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニルオキシ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルスルホニルオキシ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルスルホニルオキシ基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルスルホニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルチオ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルチオ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルスルフィニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルスルフィニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルスルホニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルスルホニル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアミノ基、ジ ($C_1 \sim C_{10}$ アルキル) アミノ基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニルアミノ基、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルオキシ基 (該基の複素環は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基又はシアノ基で置換されていてよい。) 又は酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環基 (該基は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基又はシアノ基で置換されていてよい。) を表し；

10

20

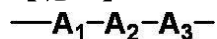
30

40

50

A_0 は式 X_{11}

【化 3】

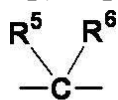


【 X_{11} 】

で表される基を表し；

A_1 は式 X_1

【化 4】



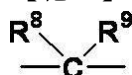
10

【 X_1 】

で表される基を表し；

A_2 は式 X_3

【化 5】



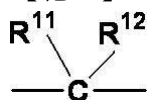
【 X_3 】

20

で表される基を表し；

A_3 は式 X_9

【化 6】



【 X_9 】

で表される基を表し；

R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立して、水素原子又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、

30

ここで、 R^5 と R^8 は $C_1 \sim C_5$ アルキレン鎖又は $C_2 \sim C_5$ アルケニレン鎖で結合して環を形成してもよく、

又、 R^5 と R^{11} は $C_2 \sim C_5$ アルキレン鎖又は $C_2 \sim C_5$ アルケニレン鎖で結合して環を形成してもよく；

R^{20} は $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基又は $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し；

R^{21} は水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又はハロゲン原子を表し；

R^{24} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニルアミノ基を表し；

40

R^{25} は $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル基、シアノ基又はニトロ基を表し、

R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立して、水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルオキシカルボニル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルスルホニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルスルホニル基、酸素原子

50

、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった1個以上のヘテロ原子を有する炭素数2～10の複素環基（該基は1～5個のハロゲン原子、オキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）又は酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった1個以上のヘテロ原子を有する炭素数2～10の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル基（該基の複素環は1～5個のハロゲン原子、オキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）を表す。]

で示されるピリドン誘導体又はその農業上許容される塩。

「置換基群a」

10

ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキレンジオキシ基、ニトロ基、シアノ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスルホニルアミノ基

【請求項2】

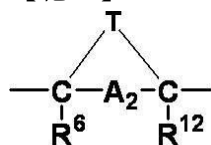
式[1]において、

Aは前記式A-1、式A-3又は式A-5のいずれかで表される基を表し、

A-1における A_0 は式 X_{11-a}

【化7】

20

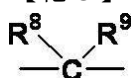


[X_{11-a}]

で表される基を表し；

A_2 は式 X_3

【化8】



[X_3]

30

で表される基を表し；

R^6 、 R^8 及び R^9 はそれぞれ独立して、水素原子又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、

Tは $C_2 \sim C_5$ アルキレン鎖又は $C_2 \sim C_5$ アルケニレン鎖を表す、

請求項1に記載のピリドン誘導体又はその農業上許容される塩。

【請求項3】

式[1]において、

R^1 が $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、ジ($C_1 \sim C_6$ アルキル)アミノ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルチオ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルスルフィニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルスルホニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニルチオ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニルスルフィニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニルスルホニル $C_1 \sim C_6$ アルキ

40

50

ル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルチオ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルスルフィ
 ニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルスルホニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルチオ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスルフィニル
 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスルホニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルオキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換基群
 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルオキシ $C_1 \sim C_6$ アル
 キル基、シアノ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル
 基、置換基群 α' より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されたフェニル基、前記置
 換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジル基、前記置換
 基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル $C_1 \sim C_6$ アル
 キル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニ
 ル $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換
 されてもよいフェニル $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシイミノ $C_1 \sim C_6$
 アルキル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフ
 ェノキシイミノ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、ジ ($C_1 \sim C_6$ アルコキシ) $C_1 \sim C_6$ アルキル基
 、ホルミル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキリデンアミノ基、ジ ($C_1 \sim C_{10}$
 アルキル) アミノ $C_1 \sim C_6$ アルキリデンアミノ基、 $NR^{31}R^{32}$ 基、 $C_2 \sim C_6$ アル
 ケニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルオキシ基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルオキシ基、
 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ基、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子
 からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～
 10 の複素環基 (該基はハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハ
 ロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基及びシアノ基より
 選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換される。)、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子か
 らなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10
 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル基 (該基の複素環は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、
 オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基
 、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。)、酸素原子、硫
 黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を
 有する炭素数 2 ～ 10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ基 (該基の複素環
 は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル
 基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基又はシアノ基で置換されてい
 てもよい。) 又は酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異
 なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ ア
 ルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基 (該基の複素環は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$
 アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハ
 ロアルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。) を表し、
 R^{31} が水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上
 の置換基で置換されてもよいフェニル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の
 置換基で置換されてもよいベンジル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換
 されてもよいベンジルオキシカルボニル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シ
 クロアルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル
 スルホニル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよい
 フェニルスルホニル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換され
 てもよいベンジルスルホニル基、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択さ
 れる同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環基 (該基は
 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基
 、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。)、酸素原子、硫黄原
 子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有す

10

20

30

40

50

る炭素数 2 ～ 10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル基（該基の複素環は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）を表し、

R^{32} が前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルオキシカルボニル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルスルホニル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルスルホニル基、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環基（該基は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）又は酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル基（該基の複素環は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）を表す、

請求項 1 に記載のピリドン誘導体又はその農業上許容される塩。

「置換基群 α' 」

$C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基、メチレンジオキシ基、ニトロ基、シアノ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスルホニルアミノ基

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のピリドン誘導体又はその農業上許容される塩を活性成分として含有することを特徴とする除草剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ピリドン誘導体又はその農業上許容される塩、及び、これらを有効成分とする除草剤に関するものであり、更に詳細には特定のピリドン誘導体及びその使用方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ピリドン誘導体については例えば、特許文献 1 及び非特許文献 1 等が知られているが、これらの文献記載化合物については除草活性の記載はまったくない。又、置換環式ジオン化合物が除草活性を有することは、例えば特許文献 2 で報告されているが、本願発明のピリドン誘導体は、これらの文献に開示されていない。よって、上記のことから式 [1] で示されるピリドン誘導体が除草活性を有することは、文献上まったく知られていないとい

【特許文献 1】WO 2004/043924 号公報

【特許文献 2】欧州特許公開 EP-283261 号公報

【非特許文献 1】ヘルベチカ・シミカ・アクタ (Helvetica Chimica Acta)、1988 年、第 71 巻、596 頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

有用作物に対して使用される除草剤は、土壌又は茎葉に施用し、低薬量で十分な除草効

10

20

30

40

50

果を示す薬剤であることが望まれている。又、化学物質の安全性、環境に対する影響への要求が高まってきており、より安全な農園芸用植物制御剤の開発が望まれている。本発明はこのような問題点に対処するためになされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは、上記の目的を達成するために、これまで除草活性の知られていないピリドン誘導体を合成し、その除草活性と有用性について鋭意検討した。その結果、本発明のピリドン誘導体を植物に直接施用するか、植物が生育する土壤に施用するか、水田の水面に施用することにより、広範囲にわたる雑草に対して長期間に亘ってすぐれた除草効果を示すこと、及び、有用作物と種々の雑草の間に高い選択性を示すことを見だし、本発明を完成するに至った。

10

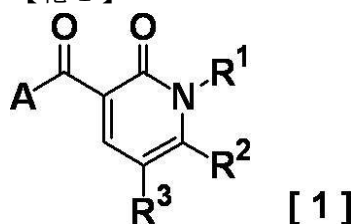
【0005】

即ち、本発明は、次の(1)～(4)に関するものである。

【0006】

(1) 式 [1]

【化1】



20

[式中、

R¹ は C₁～C₆ アルキル基、C₂～C₆ アルケニル基、C₂～C₆ アルキニル基、C₃～C₈ シクロアルキル基、C₃～C₈ シクロアルキル C₁～C₆ アルキル基、C₁～C₆ ハロアルキル基、C₂～C₆ ハロアルケニル基、C₂～C₆ ハロアルキニル基、C₁～C₆ アルキルアミノ C₁～C₆ アルキル基、ジ(C₁～C₆ アルキル) アミノ C₁～C₆ アルキル基、C₁～C₆ アルキルチオ C₁～C₆ アルキル基、C₁～C₆ アルキルスルフィニル C₁～C₆ アルキル基、C₁～C₆ アルキルスルホニル C₁～C₆ アルキル基、C₃～C₈ シクロアルキルチオ C₁～C₆ アルキル基、C₃～C₈ シクロアルキルスルフィニル C₁～C₆ アルキル基、C₃～C₈ シクロアルキルスルホニル C₁～C₆ アルキル基、C₃～C₈ シクロアルキル C₁～C₆ アルキルチオ C₁～C₆ アルキル基、C₃～C₈ シクロアルキル C₁～C₆ アルキルスルフィニル C₁～C₆ アルキル基、C₃～C₈ シクロアルキル C₁～C₆ アルキルスルホニル C₁～C₆ アルキル基、C₂～C₆ アルケニルチオ C₁～C₆ アルキル基、C₂～C₆ アルケニルスルフィニル C₁～C₆ アルキル基、C₂～C₆ アルケニルスルホニル C₁～C₆ アルキル基、C₂～C₆ アルキニルチオ C₁～C₆ アルキル基、C₂～C₆ アルキニルスルフィニル C₁～C₆ アルキル基、C₂～C₆ アルキニルスルホニル C₁～C₆ アルキル基、C₁～C₆ ハロアルキルチオ C₁～C₆ アルキル基、C₁～C₆ ハロアルキルスルフィニル C₁～C₆ アルキル基、C₁～C₆ ハロアルキルスルホニル C₁～C₆ アルキル基、C₁～C₆ アルコキシ C₁～C₆ アルキル基、C₁～C₆ アルコキシ C₁～C₆ アルコキシ C₁～C₆ アルキル基、C₃～C₈ シクロアルキルオキシ C₁～C₆ アルキル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルオキシ C₁～C₆ アルキル基、シアノ C₁～C₆ アルキル基、C₁～C₆ ハロアルコキシ C₁～C₆ アルキル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル C₁～C₆ アルキル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル C₂～C₆ アルケニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル C₂～C₆ アルキニル基、C₁

30

40

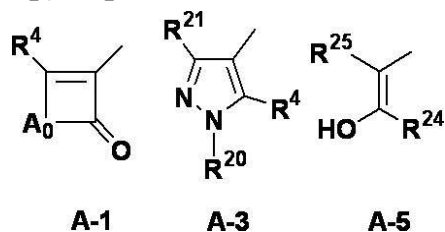
50

$\sim C_6$ アルコキシイミノ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェノキシイミノ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、ジ($C_1 \sim C_6$ アルコキシ) $C_1 \sim C_6$ アルキル基、ホルミル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキリデンアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{10}$ アルキル) アミノ $C_1 \sim C_6$ アルキリデンアミノ基、 $N R^{31} R^{32}$ 基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルオキシ基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルオキシ基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 $\sim$ 10 の複素環基（該基は 1 $\sim$ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 $\sim$ 10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル基（該基の複素環は 1 $\sim$ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 $\sim$ 10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ基（該基の複素環は 1 $\sim$ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）又は酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 $\sim$ 10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基（該基の複素環は 1 $\sim$ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）を表し；

R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、ニトロ基、シアノ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルチオ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスルホニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルオキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル基、ジ($C_1 \sim C_6$ アルコキシ) $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル $C_2 \sim C_6$ アルキニル基又はハロゲン原子を表し；

A は、式 A-1、式 A-3 又は式 A-5

【化 2】



のいずれかで表される基を表し；

R^4 はヒドロキシル基、 O^-M^+ (M^+ はアルカリ金属カチオン又はアンモニウムカチオ

10

20

30

40

50

ンを表す)、ハロゲン原子、シアノ基、イソチオシアナート基、イソシアナート基、ヒドロキシカルボニルオキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニルオキシ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルオキシカルボニルオキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルオキシ基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルオキシ基、シアノメチレンオキシ基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ基、 $C_1 \sim C_8$ アルキルカルボニルオキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルカルボニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニルカルボニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニルカルボニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルカルボニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニルカルボニルオキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルオキシ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルオキシ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルカルボニルオキシ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルカルボニルオキシ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルカルボニル $C_1 \sim C_6$ アルキルオキシ基、 $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニルオキシ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルスルホニルオキシ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルスルホニルオキシ基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルスルホニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルチオ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルチオ基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルスルフィニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルスルフィニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルスルホニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルスルホニル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアミノ基、ジ ($C_1 \sim C_{10}$ アルキル) アミノ基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニルアミノ基、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルオキシ基 (該基の複素環は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。) 又は酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環基 (該基は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキソ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。) を表し；

A_0 は式 X_{11}

【化 3】

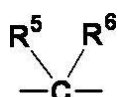


【 X_{11} 】

で表される基を表し；

A_1 は式 X_1

【化 4】

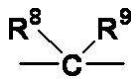


【 X_1 】

で表される基を表し；

A₂ は式 X₃

【化 5】

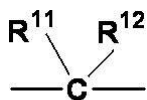


【X₃】

で表される基を表し；

A₃ は式 X₉

【化 6】



【X₉】

で表される基を表し；

R⁵、R⁶、R⁸、R⁹、R¹¹ 及び R¹² はそれぞれ独立して、水素原子又は C₁～C₆ アルキル基を表し、

ここで、R⁵ と R⁸ は C₁～C₅ アルキレン鎖又は C₂～C₅ アルケニレン鎖で結合して環を形成してもよく、

又、R⁵ と R¹¹ は C₂～C₅ アルキレン鎖又は C₂～C₅ アルケニレン鎖で結合して環を形成してもよく；

R²⁰ は C₁～C₆ アルキル基、C₂～C₆ アルケニル基、C₂～C₆ アルキニル基、C₃～C₈ シクロアルキル基又は C₃～C₈ シクロアルキル C₁～C₆ アルキル基を表し；

R²¹ は水素原子、C₁～C₆ アルキル基又はハロゲン原子を表し；

R²⁴ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、C₁～C₆ アルキル基、C₃～C₈ シクロアルキル基又は C₁～C₆ アルコキシカルボニルアミノ基を表し；

R²⁵ は C₁～C₆ アルコキシカルボニル基、シアノ基又はニトロ基を表し、

R³¹、R³² はそれぞれ独立して、水素原子、C₁～C₆ アルキル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジル基、C₁～C₆ アルコキシ C₁～C₆ アルキル基、C₁～C₆ アルキルカルボニル基、C₁～C₆ アルコキシカルボニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルオキシカルボニル基、C₁～C₆ ハロアルキル基、C₃～C₈ シクロアルキル基、C₃～C₈ シクロアルキル C₁～C₆ アルキル基、C₁～C₆ アルキルスルホニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルスルホニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルスルホニル基、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2～10 の複素環基（該基は 1～5 個のハロゲン原子、オキソ基、C₁～C₆ アルキル基、C₁～C₆ ハロアルキル基、C₁～C₆ アルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）又は酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2～10 の複素環で置換された C₁～C₆ アルキル基（該基の複素環は 1～5 個のハロゲン原子、オキソ基、C₁～C₆ アルキル基、C₁～C₆ ハロアルキル基、C₁～C₆ アルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）を表す。]

で示されるピリドン誘導体又はその農業上許容される塩。

【0007】

「置換基群 α」

ハロゲン原子、C₁～C₆ アルキル基、C₁～C₆ ハロアルキル基、C₁～C₆ アルコキ

10

20

30

40

50

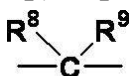
【 0 0 0 8 】

$A-1$ における A_0 は式 $X_{1,1} = a$

$$\begin{array}{c} \text{T} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---C---A}_2\text{---C---} \\ \text{R}^6 \quad \text{R}^{12} \end{array}$$

10

【化 8】



20

請求項 1 に記載のピリドン誘導体又はその農業上許容される塩。

【 0 0 0 9 】

30

40

50

換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシイミノ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェノキシイミノ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、ジ($C_1 \sim C_6$ アルコキシ) $C_1 \sim C_6$ アルキル基、ホルミル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキリデンアミノ基、ジ($C_1 \sim C_10$ アルキル)アミノ $C_1 \sim C_6$ アルキリデンアミノ基、 $NR^{31}R^{32}$ 基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルオキシ基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルオキシ基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ基、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環基（該基はハロゲン原子、オキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基及びシアノ基より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換される。）、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル基（該基の複素環は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ基（該基の複素環は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）又は酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基（該基の複素環は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）を表し、
 R^{31} が水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルオキシカルボニル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルスルホニル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルスルホニル基、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環基（該基は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル基（該基の複素環は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）を表し、
 R^{32} が前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルオキシカルボニル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル基、前記置換基群 α より

10

20

30

40

50

選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニルスルホニル基、前記置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジルスルホニル基、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環基（該基は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）又は酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2 ～ 10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル基（該基の複素環は 1 ～ 5 個のハロゲン原子、オキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。）を表す、
請求項 1 に記載のピリドン誘導体又はその農業上許容される塩。

10

【0010】

「置換基群 α 」

$C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基、メチレンジオキシ基、ニトロ基、シアノ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスルホニルアミノ基を表す。

【0011】

(4) 前記 (1) から (3) のいずれかに記載のピリドン誘導体又はその農業上許容される塩を活性成分として含有することを特徴とする除草剤。

20

【発明の効果】

【0012】

一般式 [1] で表される本発明の化合物及びその農業上許容される塩は、畑地、果樹園、水田、非農耕地に発生する種々雑草を防除することができ、更に有用植物、有用作物等に対して高い安全性を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

ここで、本明細書に記載された記号及び用語について説明する。

【0014】

ハロゲン原子とはフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。

30

【0015】

$C_1 \sim C_6$ 等の表記は、これに続く置換基の炭素数が、この場合では 1 ～ 6 であることを示している。

【0016】

$C_1 \sim C_6$ アルキル基とは、特に限定しない限り、炭素数が 1 ～ 6 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示し、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1-エチルプロピル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1, 1-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、2, 3-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、1, 2, 2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル等の基をあげることができる。

40

【0017】

$C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基とは、特に限定しない限り、炭素数が 3 ～ 8 のシクロアルキル基を示し、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル又はシクロヘキシル等の基をあげることができる。

【0018】

50

C₁～C₆ ハロアルキル基とは、特に限定しない限り、同一又は異なって、1～13のハロゲン原子によって置換された、炭素数が1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示し、例えばフルオロメチル、クロロメチル、ブロモメチル、ジフルオロメチル、ジクロロメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチル、クロロジフルオロメチル、ブロモジフルオロメチル、2-フルオロエチル、1-クロロエチル、2-クロロエチル、1-ブロモエチル、2-ブロモエチル、2, 2-ジフルオロエチル、1, 2-ジクロロエチル、2, 2-ジクロロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、2, 2, 2-トリクロロエチル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、2-ブロモ-2-クロロエチル、2-クロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル、1-クロロ-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチル、1-クロロプロピル、2-クロロプロピル、3-クロロプロピル、2-ブロモプロピル、3-ブロモプロピル、2-ブロモ-1-メチルエチル、3-ヨードプロピル、2, 3-ジクロロプロピル、2, 3-ジブロモプロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、3, 3, 3-トリクロロプロピル、3-ブロモ-3, 3-ジフルオロプロピル、3, 3-ジクロロ-3-フルオロプロピル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、1-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル、ヘプタフルオロプロピル、1, 2, 2, 2-テトラフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル、2, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、2-クロロプロチル、3-クロロプロチル、4-クロロプロチル、2-クロロ-1, 1-ジメチルエチル、4-ブロモプロチル、3-ブロモ-2-メチルプロピル、2-ブロモ-1, 1-ジメチルエチル、2, 2-ジクロロ-1, 1-ジメチルエチル、2-クロロ-1-クロロメチル-2-メチルエチル、4, 4, 4-トリフルオロプロチル、3, 3, 3-トリフルオロ-1-メチルプロピル、3, 3, 3-トリフルオロ-2-メチルプロピル、2, 3, 4-トリクロロプロチル、2, 2, 2-トリクロロ-1, 1-ジメチルエチル、4-クロロ-4, 4-ジフルオロプロチル、4, 4-ジクロロ-4-フルオロプロチル、4-ブロモ-4, 4-ジフルオロプロチル、2, 4-ジブロモ-4, 4-ジフルオロプロチル、3, 4-ジクロロ-3, 4, 4-トリフルオロプロチル、3, 3-ジクロロ-4, 4, 4-トリフルオロプロチル、4-ブロモ-3, 3, 4, 4-テトラフルオロプロチル、4-ブロモ-3-クロロ-3, 4, 4-トリフルオロプロチル、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロプロチル、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロプロチル、2, 2, 2-トリフルオロ-1-メチル-1-トリフルオロメチルエチル、3, 3, 3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロピル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロプロチル、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、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロプロチル、ノナフルオロプロチル、4-クロロ-1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロプロチル、5-フルオロペンチル、5-クロロペンチル、5, 5-ジフルオロペンチル、5, 5-ジクロロペンチル、5, 5, 5-トリフルオロペンチル、6, 6, 6-トリフルオロヘキシル又は5, 5, 5, 6, 6, 6-ペンタフルオロヘキシル等の基をあげることができる。

【0019】

C₂～C₆ アルケニル基とは、特に限定しない限り、炭素数が2～6の直鎖又は分岐鎖状のアルケニル基を示し、例えばビニル、1-プロペニル、イソプロペニル、2-プロペニル、1-ブテニル、1-メチル-1-プロペニル、2-ブテニル、1-メチル-2-プロペニル、3-ブテニル、2-メチル-1-プロペニル、2-メチル-2-プロペニル、1, 3-ブタジエニル、1-ペンテニル、1-エチル-2-プロペニル、2-ペンテニル、1-メチル-1-ブテニル、3-ペンテニル、1-メチル-2-ブテニル、4-ペンテニル、1-メチル-3-ブテニル、3-メチル-1-ブテニル、1, 2-ジメチル-2-プロペニル、1, 1-ジメチル-2-プロペニル、2-メチル-2-ブテニル、3-メチル-2-ブテニル、1, 2-ジメチル-1-プロペニル、2-メチル-3-ブテニル、3-メチル-3-ブテニル、1, 3-ペンタジエニル、1-ビニル-2-プロペニル、1-ヘキセニル、1-プロピル-2-プロペニル、2-ヘキセニル、1-メチル-1-ペンテ

ニル、1-エチル-2-ブテニル、3-ヘキセニル、4-ヘキセニル、5-ヘキセニル、1-メチル-4-ペンテニル、1-エチル-3-ブテニル、1-(イソブチル)ビニル、1-エチル-1-メチル-2-プロペニル、1-エチル-2-メチル-2-プロペニル、1-(イソプロピル)-2-プロペニル、2-メチル-2-ペンテニル、3-メチル-3-ペンテニル、4-メチル-3-ペンテニル、1, 3-ジメチル-2-ブテニル、1, 1-ジメチル-3-ブテニル、3-メチル-4-ペンテニル、4-メチル-4-ペンテニル、1, 2-ジメチル-3-ブテニル、1, 3-ジメチル-3-ブテニル、1, 1, 2-トリメチル-2-プロペニル、1, 5-ヘキサジエニル、1-ビニル-3-ブテニル又は2, 4-ヘキサジエニル等の基をあげることができる。

【0020】

C₂~C₆ アルキニル基とは、特に限定しない限り、炭素数が2~6の直鎖又は分岐鎖状のアルキニル基を示し、例えばエチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、1-ブチニル、1-メチル-2-プロピニル、2-ブチニル、3-ブチニル、1-ペンチニル、1-エチル-2-プロピニル、2-ペンチニル、3-ペンチニル、1-メチル-2-ブチニル、4-ペンチニル、1-メチル-3-ブチニル、2-メチル-3-ブチニル、1-ヘキシニル、1-(n-プロピル)-2-プロピニル、2-ヘキシニル、1-エチル-2-ブチニル、3-ヘキシニル、1-メチル-2-ペンチニル、1-メチル-3-ペンチニル、4-メチル-1-ペンチニル、3-メチル-1-ペンチニル、5-ヘキシニル、1-エチル-3-ブチニル、1-エチル-1-メチル-2-プロピニル、1-(イソプロピル)-2-プロピニル、1, 1-ジメチル-2-ブチニル又は2, 2-ジメチル-3-ブチニル等の基をあげることができる。

【0021】

C₂~C₆ ハロアルケニル基とは、特に限定しない限り、同一又は異なって、ハロゲン原子1~11で置換されている炭素数が2~6の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基を示し、例えば2-クロロビニル、2-ブロモビニル、2-ヨードビニル、3-クロロ-2-プロペニル、3-ブロモ-2-プロペニル、1-クロロメチルビニル、2-ブロモ-1-メチルビニル、1-トリフルオロメチルビニル、3, 3, 3-トリクロロ-1-プロペニル、3-ブロモ-3, 3-ジフルオロ-1-プロペニル、2, 3, 3, 3-テトラクロロ-1-プロペニル、1-トリフルオロメチル-2, 2-ジフルオロビニル、2-クロロ-2-プロペニル、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル、2, 3, 3-トリクロロ-2-プロペニル、4-ブロモ-3-クロロ-3, 4, 4-トリフルオロ-1-ブテニル、1-ブロモメチル-2-プロペニル、3-クロロ-2-ブテニル、4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブテニル、4-ブロモ-4, 4-ジフルオロ-2-ブテニル、3-ブロモ-3-ブテニル、3, 4, 4-トリフルオロ-3-ブテニル、3, 4, 4-トリブロモ-3-ブテニル、3-ブロモ-2-メチル-2-プロペニル、3, 3-ジフルオロ-2-メチル-2-プロペニル、3, 3, 3-トリフルオロ-2-メチルプロペニル、3-クロロ-4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブテニル、3, 3, 3-トリフルオロ-1-メチル-1-プロペニル、3, 4, 4-トリフルオロ-1, 3-ブタジエニル、3, 4-ジブロモ-1-ペンテニル、4, 4-ジフルオロ-3-メチル-3-ブテニル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-1-ペンテニル、5, 5-ジフルオロ-4-ペンテニル、4, 5, 5-トリフルオロ-4-ペンテニル、3, 4, 4, 4-テトラフルオロ-3-トリフルオロメチル-1-ブテニル、4, 4, 4-トリフルオロメチル-3-メチル-2-ブテニル、3, 5, 5-トリフルオロ-2, 4-ペンタジエニル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ヘプタフルオロ-2-ヘキセニル、3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-3-トリフルオロメチル-1-ペンテニル、4, 5, 5, 5-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチル-2-ペンテニル又は5-ブロモ-4, 5, 5-トリフルオロ-4-トリフルオロメチル-2-ペンテニル等をあげることができる。

【0022】

C₂~C₆ ハロアルキニル基とは、特に限定しない限り、同一又は異なって、ハロゲン原子1~9で置換されている炭素数が2~6の直鎖又は分岐鎖のアルキニル基を示し、例

10

20

30

40

50

えば、3-クロロ-2-プロピニル、3-ブロモ-2-プロピニル、3-ヨード-2-プロピニル、3-クロロ-1-プロピニル、5-クロロ-4-ペンチニル等をあげることができる。

【0023】

C₁～C₆ アルコキシ基とは、特に限定しない限り、アルキル部分の炭素数が1～6の（アルキル）-O-基を示し、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、ペンチルオキシ又はヘキシルオキシ等の基をあげることができる。

【0024】

C₁～C₁₂ アルコキシ基とは、特に限定しない限り、アルキル部分の炭素数が1～12の（アルキル）-O-基を示し、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ又はノニルオキシ等の基をあげることができる。

10

【0025】

C₁～C₆ ハロアルコキシ基とは、特に限定しない限り、ハロアルキル部分が前記の意味を有する、同一又は相異なるハロゲン原子1～13で置換されている炭素数が1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル-O-基を示し、例えばクロロメトキシ、ジフルオロメトキシ、クロロジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ又は2, 2, 2-トリフルオロエトキシ等の基をあげることができる。

【0026】

20

C₁～C₆ アルコキシ C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びアルコキシ部分が前記の意味を有する、炭素数が1～6のアルコキシ基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばメトキシメチル、エトキシメチル、イソプロポキシメチル、ペンチルオキシメチル、メトキシエチル又はブトキシエチル等の基をあげることができる。

【0027】

C₁～C₆ アルコキシ C₁～C₆ アルコキシ C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びアルコキシ部分が前記の意味を有する、炭素数が1～6のアルコキシ基により置換された炭素数が1～6のアルコキシ基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えば2-(2-メトキシエトキシ)エチル又は2-(2-エトキシエトキシ)エチル等の基をあげることができる。

30

【0028】

C₁～C₆ ハロアルコキシ C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、ハロアルコキシ部分及びアルキル部分が前記の意味を有する、炭素数が1～6のハロアルコキシ基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばクロロメトキシメトキシ、ジフルオロメトキシメトキシ、クロロジフルオロメトキシメトキシ、トリフルオロメトキシメトキシ又は2, 2, 2-トリフルオロエトキシメトキシ等の基をあげることができる。

【0029】

C₃～C₈ シクロアルキルオキシ基とは、特に限定しない限り、シクロアルキル部分が上記の意味である炭素数が3～8の（シクロアルキル）-O-基を示し、例えばシクロプロピルオキシ、シクロブチルオキシ、シクロペンチルオキシ又はシクロヘキシルオキシ等の基をあげることができる。

40

【0030】

C₃～C₈ シクロアルキルオキシ C₁～C₄ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びシクロアルキル部分が上記の意味である、炭素数が3～8の（シクロアルキル）-O-基により置換された炭素数が1～4のアルキル基を示し、例えばシクロプロピルオキシメチル、シクロブチルオキシメチル、シクロペンチルオキシメチル又はシクロヘキシルオキシメチル等の基をあげることができる。

【0031】

50

C₃～C₈ シクロアルキルオキシ C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びシクロアルキル部分が上記の意味である、炭素数が3～8の（シクロアルキル）－O－基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばシクロプロピルオキシメチル、シクロブチルオキシメチル、シクロペンチルオキシメチル又はシクロヘキシルオキシメチル等の基をあげることができる。

【0032】

C₃～C₈ シクロアルキル C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、シクロアルキル部分及びアルキル部分が上記の意味である、炭素数が3～8のシクロアルキルにより置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばシクロプロピルメチル、1-シクロプロピルエチル、2-シクロプロピルエチル、1-シクロプロピルプロピル、2-シクロプロピルプロピル、3-シクロプロピルプロピル、シクロブチルメチル、シクロペンチルメチル又はシクロヘキシルメチル等の基をあげることができる。

10

【0033】

C₃～C₈ シクロアルキル C₁～C₃ アルキルオキシ基とは、特に限定しない限り、シクロアルキル部分及びアルキル部分が上記の意味である、炭素数が3～8のシクロアルキルにより置換された炭素数が1～3の（アルキル）－O－基を示し、例えばシクロプロピルメトキシ、1-シクロプロピルエトキシ、2-シクロプロピルエトキシ、1-シクロプロピルプロポキシ、2-シクロプロピルプロポキシ、3-シクロプロピルプロポキシ、シクロブチルメトキシ、シクロペンチルメトキシ又はシクロヘキシルメトキシ等の基をあげることができる。

20

【0034】

C₂～C₆ アルケニルオキシ基とは、特に限定しない限り、アルケニル部分が上記の意味である炭素数が2～6の（アルケニル）－O－基を示し、例えば2-プロペニルオキシ等の基をあげることができる。

【0035】

C₂～C₆ アルキニルオキシ基とは、特に限定しない限り、アルキニル部分が上記の意味である炭素数が2～6の（アルキニル）－O－基を示し、例えば2-プロピニルオキシ等の基をあげることができる。

【0036】

C₁～C₆ アルコキシイミノ C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルコキシ部分及びアルキル部分が上記の意味である炭素数が1～6の（アルコキシ）－N＝CH－により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばメトキシイミノメチル又はエトキシイミノメチル等の基をあげることができる。

30

【0037】

フェノキシイミノ C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、フェノキシ部分及びアルキル部分が上記の意味である、フェノキシ－N＝CH－基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばフェノキシイミノメチル等の基をあげることができる。

【0038】

ジ(C₁～C₆ アルコキシ) C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、炭素数が1～6のアルコキシ基でジ置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えば(2, 2-ジメトキシ)エチル、(3, 3-ジメトキシ)プロピル、(2, 2-ジエトキシ)エチル基、(3, 3-ジエトキシ)プロピル等の基をあげることができる。

40

【0039】

C₁～C₆ アルキルチオ基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が上記の意味である、炭素数が1～6の（アルキル）－S－基を示し、例えばメチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、イソプロピルチオ等の基をあげることができる。

【0040】

C₁～C₆ アルキルスルフィニル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が上記の意味である、炭素数が1～6の（アルキル）－SO－基を示し、例えばメチルスルフィニ

50

ル、エチルスルフィニル、 n -プロピルスルフィニル又はイソプロピルスルフィニル等の基をあげることができる。

【0041】

$C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が上記の意味である炭素数が1～6の（アルキル）- SO_2 -基を示し、例えばメチルスルホニル、エチルスルホニル、 n -プロピルスルホニル又はイソプロピルスルホニル等の基をあげることができる。

【0042】

$C_1 \sim C_{10}$ アルキルチオ基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が上記の意味である炭素数が1～10の（アルキル）- S -基を示し、例えばメチルチオ、エチルチオ、 n -プロピルチオ、イソプロピルチオ等の基をあげることができる。

10

【0043】

$C_1 \sim C_{10}$ アルキルスルフィニル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が上記の意味である炭素数が1～10の（アルキル）- SO -基を示し、例えばメチルスルフィニル、エチルスルフィニル、 n -プロピルスルフィニル又はイソプロピルスルフィニル等の基をあげることができる。

【0044】

$C_1 \sim C_{10}$ アルキルスルホニル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が上記の意味である炭素数が1～10の（アルキル）- SO_2 -基を示し、例えばメチルスルホニル、エチルスルホニル、 n -プロピルスルホニル又はイソプロピルスルホニル等の基をあげることができる。

20

【0045】

$C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニルオキシ基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が上記の意味である炭素数が1～10の（アルキル） SO_2-O -基を示し、例えばメチルスルホニルオキシ又はエチルスルホニルオキシ等の基をあげることができる。

【0046】

$C_1 \sim C_6$ アルキルチオ $C_1 \sim C_6$ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びアルキルチオ部分が前記の意味を有する、炭素数が1～6のアルキルチオ基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばメチルチオメチル又はエチルチオメチル等の基をあげることができる。

30

【0047】

$C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びアルキルスルフィニル部分が前記の意味を有する、炭素数が1～6のアルキルスルフィニル基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばメチルスルフィニルメチル又はエチルスルフィニルメチル等の基をあげることができる。

【0048】

$C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びアルキルスルホニル部分が前記の意味を有する、炭素数が1～6のアルキルスルホニル基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばメチルスルホニルメチル又はエチルスルホニルメチル等の基をあげることができる。

40

【0049】

$C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が上記の意味である炭素数が1～6の（アルキル）- $C(=O)$ -基を示し、例えばアセチル又はプロピオニル等の基をあげることができる。

【0050】

$C_1 \sim C_8$ アルキルカルボニルオキシ基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が上記の意味である炭素数が1～8の（アルキル）- $C(=O)-O$ -基を示し、例えばメチルカルボニルオキシ基又はエチルカルボニルオキシ基等の基をあげることができる。

【0051】

$C_1 \sim C_6$ ハロアルキルカルボニルオキシ基とは、特に限定しない限り、ハロアルキル

50

部分が上記の意味である炭素数が1～6の（ハロアルキル）－C（＝O）－O－基を示し、例えばクロロメチルカルボニルオキシ、ジフルオロメチルカルボニルオキシ、クロロジフルオロメチルカルボニルオキシ、トリフルオロメチルカルボニルオキシ又は2，2，2－トリフルオロエチルカルボニルオキシ等の基をあげることができる。

【0052】

C₂～C₆ アルケニルカルボニルオキシ基とは、特に限定しない限り、アルケニル部分が上記の意味である炭素数が2～6の（アルケニル）－C（＝O）－O－基を示し、例えば1－プロペニルカルボニルオキシ、2－プロペニルカルボニルオキシ、1－ブテニルカルボニルオキシ、1－メチル－1－プロペニルカルボニルオキシ等の基をあげることができる。

10

【0053】

C₂～C₆ ハロアルケニルカルボニルオキシ基とは、特に限定しない限り、ハロアルケニル部分が上記の意味である炭素数が2～6の（ハロアルケニル）－C（＝O）－O－基を示し、例えば3－クロロ－2－プロペニルカルボニルオキシ、3－ブromo－2－プロペニルカルボニルオキシ等の基をあげることができる。

【0054】

C₂～C₆ アルキニルカルボニルオキシ基とは、特に限定しない限り、アルキニル部分が上記の意味である炭素数が2～6の（アルキニル）－C（＝O）－O－基を示し、例えば1－プロピニルカルボニルオキシ、2－プロピニルカルボニルオキシ等の基をあげることができる。

20

【0055】

C₂～C₆ ハロアルキニルカルボニルオキシ基とは、特に限定しない限り、ハロアルキニル部分が上記の意味である炭素数が2～6の（ハロアルキニル）－C（＝O）－O－基を示し、例えば、3－クロロ－1－プロピニルカルボニルオキシ、3，3，3－トリフルオロ－1－プロピニルカルボニルオキシ等の基をあげることができる。

【0056】

C₂～C₆ アルキリデンアミノ基とは、特に限定しない限り、炭素数が2～6のアルキリデンで置換されたアミノ基を示し、例えば、エチリデンアミノ又はプロピリデンアミノ等の基をあげることができる。

【0057】

ジ（C₁～C₁₀ アルキル）アミノ C₁～C₆ アルキリデンアミノ基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が前記の意味を有する、炭素数が1～10のアルキル基でジ置換されたアミノ基により置換された、炭素数が1～6のアルキリデン基で置換されたアミノ基を示し、例えば、ジメチルアミノメチリデンアミノ基又はジエチルアミノメチリデンアミノ基等の基をあげることができる。

30

【0058】

C₁～C₁₀ アルキルアミノ基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が上記の意味である炭素数が1～10の（アルキル）－NH－基を示し、例えばメチルアミノ又はエチルアミノ等の基をあげることができる。

【0059】

ジ（C₁～C₁₀ アルキル）アミノ基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が上記の意味である（アルキル）₂N－基を示し、例えばジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジプロピルアミノ又はジブチルアミノ等の基をあげることができる。

40

【0060】

C₁～C₆ アルキルアミノ C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が前記の意味を有する、炭素数が1～6のアルキルアミノ基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばN－メチルアミノメチル、N－メチルアミノエチル等の基をあげることができる。

【0061】

ジ（C₁～C₆ アルキル）アミノ C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、ア

50

ルキル部分が前記の意味を有する、炭素数が1～6の(アルキル)₂N-基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばN、N-ジメチルアミノメチル、N、N-ジメチルアミノエチル等の基をあげることができる。

【0062】

C₁～C₆ アルコキシカルボニルアミノ基とは、特に限定しない限り、アルコキシ部分が上記の意味である、炭素数が1～6の(アルコキシ)-C(=O)-基で置換されたアミノ基を示し、例えばメトキシカルボニルアミノ又はエトキシカルボニルアミノ等の基をあげることができる。

【0063】

C₁～C₆ アルコキシカルボニル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が上記の意味である炭素数が1～6の(アルキル)-O-C(=O)-基を示し、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロポキシカルボニル又はイソプロポキシカルボニル等の基をあげることができる。

10

【0064】

C₁～C₆ アルコキシカルボニルC₁～C₆ アルコキシ基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が上記の意味である、炭素数が1～6の(アルキル)-O-C(=O)-基で置換された炭素数が1～6の(アルキル)-O-基を示し、例えばメトキシカルボニルメトキシ、エトキシカルボニルエトキシ、n-プロポキシカルボニルプロピルオキシ又はイソプロポキシカルボニルプロポキシ等の基をあげることができる。

【0065】

20

C₁～C₆ アルコキシカルボニルオキシ基とは、特に限定しない限り、アルコキシカルボニル部分が上記の意味である、炭素数が1～6の(アルコキシ)-C(=O)-基で置換されたオキシ基を示し、例えばメトキシカルボニルオキシ又はエトキシカルボニルオキシ等の基をあげることができる。

【0066】

C₁～C₆ ハロアルキルチオ基とは、特に限定しない限り、ハロアルキル部分が上記の意味である炭素数が1～6の(ハロアルキル)-S-基を示し、例えばジフルオロメチルチオ、トリフルオロメチルチオ等の基をあげることができる。

【0067】

C₁～C₆ ハロアルキルスルフィニル基とは、特に限定しない限り、ハロアルキル部分が上記の意味である炭素数が1～6の(ハロアルキル)-SO-基を示し、例えばトリフルオロメチルスルフィニル又はジフルオロメチルスルフィニル等の基をあげることができる。

30

【0068】

C₁～C₆ ハロアルキルスルホニル基とは、特に限定しない限り、ハロアルキル部分が上記の意味である炭素数が1～6の(ハロアルキル)-SO₂-基を示し、例えばクロロメチルスルホニル、ジフルオロメチルスルホニル又はトリフルオロメチルスルホニル等の基をあげることができる。

【0069】

C₁～C₆ ハロアルキルスルホニルアミノ基とは、特に限定しない限り、ハロアルキル部分が上記の意味である炭素数が1～6の(ハロアルキル)-SO₂-アミノ基を示し、例えばクロロメチルスルホニルアミノ、ジフルオロメチルスルホニルアミノ又はトリフルオロメチルスルホニルアミノ等の基をあげることができる。

40

【0070】

C₃～C₈ シクロアルキルチオC₁～C₆アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びシクロアルキル部分が上記の意味である、炭素数が3～8の(シクロアルキル)-S-基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばシクロプロピルチオメチル、シクロブチルチオメチル、シクロペンチルチオメチル又はシクロヘキシルチオメチル等の基をあげることができる。

【0071】

50

C₃～C₈シクロアルキルスルフィニルC₁～C₆アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びシクロアルキル部分が上記の意味である、炭素数が3～8の（シクロアルキル）－SO－基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばシクロプロピルスルフィニルメチル、シクロブチルスルフィニルメチル、シクロペンチルスルフィニルメチル又はシクロヘキシルスルフィニルメチル等の基をあげることができる。

【0072】

C₃～C₈シクロアルキルスルホニルC₁～C₆アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びシクロアルキル部分が上記の意味である、炭素数が3～8の（シクロアルキル）－SO₂－基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばシクロプロピルスルホニルメチル、シクロブチルスルホニルメチル、シクロペンチルスルホニルメチル又はシクロヘキシルスルホニルメチル等の基をあげることができる。

10

【0073】

C₃～C₈シクロアルキルC₁～C₆アルキルチオC₁～C₆アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル及びシクロアルキル部分が上記の意味である、炭素数が3～8の（シクロアルキル）－S－基により置換された炭素数が1～6のアルキル基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばシクロプロピルメチルチオメチル、シクロブチルエチルチオメチル、シクロペンチルエチルチオメチル又はシクロヘキシルメチルチオエチル等の基をあげることができる。

【0074】

C₃～C₈シクロアルキルC₁～C₆アルキルスルフィニルC₁～C₆アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル及びシクロアルキル部分が上記の意味である、炭素数が3～8の（シクロアルキル）－SO－基により置換された炭素数が1～6のアルキル基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばシクロプロピルメチルスルフィニルメチル、シクロブチルエチルスルフィニルメチル、シクロペンチルエチルスルフィニルメチル又はシクロヘキシルメチルスルフィニルエチル等の基をあげることができる。

20

【0075】

C₃～C₈シクロアルキルC₁～C₆アルキルスルホニルC₁～C₆アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル及びシクロアルキル部分が上記の意味である、炭素数が3～8の（シクロアルキル）－SO₂－基により置換された炭素数が1～6のアルキル基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばシクロプロピルメチルスルホニルメチル、シクロブチルエチルスルホニルメチル、シクロペンチルエチルスルホニルメチル又はシクロヘキシルメチルスルホニルエチル等の基をあげることができる。

30

【0076】

C₂～C₆アルケニルチオC₁～C₆アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びアルケニル部分が上記の意味である、炭素数が2～6の（アルケニル）－S－基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばプロペニルチオメチル、ブテニルチオメチル等の基をあげることができる。

【0077】

C₂～C₆アルケニルスルフィニルC₁～C₆アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びアルケニル部分が上記の意味である、炭素数が2～6の（アルケニル）－SO－基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばエテニルスルフィニルメチル、プロペニルスルフィニルメチル、ブテニルスルフィニルメチル等の基をあげることができる。

40

【0078】

C₂～C₆アルケニルスルホニルC₁～C₆アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びアルケニル部分が上記の意味である、炭素数が2～6の（アルケニル）－SO₂－基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばエテニルスルホニルメチル、プロペニルスルホニルメチル、ブテニルスルホニルメチル等の基をあげることができる。

【0079】

50

C₂～C₆ アルキニルチオ C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びアルキニル部分が上記の意味である、炭素数が2～6の（アルキニル）－S－基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばプロピニルチオメチル、ブチニルチオメチル等の基をあげることができる。

【0080】

C₂～C₆ アルキニルスルフィニル C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びアルキニル部分が上記の意味である、炭素数が2～6の（アルキニル）－SO－基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばプロピニルスルフィニルメチル、ブチニルスルフィニルメチル等の基をあげることができる。

【0081】

C₂～C₆ アルキニルスルホニル C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びアルキニル部分が上記の意味である、炭素数が2～6の（アルキニル）－SO₂－基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばプロピニルスルホニルメチル、ブチニルスルホニルメチル等の基をあげることができる。

【0082】

C₁～C₆ ハロアルキルチオ C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びハロアルキル部分が上記の意味である、炭素数が1～6の（ハロアルキル）－S－基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えば、ジフルオロメチルチオメチル、トリフルオロメチルチオメチル等の基をあげることができる。

【0083】

C₁～C₆ ハロアルキルスルフィニル C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びハロアルキル部分が上記の意味である、炭素数が1～6の（ハロアルキル）－SO－基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばジフルオロメチルスルフィニルメチル、トリフルオロメチルスルフィニルメチル等の基をあげることができる。

【0084】

C₁～C₆ ハロアルキルスルホニル C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分及びハロアルキル部分が上記の意味である、炭素数が1～6の（ハロアルキル）－SO₂－基により置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えば、ジフルオロメチルスルホニルメチル、トリフルオロメチルスルホニルメチル等の基をあげることができる。

【0085】

シアノ C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が前記の意味を有するシアノ基が置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、シアノメチル、シアノエチル等の基をあげることができる。

【0086】

フェニル C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が前記の意味を有するフェニル基で置換された炭素数が1～6のアルキル基を示し、例えばフェネチル、フェニルプロピル等の基をあげることができる。

【0087】

フェニル C₂～C₆ アルケニル基とは、特に限定しない限り、アルケニル部分が前記の意味を有するフェニル基で置換された炭素数が2～6のアルケニル基を示し、例えばスチリル、シンナミル等をあげることができる。

【0088】

フェニル C₂～C₆ アルキニル基とは、特に限定しない限り、アルキニル部分が前記の意味を有するフェニル基で置換された炭素数が2～6のアルキニル基を示し、例えばフェニルエチニル、4－フェニル－1－ブチニル等の基をあげることができる。

【0089】

ベンジルオキシ C₁～C₆ アルキル基とは、特に限定しない限り、アルキル部分が上記の意味である、フェニル－CH₂－O－基により置換された炭素数が1～6のアルキル基

10

20

30

40

50

を示し、例えばベンジルオキシメチル又はベンジルオキシエチル等の基をあげることができる。

【0090】

フェニルカルボニル $C_1 \sim C_6$ アルキルオキシ基とは、特に限定しない限り、(フェニル) $-C(=O)-$ 炭素数 1～6 の(アルキル) $-O-$ 基を示し、例えばフェニルカルボニルメチルオキシ等の基をあげることができる。

【0091】

酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2～10 の複素環基としては、特に限定しない限り、例えばオキシラン、フラン、チオフェン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール、イソオキサゾール、イソオキサゾリン、オキサゾール、オキサゾリン、イソチアゾール、イソチアゾリン、チアゾール、テトラヒドロフラン、チオモルホリン又はチアゾリン等の基をあげることができる。

10

【0092】

酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2～10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル基としては、特に限定しない限り、アルキル部分及び複素環部分が前記の意味を有する複素環で置換された炭素数が 1～6 のアルキル基を示し、例えば(2-フラン)メチル、(3-フラン)メチル、(2-チオフェン)メチル又は(3-チオフェン)メチル等の基をあげることができる。

20

【0093】

酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2～10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ基としては、特に限定しない限り、アルキル部分及び複素環部分が前記の意味を有する複素環で置換された炭素数が 1～6 のアルキル $-N-$ 基を示し、例えば(2-フラン)メチルアミノ、(3-フラン)メチルアミノ、(2-チオフェン)メチルアミノ又は(3-チオフェン)メチルアミノ等の基をあげることができる。

【0094】

酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2～10 の複素環で置換された $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基としては、特に限定しない限り、アルキル部分、アルコキシ部分及び複素環部分が前記の意味を有する、複素環で置換された炭素数が 1～6 のアルコキシ基で置換された炭素数が 1～6 のアルキル基を示し、例えばテトラヒドロフルフリルオキシエチル又はテトラヒドロフルフリルオキシメチル等の基をあげることができる。

30

【0095】

酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選択される同一又は異なった 1 個以上のヘテロ原子を有する炭素数 2～10 の複素環基で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルオキシ基としては、特に限定しない限り、複素環部分が前記の意味を有する複素環により置換された炭素数 1～6 の(アルキル) $-O-$ 基を示し、例えば 6-メチル-2-ピリジンメトキシ基又はテトラヒドロフルフリルオキシ基等の基をあげることができる。

40

【0096】

アルカリ金属としては、例えばナトリウム、カリウム等をあげることができる。

【0097】

$C_1 \sim C_5$ アルキレン鎖としては、例えばメチレン、エチレン、プロピレン又はペンタメチレン等をあげることができる。

【0098】

$C_2 \sim C_5$ アルキレン鎖としては、例えばエチレン、プロピレン又はペンタメチレン等をあげることができる。

50

【0099】

C₁～C₄ アルキレンジオキシ基としては、例えばメチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基又はプロピレンジオキシ基等をあげることができる。

【0100】

C₂～C₅ アルケニレン鎖としては、例えばビニレン又はプロペニレン等をあげることができる。

【0101】

次に、式〔1〕で示される本発明化合物の具体例を表1～表21に記載する。しかしながら、本発明化合物はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0102】

本明細書における表中の次の表記は下記の通りそれぞれ該当する基を表す。

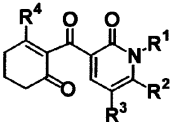
Me	: メチル基	Et	: エチル基
Pr-n	: n-プロピル基	Pr-i	: イソプロピル基
Pr-c	: シクロプロピル基	Bu-n	: n-ブチル基
Bu-s	: セカンダリーブチル基	Bu-i	: イソブチル基
Bu-t	: ターシャリーブチル基	Bu-c	: シクロブチル基
Pen-n	: n-ペンチル基	Pen-c	: シクロペンチル基
Hex-n	: n-ヘキシル基	Hex-c	: シクロヘキシル基
Ac	: アセチル	Ph	: フェニル基
Bn	: ベンジル基	Ts	: トルエンスルホニル基
pyridyl	: ピリジル基		
pyrimidinyl	: ピリミジニル基		
Ph(2-OMe)	: 2-メトキシフェニル基		
CH ₂ Ph(2-OMe)	: 2-メトキシベンジル基		
Ph(3,4-di-Cl)	: 3,4-ジクロルフェニル基		

【0103】

10

20

【表 1】

				
化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I-1	Me	CF ₃	H	OH
I-2	Et	CF ₃	H	OH
I-3	Pr-n	CF ₃	H	OH
I-4	Pr-i	CF ₃	H	OH
I-5	Bu-n	CF ₃	H	OH
I-6	Bu-i	CF ₃	H	OH
I-7	Bu-s	CF ₃	H	OH
I-8	Bu-t	CF ₃	H	OH
I-9	Hex-n	CF ₃	H	OH
I-10	CH ₂ CF ₃	CF ₃	H	OH
I-11	CH ₂ CH=CH ₂	CF ₃	H	OH
I-12	CH ₂ C(Me)=CH ₂	CF ₃	H	OH
I-13	CH ₂ CH ₂ CH=CMe ₂	CF ₃	H	OH
I-14	CH ₂ C≡CH	CF ₃	H	OH
I-15	CH ₂ C≡CCH ₃	CF ₃	H	OH
I-16	Pr-c	CF ₃	H	OH
I-17	Bu-c	CF ₃	H	OH
I-18	Pen-c	CF ₃	H	OH
I-19	Hex-c	CF ₃	H	OH
I-20	CH ₂ Pr-c	CF ₃	H	OH
I-21	CH ₂ Bu-c	CF ₃	H	OH
I-22	CH ₂ Pen-c	CF ₃	H	OH
I-23	CH ₂ Hex-c	CF ₃	H	OH
I-24	CH ₂ CH=CCl ₂	CF ₃	H	OH
I-25	CH ₂ CCl=CHCl	CF ₃	H	OH
I-26	CH ₂ CH ₂ CH=CCl ₂	CF ₃	H	OH
I-27	CH ₂ CH ₂ C(Me)=CF ₂	CF ₃	H	OH
I-28	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ C(Me)=CF ₂	CF ₃	H	OH
I-29	CH ₂ CH=CF ₂	CF ₃	H	OH
I-30	CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH
I-31	CH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH
I-32	CH ₂ CH ₂ OEt	CF ₃	H	OH
I-33	CH(Me)CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH
I-34	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH
I-35	CH ₂ CH ₂ OPr-n	CF ₃	H	OH
I-36	CH ₂ CH ₂ OPr-i	CF ₃	H	OH
I-37	CH ₂ CH ₂ OPr-c	CF ₃	H	OH

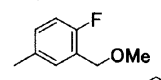
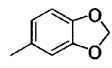
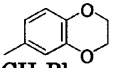
【0104】

【表 2】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I-38	CH ₂ CH ₂ OBu-c	CF ₃	H	OH
I-39	CH ₂ CH ₂ OPen-c	CF ₃	H	OH
I-40	CH ₂ CH ₂ OHex-c	CF ₃	H	OH
I-41	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CF ₃	CF ₃	H	OH
I-42	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH
I-43	CH ₂ CH(Me)OCH ₂ Ph	CF ₃	H	OH
I-44	CH ₂ CH ₂ CN	CF ₃	H	OH
I-45	CH ₂ CH ₂ NMe ₂	CF ₃	H	OH
I-46	CH ₂ SMe	CF ₃	H	OH
I-47	CH ₂ SO ₂ Me	CF ₃	H	OH
I-48	CH ₂ SEt	CF ₃	H	OH
I-49	CH ₂ SO ₂ Et	CF ₃	H	OH
I-50	CH ₂ SPr-n	CF ₃	H	OH
I-51	CH ₂ SO ₂ Pr-n	CF ₃	H	OH
I-52	CH ₂ SPr-c	CF ₃	H	OH
I-53	CH ₂ SO ₂ Pr-c	CF ₃	H	OH
I-54	CH ₂ SO ₂ Pr-i	CF ₃	H	OH
I-55	CH ₂ SBu-t	CF ₃	H	OH
I-56	CH ₂ SO ₂ Bu-t	CF ₃	H	OH
I-57	CH ₂ SCH ₂ Pr-c	CF ₃	H	OH
I-58	CH ₂ SO ₂ CH ₂ Pr-c	CF ₃	H	OH
I-59	CH ₂ SPen-c	CF ₃	H	OH
I-60	CH ₂ SO ₂ Pen-c	CF ₃	H	OH
I-61	CH ₂ SHex-c	CF ₃	H	OH
I-62	CH ₂ SO ₂ Hex-c	CF ₃	H	OH
I-63	CH ₂ SCH ₂ CH=CH ₂	CF ₃	H	OH
I-64	CH ₂ SO ₂ CH ₂ CF ₃	CF ₃	H	OH
I-65	CH ₂ CH ₂ SMe	CF ₃	H	OH
I-66	CH ₂ CH ₂ SOMe	CF ₃	H	OH
I-67	CH ₂ CH ₂ SO ₂ Me	CF ₃	H	OH
I-68	CH ₂ CH(Me)SO ₂ Me	CF ₃	H	OH
I-69	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SMe	CF ₃	H	OH
I-70	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SOMe	CF ₃	H	OH
I-71	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ Me	CF ₃	H	OH
I-72	Ph	CF ₃	H	OH
I-73	Ph(2-Cl)	CF ₃	H	OH
I-74	Ph(3-Cl)	CF ₃	H	OH
I-75	Ph(4-Cl)	CF ₃	H	OH
I-76	Ph(2-OMe)	CF ₃	H	OH
I-77	Ph(3-OMe)	CF ₃	H	OH
I-78	Ph(4-OMe)	CF ₃	H	OH

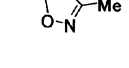
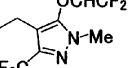
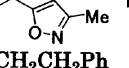
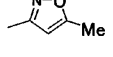
【0105】

【表 3】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I-79	Ph(4-OCF ₃)	CF ₃	H	OH
I-80	Ph(3-SMe)	CF ₃	H	OH
I-81	Ph(3-SOMe)	CF ₃	H	OH
I-82	Ph(3-SO ₂ Me)	CF ₃	H	OH
I-83	Ph(4-SO ₂ Me)	CF ₃	H	OH
I-84	Ph(2-CF ₃)	CF ₃	H	OH
I-85	Ph(3-CF ₃)	CF ₃	H	OH
I-86	Ph(4-CF ₃)	CF ₃	H	OH
I-87	Ph(3-NO ₂)	CF ₃	H	OH
I-88	Ph(4-NO ₂)	CF ₃	H	OH
I-89	Ph(4-Me)	CF ₃	H	OH
I-90	Ph(4-Br)	CF ₃	H	OH
I-91	Ph(2-F)	CF ₃	H	OH
I-92	Ph(3-F)	CF ₃	H	OH
I-93	Ph(4-F)	CF ₃	H	OH
I-94	Ph(3-CN)	CF ₃	H	OH
I-95	Ph(4-CN)	CF ₃	H	OH
I-96	Ph(4-Bu-t)	CF ₃	H	OH
I-97	Ph(4-NHSO ₂ CF ₃)	CF ₃	H	OH
I-98	Ph(3,4-di-Cl)	CF ₃	H	OH
I-99	Ph(2,4-di-OMe)	CF ₃	H	OH
I-100	Ph(3,4-di-OMe)	CF ₃	H	OH
I-101	Ph(3,5-di-OMe)	CF ₃	H	OH
I-102	Ph(2,4-di-F)	CF ₃	H	OH
I-103	Ph(2,5-di-F)	CF ₃	H	OH
I-104	Ph(2,6-di-F)	CF ₃	H	OH
I-105	Ph(3,4-di-F)	CF ₃	H	OH
I-106	Ph(3,5-di-F)	CF ₃	H	OH
I-107	Ph(2-F,5-NO ₂)	CF ₃	H	OH
I-108	Ph(3-OMe-4-Cl)	CF ₃	H	OH
I-109	Ph(3-F-4-OMe)	CF ₃	H	OH
I-110	Ph(3-Cl-4-OMe)	CF ₃	H	OH
I-111		CF ₃	H	OH
I-112		CF ₃	H	OH
I-113		CF ₃	H	OH
I-114	CH ₂ Ph	CF ₃	H	OH
I-115	CH ₂ Ph(2-NO ₂)	CF ₃	H	OH
I-116	CH ₂ Ph(3-NO ₂)	CF ₃	H	OH

【0106】

【表 4】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I-117	CH ₂ Ph (4-NO ₂)	CF ₃	H	OH
I-118	CH ₂ Ph (3-CN)	CF ₃	H	OH
I-119	CH ₂ Ph (4-CN)	CF ₃	H	OH
I-120	CH ₂ Ph (2-OMe)	CF ₃	H	OH
I-121	CH ₂ Ph (3-OMe)	CF ₃	H	OH
I-122	CH ₂ Ph (4-OMe)	CF ₃	H	OH
I-123	CH ₂ Ph (4-SO ₂ Me)	CF ₃	H	OH
I-124		CF ₃	H	OH
I-125		CF ₃	H	OH
I-126		CF ₃	H	OH
I-127		CF ₃	H	OH
I-128		CF ₃	H	OH
I-129	CH ₂ CH ₂ Ph	CF ₃	H	OH
I-130	CH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph	CF ₃	H	OH
I-131	CH ₂ CH=CHPh	CF ₃	H	OH
I-132	CH ₂ C≡CPh	CF ₃	H	OH
I-133	CH ₂ CH=NOMe	CF ₃	H	OH
I-134	CH ₂ CH=NOEt	CF ₃	H	OH
I-135	CH ₂ CH=NOPr-n	CF ₃	H	OH
I-136	CH ₂ CH=NOPh	CF ₃	H	OH
I-137	CH ₂ CH(OMe) ₂	CF ₃	H	OH
I-138		CF ₃	H	OH
I-139	CH ₂ CHO	CF ₃	H	OH
I-140		CF ₃	H	OH
I-141		CF ₃	H	OH
I-142		CF ₃	H	OH
I-143		CF ₃	H	OH
I-144		CF ₃	H	OH
I-145		CF ₃	H	OH

【 0 1 0 7 】

【表 5】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I-146		CF ₃	H	OH
I-147		CF ₃	H	OH
I-148		CF ₃	H	OH
I-149		CF ₃	H	OH
I-150		CF ₃	H	OH
I-151		CF ₃	H	OH
I-152		CF ₃	H	OH
I-153		CF ₃	H	OH
I-154		CF ₃	H	OH
I-155		CF ₃	H	OH
I-156	NH ₂	CF ₃	H	OH
I-157	NHMe	CF ₃	H	OH
I-158	NHEt	CF ₃	H	OH
I-159	NHPr-n	CF ₃	H	OH
I-160	NHPr-i	CF ₃	H	OH
I-161	NHBu-n	CF ₃	H	OH
I-162	NHBu-i	CF ₃	H	OH
I-163	NHBu-s	CF ₃	H	OH
I-164	NHCH ₂ Pr-c	CF ₃	H	OH
I-165	NHPen-n	CF ₃	H	OH
I-166	NHHex-n	CF ₃	H	OH
I-167	NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	CF ₃	H	OH
I-168	NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ F	CF ₃	H	OH
I-169	NHCH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH
I-170		CF ₃	H	OH
I-171	NMe ₂	CF ₃	H	OH
I-172	NEt ₂	CF ₃	H	OH
I-173	N(Pr-n) ₂	CF ₃	H	OH
I-174	N(Bu-n) ₂	CF ₃	H	OH
I-175	N(Me)Et	CF ₃	H	OH
I-176	N(Me)CH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH

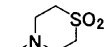
【0108】

10

20

30

【表 6】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I-177		CF ₃	H	OH
I-178		CF ₃	H	OH
I-179		CF ₃	H	OH
I-180		CF ₃	H	OH
I-181	NHPh	CF ₃	H	OH
I-182	N(Me)Ph	CF ₃	H	OH
I-183	NHCH ₂ Ph	CF ₃	H	OH
I-184	N=CMe ₂	CF ₃	H	OH
I-185	N=CEt ₂	CF ₃	H	OH
I-186	N=CHNMe ₂	CF ₃	H	OH
I-187	NHC(=O)Me	CF ₃	H	OH
I-188	N[C(=O)Me] ₂	CF ₃	H	OH
I-189	NHC(=O)OMe	CF ₃	H	OH
I-190	N(Me)C(=O)OMe	CF ₃	H	OH
I-191	N(Et)C(=O)OMe	CF ₃	H	OH
I-192	NHC(=O)OEt	CF ₃	H	OH
I-193	NHC(=O)OBu-t	CF ₃	H	OH
I-194	N(Me)C(=O)OBu-t	CF ₃	H	OH
I-195	N(Et)C(=O)OBu-t	CF ₃	H	OH
I-196	NHC(=O)OBn	CF ₃	H	OH
I-197	N(Me)C(=O)OBn	CF ₃	H	OH
I-198	N[C(=O)OMe] ₂	CF ₃	H	OH
I-199	NHSO ₂ Me	CF ₃	H	OH
I-200	NHSO ₂ Ph	CF ₃	H	OH
I-201	NHSO ₂ CH ₂ Ph	CF ₃	H	OH
I-202	OMe	CF ₃	H	OH
I-203	OEt	CF ₃	H	OH
I-204	OPr-n	CF ₃	H	OH
I-205	OPr-i	CF ₃	H	OH
I-206	OCH ₂ Pr-c	CF ₃	H	OH
I-207	OCH ₂ Cl	CF ₃	H	OH
I-208	OCHCl ₂	CF ₃	H	OH
I-209	OCCL ₃	CF ₃	H	OH
I-210	OCH ₂ F	CF ₃	H	OH
I-211	OCHF ₂	CF ₃	H	OH
I-212	OCF ₃	CF ₃	H	OH
I-213	Me	CF ₃	Me	OH

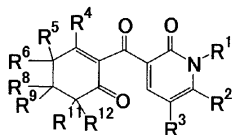
【 0 1 0 9 】

【表 7】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I-214	Et	CF ₃	Me	OH
I-215	Pr-n	CF ₃	Me	OH
I-216	Pr-i	CF ₃	Me	OH
I-217	Bu-n	CF ₃	Me	OH
I-218	Bu-i	CF ₃	Me	OH
I-219	Bu-s	CF ₃	Me	OH
I-220	Bu-t	CF ₃	Me	OH
I-221	Me	CHF ₂	H	OH
I-222	Et	CHF ₂	H	OH
I-223	Ph	CHF ₂	H	OH
I-224	Ph	CHF ₂	Br	OH
I-225	Me	CClF ₂	H	OH
I-226	Et	CClF ₂	H	OH
I-227	Me	CF ₂ CF ₃	H	OH
I-228	Et	CF ₂ CF ₃	H	OH
I-229	Ph	Me	H	OH
I-230	Ph	Et	H	OH
I-231	Ph	Pr-n	H	OH
I-232	Ph	Pr-i	H	OH
I-233	Ph(4-Cl)	Me	H	OH
I-234	Ph(2-CF ₃)	Me	H	OH
I-235	Ph(3-CF ₃)	Me	H	OH
I-236	Ph(4-CF ₃)	Me	H	OH
I-237	Ph	CH ₂ SO ₂ Pr-n	Br	OH
I-238	Ph(3-Me)	H	H	OH
I-239	Me	Cl	H	OH
I-240	Me	SMe	H	OH
I-241	Me	SOMe	H	OH
I-242	Me	SO ₂ Me	H	OH
I-243	Ph	CN	H	OH
I-244	Me	Ph	H	OH

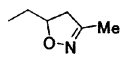
【 0 1 1 0 】

【表 8】

											
化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹¹	R ¹²
II-1	Me	CF ₃	H	OH	Me	H	H	H	H	H	H
II-2	Me	CF ₃	H	OH	Me	Me	H	H	H	H	H
II-3	Me	CF ₃	H	OH	H	H	Me	Me	H	H	H
II-4	Me	CF ₃	H	OH	H	H	H	H	Me	Me	Me
II-5	Me	CF ₃	H	OH	Me	Me	H	H	Me	H	H
II-6	Me	CF ₃	H	OH	Me	Me	H	H	Me	Me	Me
II-7	Me	CF ₃	H	OH	Me	H	H	H	Me	H	H
II-8	Me	CF ₃	H	SPh	H	H	H	H	H	H	H
II-9	Me	CF ₃	H	SPh(4-Me)	H	H	H	H	H	H	H
II-10	Me	CF ₃	H	SPh(2,6-di-Me)	H	H	H	H	H	H	H
II-11	Me	CF ₃	H	SPh(2-Cl)	H	H	H	H	H	H	H
II-12	Me	CF ₃	H	SPh(3-Cl)	H	H	H	H	H	H	H
II-13	Me	CF ₃	H	SPh(4-Cl)	H	H	H	H	H	H	H
II-14	Me	CF ₃	H	SPh(2,4-di-Cl)	H	H	H	H	H	H	H
II-15	Me	CF ₃	H	SPh(2,6-di-Cl)	H	H	H	H	H	H	H
II-16	Me	CF ₃	H	SPh(2,3,4,5,6-penta-Cl)	H	H	H	H	H	H	H
II-17	Me	CF ₃	H	pyrazol-1-yl	H	H	H	H	H	H	H
II-18	Me	CF ₃	H	SPh	Me	Me	H	H	H	H	H
II-19	Me	CF ₃	H	SPh	H	H	Me	Me	H	H	H
II-20	Me	CF ₃	H	SPh	H	H	H	H	Me	Me	Me
II-21	Me	CF ₃	H	SPh	Me	Me	H	H	Me	Me	Me
II-22	Me	CF ₃	H	OMe	H	H	H	H	H	H	H
II-23	Et	CF ₃	H	OMe	H	H	H	H	H	H	H
II-24	Pr-n	CF ₃	H	OMe	H	H	H	H	H	H	H
II-25	CH ₂ CH=CH ₂	CF ₃	H	OMe	H	H	H	H	H	H	H
II-26	CH ₂ C(Me)=CH ₂	CF ₃	H	OMe	H	H	H	H	H	H	H
II-27	CH ₂ CH ₂ C(Me)=CF ₂	CF ₃	H	OH	Me	H	H	H	Me	H	H
II-28	CH ₂ C≡CH	CF ₃	H	OMe	H	H	H	H	H	H	H
II-29	CH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH	Me	Me	H	H	H	H	H
II-30	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	SPh	H	H	H	H	H	H	H
II-31	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH	Me	Me	H	H	H	H	H

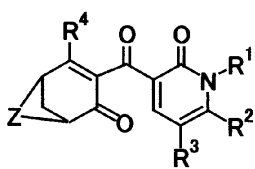
【 0 1 1 1 】

【表 9】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁸	R ⁹	R ¹¹	R ¹²
II-32		CF ₃	H	OH	Me	H	H	H	H	H
II-33		CF ₃	H	OH	Me	Me	H	H	H	H
II-34		CF ₃	H	OH	Me	H	H	H	Me	H
II-35	Me	CF ₃	H	OMe	Me	H	H	H	H	H
II-36	Me	CF ₃	H	OMe	Me	Me	H	H	H	H
II-37	Me	CF ₃	H	OMe	H	H	Me	Me	H	H
II-38	Me	CF ₃	H	OMe	H	H	H	H	Me	Me
II-39	Me	CF ₃	H	OMe	Me	Me	H	H	Me	Me
II-40	Ph(3,5-di-F)	CF ₃	H	OH	H	H	H	H	Me	Me
II-41	Ph	CF ₃	H	OH	Me	Me	=O		Me	Me
II-42	CH ₂ CH=CH ₂	CF ₃	H	OH	Me	Me	=O		Me	Me
II-43		CF ₃	H	OH	Me	Me	=O		Me	Me
II-44		CF ₃	H	OH	H	H	Me	H	H	H

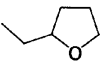
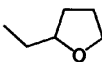
【 0 1 1 2 】

【表 10】

					
化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Z
III-1	Me	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-2	Et	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-3	Pr-n	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-4	Pr-i	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-5	Pr-c	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-6	Bu-n	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-7	Bu-i	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-8	Bu-s	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-9	Bu-t	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-10	Hex-n	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-11	Pen-c	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-12	Me	CF ₃	H	OMe	-CH ₂ CH ₂ -
III-13	Et	CF ₃	H	OMe	-CH ₂ CH ₂ -
III-14	Me	CF ₃	H	SPh	-CH ₂ CH ₂ -
III-15	Et	CF ₃	H	SPh	-CH ₂ CH ₂ -
III-16	Me	CF ₃	Me	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-17	Et	CF ₃	Me	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-18	Pr-n	CF ₃	Me	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-19	CH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-20	CH ₂ CH ₂ OEt	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-21	CH(Me)CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-22	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-23	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-24	CH ₂ CH(Me)OMe	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-25	CH ₂ CH(OMe) ₂	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -

【0113】

【表 1 1】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Z
III-26	CH ₂ SEt	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-27	CH ₂ SOEt	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-28	CH ₂ CH ₂ SMe	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-29	CH ₂ CH ₂ SOMe	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-30	CH ₂ CH ₂ SO ₂ Me	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-31	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SMe	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-32	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SOMe	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-33	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ Me	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-34	Ph	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-35	Ph(4-Me)	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-36	Ph(4-NHSO ₂ CF ₃)	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-37	Ph(2,6-di-F)	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-38		CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-39		CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-40		CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-41		CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-42	Me	CF ₃	H	OH	-CH=CH-
III-43		CF ₃	H	OH	-CH=CH-
III-44	CH(Me)CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH	-CH=CH-
III-45	CH ₂ SPr-n	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-46	CH ₂ SOPr-n	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -
III-47	CH ₂ SO ₂ Pr-n	CF ₃	H	OH	-CH ₂ CH ₂ -

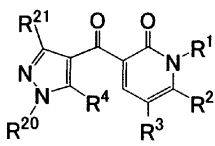
【0 1 1 4】

10

20

30

【表 1 2】

						
化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ²⁰	R ²¹
IV-1	Me	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-2	Et	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-3	Pr-n	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-4	Pr-n	CF ₃	H	OCOPh	Me	H
IV-5	Pr-i	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-6	Bu-n	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-7	Bu-i	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-8	Bu-s	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-9	Bu-t	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-10	CH ₂ CF ₃	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-11	CH ₂ CH=CH ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-12	CH ₂ CH=CH ₂	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Et	H
IV-13	CH ₂ C(Me)=CH ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-14	CH ₂ CH ₂ C(Me)=CH ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-15	CH ₂ CH ₂ CH=CMe ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-16	CH ₂ C≡CH	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-17	CH ₂ C≡CCH ₃	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-18	Pr-c	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-19	Pr-c	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-20	Bu-c	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-21	Pen-c	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-22	Hex-c	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-23	CH ₂ Pr-c	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-24	CH ₂ Bu-c	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-25	CH ₂ Pen-c	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-26	CH ₂ Hex-c	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-27	CH ₂ CH=CCl ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-28	CH ₂ CCl=CHCl	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-29	CH ₂ CH=CF ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-30	CH ₂ CH ₂ CH=CCl ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-31	CH ₂ CH ₂ CH=CCl ₂	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H

【 0 1 1 5 】

【表 1 3】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ²⁰	R ²¹
IV-32	CH ₂ CH ₂ C(Me)=CF ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-33	CH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-34	CH ₂ CH ₂ OEt	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-35	CH ₂ CH ₂ OEt	CF ₃	H	OCOPh	Me	H
IV-36	CH(Me)CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-37	CH(Me)CH ₂ OMe	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-38	CH ₂ CH(Me)OMe	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-39	CH ₂ CH(Me)OMe	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-40	CH ₂ CH ₂ OPr-n	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-41	CH ₂ CH ₂ OPr-i	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-42	CH ₂ CH ₂ OPr-c	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-43	CH ₂ CH ₂ OBu-c	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-44	CH ₂ CH ₂ OPen-c	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-45	CH ₂ CH ₂ OH _{ex} -c	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-46	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CF ₃	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-47	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-48	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	OCOCH ₃	Me	H
IV-49	CH ₂ CH(Me)OCH ₂ Ph	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-50	CH ₂ CH ₂ NMe ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-51	CH ₂ CH ₂ SMe	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-52	CH ₂ CH ₂ SOMe	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-53	CH ₂ CH ₂ SOMe	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-54	CH ₂ CH ₂ SO ₂ Me	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-55	CH ₂ CH ₂ SO ₂ Me	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-56	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SMe	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-57	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SMe	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-58	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SOMe	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-59	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SOMe	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-60	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ Me	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-61	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ Me	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-62	Ph	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-63	Ph(4-Cl)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-64	Ph(2-OMe)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-65	Ph(3-OMe)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-66	Ph(4-OMe)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-67	Ph(4-OCF ₃)	CF ₃	H	OH	Me	H

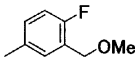
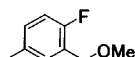
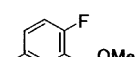
【 0 1 1 6 】

10

20

30

【表 1 4】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ²⁰	R ²¹
IV-68	Ph(4-NO ₂)	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-69	Ph(2-CF ₃)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-70	Ph(3-CF ₃)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-71	Ph(4-CF ₃)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-72	Ph(3-SMe)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-73	Ph(3-SOMe)	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-74	Ph(3-SO ₂ Me)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-75	Ph(3-SO ₂ Me)	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-76	Ph(2,4-di-OMe)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-77	Ph(3,4-di-OMe)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-78	Ph(2,6-di-F)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-79	Ph(2,6-di-F)	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-80	Ph(3,5-di-F)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-81	Ph(3,5-di-F)	CF ₃	H	OH	Me	Me
IV-82	Ph(3,5-di-F)	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	Me
IV-83	Ph(2,5-di-F)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-84	Ph(2,5-di-F)	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-85	Ph(3,4-di-F)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-86	Ph(3,4-di-F)	CF ₃	H	OH	Me	Me
IV-87	Ph(3,4-di-F)	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-88	Ph(3,4-di-F)	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	Me
IV-89	Ph(2-F,5-NO ₂)	CF ₃	H	OCOCH ₃	Me	H
IV-90	Ph(3-OMe-4-Cl)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-91	Ph(3-OMe-4-Cl)	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-92	Ph(3-F-4-OMe)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-93	Ph(3-F-4-OMe)	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-94		CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-95		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-96		CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Pri	H
IV-97		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-98		CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H

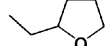
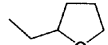
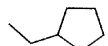
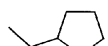
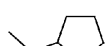
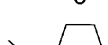
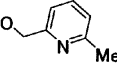
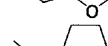
【 0 1 1 7 】

【表 15】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ²⁰	R ²¹
IV-99		CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Et	H
IV-100		CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Pr-i	H
IV-101		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-102	CH ₂ Ph	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-103	CH ₂ Ph(3-OMe)	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-104	CH ₂ Ph(3-OMe)	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-105		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-106		CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Et	H
IV-107		CF ₃	H	OH	Et	H
IV-108		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-109	CH ₂ CH ₂ Ph	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-110	CH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-111	CH ₂ CH=CHPh	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-112	CH ₂ C≡CPh	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-113	CH ₂ CH=NOMe	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-114	CH ₂ CH=NOEt	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-115	CH ₂ CH=NOPr-n	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-116	CH ₂ CH=NOPh	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-117	CH ₂ CH(OMe) ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-118	CH ₂ CH(OMe) ₂	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-119		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-120	CH ₂ CHO	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-121		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-122		CF ₃	H	OH	Me	H

【0118】

【表 16】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ²⁰	R ²¹
IV-123		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-124		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-125		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-126		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-127		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-128		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-129		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-130		CF ₃	H	OCOC ₇ H ₁₅ -n	Me	H
IV-131		CF ₃	H	OCOPh	Me	H
IV-132		CF ₃	H	OCOPh(4-Bu-t)	Me	H
IV-133		CF ₃	H	OCOPh(2,4,6-tri-Cl)	Me	H
IV-134		CF ₃	H	OCOPh(2,4,6-tri-F)	Me	H
IV-135		CF ₃	H	OCOPh(2,4,6-tri-Me)	Me	H
IV-136		CF ₃	H	OCH ₂ Ph(2,6-di-F)	Me	H
IV-137		CF ₃	H	OCH ₂ Ph(4-CF ₃)	Me	H
IV-138		CF ₃	H		Me	H
IV-139		CF ₃	H	OCH ₂ COPh(4-Me)	Me	H

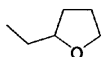
【0119】

【表 17】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ²⁰	R ²¹
IV-140		CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-141		CF ₃	H	OSO ₂ Ph(4-Me)	Me	H
IV-142		CF ₃	H	OSO ₂ Ph(4-NO ₂)	Me	H
IV-143		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-144		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-145	NH ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-146	NHMe	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-147	NHEt	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-148	NHPr-n	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-149	NMe ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-150	NEt ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-151	N(Pr-n) ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-152	NHPh	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-153	NHCH ₂ Ph	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-154	N=CMe ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-155	N=CEt ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-156	NHC(=O)Me	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-157	N[C(=O)Me] ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-158	NHC(=O)OMe	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-159	N[C(=O)OMe] ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-160	NHSO ₂ Me	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-161	NHSO ₂ Ph	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-162	NHSO ₂ CH ₂ Ph	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-163	OMe	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-164	OEt	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-165	OPr-n	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-166	OPr-i	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-167	OCH ₂ Pr-c	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-168	OCH ₂ Cl	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-169	OCHCl ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-170	OCCL ₃	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-171	OCH ₂ F	CF ₃	H	OH	Me	H

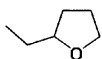
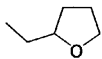
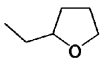
【0120】

【表 18】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ²⁰	R ²¹
IV-172	OCHF ₂	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-173	OCF ₃	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-174	Me	CF ₃	H	OCOCH ₃	Me	H
IV-175	Et	CF ₃	H	OCOCH ₃	Me	H
IV-176	Pr-n	CF ₃	H	OCOCH ₃	Me	H
IV-177	Pr-i	CF ₃	H	OCOCH ₃	Me	H
IV-178	Pr-c	CF ₃	H	OCOCH ₃	Me	H
IV-179	CH ₂ CH=CH ₂	CF ₃	H	OCOCH ₃	Me	H
IV-180	CH ₂ C(Me)=CH ₂	CF ₃	H	OCOCH ₃	Me	H
IV-181	CH ₂ C≡CH	CF ₃	H	OCOCH ₃	Me	H
IV-182	Bu-n	CF ₃	H	OCOCH ₃	Me	H
IV-183	Bu-i	CF ₃	H	OCOCH ₃	Me	H
IV-184	Bu-s	CF ₃	H	OCOCH ₃	Me	H
IV-185	Bu-t	CF ₃	H	OCOCH ₃	Me	H
IV-186	CH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	OCOCH ₃	Me	H
IV-187	Ph	CF ₃	H	OCOCH ₃	Me	H
IV-188	Me	CF ₃	H	OMe	Me	H
IV-189	Me	CF ₃	H	OCH ₂ C≡CH	Me	H
IV-190	Me	CF ₃	H	OCH ₂ Ph	Me	H
IV-191	Me	CF ₃	H	OCH ₂ Ph (4-Cl)	Me	H
IV-192	Me	CF ₃	H	OCH ₂ Ph (4-Bu-t)	Me	H
IV-193	Me	CF ₃	H	OCH ₂ Ph (2-OMe)	Me	H
IV-194	Me	CF ₃	H	OSO ₂ Ph(4-Me)	Me	H
IV-195	Me	CF ₃	H	OCH ₂ CO ₂ Me	Me	H
IV-196	Me	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-197	Me	CF ₃	H	OCOPh	Me	H
IV-198	Me	CF ₃	H	OCOPh(4-Bu-t)	Me	H
IV-199	Me	CF ₃	H	OCO ₂ CH ₂ Ph	Me	H
IV-200	Me	CF ₃	H	OCO ₂ CH ₂ Ph(4-Cl)	Me	H
IV-201	Me	CF ₃	H	OH	Et	H
IV-202	Pr-n	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Et	H
IV-203	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	OH	Et	H
IV-204	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Et	H
IV-205		CF ₃	H	OH	Et	H

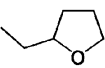
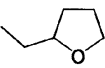
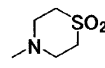
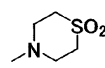
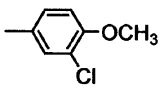
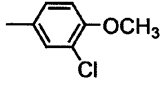
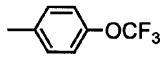
【0121】

【表 19】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ²⁰	R ²¹
IV-206		CF ₃	H	OCOPh(2,4,6-tri-Cl)	Et	H
IV-207		CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Et	H
IV-208	Me	CF ₃	H	OCOCH ₃	Et	H
IV-209	Me	CF ₃	H	OMe	Et	H
IV-210	Me	CF ₃	H	OCH ₂ Ph	Et	H
IV-211	Me	CF ₃	H	OCH ₂ Ph(2-OMe)	Et	H
IV-212	Me	CF ₃	H	OSO ₂ Ph(4-Me)	Et	H
IV-213	Me	CF ₃	H	OH	Pr-n	H
IV-214	Me	CF ₃	H	OCOCH ₃	Pr-n	H
IV-215	Me	CF ₃	H	OMe	Pr-n	H
IV-216	Me	CF ₃	H	OCH ₂ Ph	Pr-n	H
IV-217	Me	CF ₃	H	OCH ₂ Ph(2-OMe)	Pr-n	H
IV-218	Me	CF ₃	H	OSO ₂ Ph(4-Me)	Pr-n	H
IV-219	Me	CF ₃	H	OH	Pr-i	H
IV-220	Me	CF ₃	H	OCOCH ₃	Pr-i	H
IV-221	Me	CF ₃	H	OMe	Pr-i	H
IV-222	Me	CF ₃	H	OCH ₂ Ph	Pr-i	H
IV-223	Me	CF ₃	H	OCH ₂ Ph(2-OMe)	Pr-i	H
IV-224	Me	CF ₃	H	OSO ₂ Ph(4-Me)	Pr-i	H
IV-225	Me	CF ₃	H	OH	CH ₂ CH=CH ₂	H
IV-226	Me	CF ₃	H	OCOCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	H
IV-227	Me	CF ₃	H	OMe	CH ₂ CH=CH ₂	H
IV-228	Me	CF ₃	H	OCH ₂ Ph	CH ₂ CH=CH ₂	H
IV-229	Me	CF ₃	H	OCH ₂ Ph(2-OMe)	CH ₂ CH=CH ₂	H
IV-230	Me	CF ₃	H	OSO ₂ Ph(4-Me)	CH ₂ CH=CH ₂	H
IV-231	Me	CF ₃	H	OH	Me	Me
IV-232	Me	CF ₃	H	OCOCH ₃	Me	Me
IV-233	Me	CF ₃	H	OMe	Me	Me
IV-234	Me	CF ₃	H	OCH ₂ Ph	Me	Me
IV-235	Me	CF ₃	H	OCH ₂ Ph(2-OMe)	Me	Me
IV-236	Me	CF ₃	H	OSO ₂ Ph(4-Me)	Me	Me
IV-237	Ph	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	Me
IV-238		CF ₃	H	OH	Me	Me

【0122】

【表 20】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ²⁰	R ²¹
IV-239		CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	Me
IV-240		CF ₃	H	OSO ₂ Ph(4-Me)	Me	Me
IV-241	Pr-n	CF ₃	Me	OH	Me	H
IV-242	Me	Cl	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-243	Me	Cl	H	OH	Me	H
IV-244	CH ₂ SPr-n	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-245	CH ₂ SOPr-n	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-246	CH ₂ SO ₂ Pr-n	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-247		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-248		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-249		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-250	C ₂ H ₄ OCH ₃	CHF ₂	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-251	C ₂ H ₄ OCH ₃	CHF ₂	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-252	CH ₂ CH=CH ₂	CF ₃	H	OSO ₂ Ph(4-Me)	Me	H
IV-253	CH ₂ SC ₂ H ₅	CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-254	CH ₂ SC ₂ H ₅	CF ₃	H	OH	Me	H
IV-255		CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-256		CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-257		CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-258		CF ₃	H	OH	Me	H
IV-259		CF ₃	H	OSO ₂ Pr-n	Me	H
IV-260		CF ₃	H	OH	Et	H

【0123】

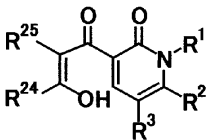
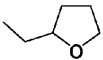
10

20

30

40

【表 2 1】

					
化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ²⁴	R ²⁵
V-1	Me	CF ₃	H	Me	CN
V-2	Me	CF ₃	H	Et	CN
V-3	Me	CF ₃	H	Pr-n	CN
V-4	Me	CF ₃	H	Pr-i	CN
V-5	Me	CF ₃	H	Bu-n	CN
V-6	Me	CF ₃	H	Bu-i	CN
V-7	Me	CF ₃	H	Bu-s	CN
V-8	Me	CF ₃	H	Bu-t	CN
V-9	Me	CF ₃	H	Pr-c	CN
V-10	Me	CF ₃	H	Bu-c	CN
V-11	Me	CF ₃	H	Me	NO ₂
V-12	Me	CF ₃	H	Et	NO ₂
V-13	Me	CF ₃	H	Pr-n	NO ₂
V-14	Me	CF ₃	H	Pr-i	NO ₂
V-15	Me	CF ₃	H	Bu-n	NO ₂
V-16	Me	CF ₃	H	Bu-i	NO ₂
V-17	Me	CF ₃	H	Bu-s	NO ₂
V-18	Me	CF ₃	H	Bu-t	NO ₂
V-19	Me	CF ₃	H	Pr-c	NO ₂
V-20	Me	CF ₃	H	Bu-c	NO ₂
V-21	Pr-n	CF ₃	H	Pr-c	CN
V-22	CH ₂ CF ₃	CF ₃	H	Pr-c	CN
V-23	Ph	CF ₃	H	Pr-c	CN
V-24	Pr-n	CF ₃	Me	Pr-c	CN
V-25	CH ₂ CH ₂ O	CF ₃	H	Pr-c	CN
V-26		CF ₃	H	Pr-c	CN

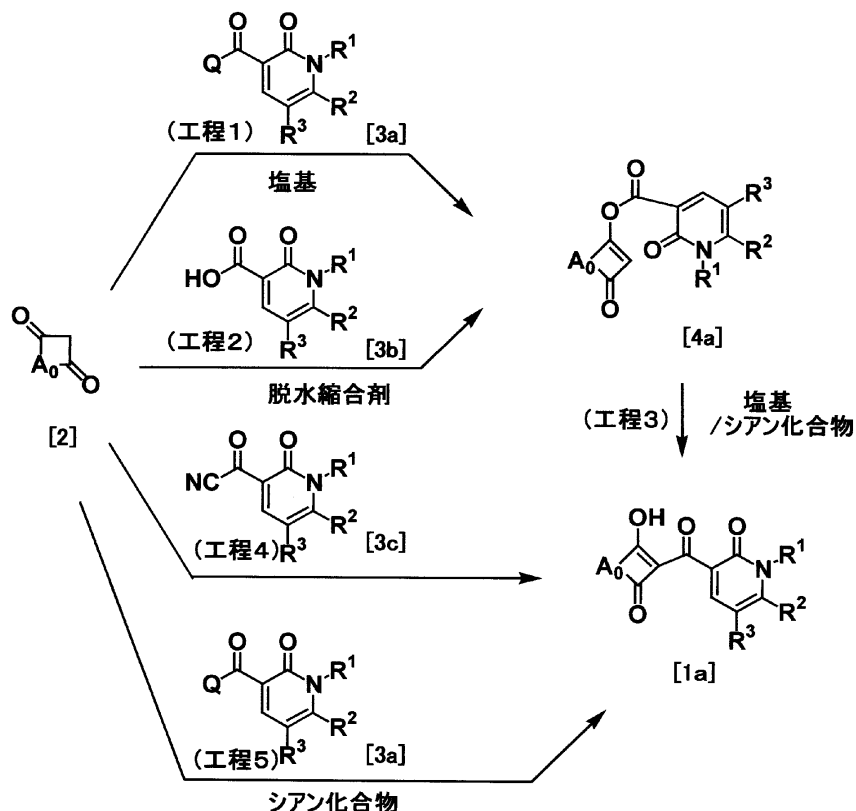
【0124】

<製造方法1>

本発明化合物である式〔1a〕の化合物は、下記に例示する反応式からなる方法により製造することができる。尚、式〔1a〕の化合物は、式〔1〕の化合物において、Aが式A-1で表される基であって、更にR⁴がヒドロキシ基の化合物である。

【0125】

【化 10】



10

20

【0126】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 A_0 はそれぞれ前記と同じ意味を表し、 Q は、ハロゲン原子、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、ハロアルキルカルボニルオキシ基、ハロアルコキシカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ピリジル基、イミダゾリル基等の脱離基を表す。)

【0127】

(工程1)

式[2]の化合物と式[3a]の化合物とを、溶媒中、塩基の存在下で反応させることにより、式[4a]のエノールエステル化合物を製造することができる。

30

【0128】

ここで使用する式[3a]の化合物の使用量は、式[2]の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0129】

本工程で使用できる塩基としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、 N 、 N -ジメチルアニリン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の有機アミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩類；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩類；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の金属酢酸塩類に代表される金属カルボン酸塩類；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムターシャリーブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムターシャリーブトキシド等の金属アルコキシド；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物等があげられる。塩基の使用量は、式[2]の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

40

【0130】

本工程で使用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例え

50

ばアセトニトリル等のニトリル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム等のエーテル類；ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド等のアミド類；1，3－ジメチル－2－イミダゾリノン等のイミダゾリノン類；ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物類等を使用することができ、更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

【0131】

反応温度は－20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。又、四級アンモニウム塩等の相間移動触媒を用いて、二層系で反応させることもできる。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

10

【0132】

反応の目的物である式〔4a〕の化合物は、反応終了後、常法により反応系から採取され、必要に応じてカラムクロマトグラフィー、再結晶等の操作によって精製することもできる。

【0133】

（工程2）

式〔4a〕の化合物は、式〔2〕と式〔3b〕の化合物とを、塩基の存在下／非存在下、溶媒中で脱水縮合剤を反応させることによって製造することができる。

20

【0134】

本工程で使用する式〔3b〕の化合物の使用量は、式〔2〕の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0135】

脱水縮合剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）、N－（3－ジメチルアミノプロピル）－N’－エチルカルボジイミド（EDC又はWSC）、N，N－カルボニルジイミダゾール、2－クロロ－1，3－ジメチルイミダゾリウムクロリド、ヨウ化－2－クロロ－1－ピリジニウム等を用いることができる。

【0136】

本工程で使用する溶媒としては、工程1で説明した溶媒と同様のものをあげることができ、又、本工程で塩基を使用する場合は、工程1で説明した塩基と同様のものを使用することができる。

30

【0137】

反応温度は－20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0138】

（工程3）

式〔1a〕の化合物は、前記工程2又は3で製造された式〔4a〕の化合物とシアン化合物とを塩基の存在下反応させることによって製造することができる。

40

【0139】

本工程で使用する塩基としては、工程1で説明した塩基と同様のものをあげることができ、塩基の使用量は、式〔4a〕の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0140】

本工程で使用するシアン化合物としては、シアン化カリウム、シアン化ナトリウム、アセトンシアンヒドリン、シアン化水素、シアン化水素を保持したポリマー等をあげることができる。シアン化合物の使用量は、式〔4a〕の化合物1モルに対して0.01～1.0モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは0.05～0.2モルである。

【0141】

50

又、本工程では、少量のクラウンエーテル等の相間移動触媒を用いてもよい。

【0142】

本反応で使用する溶媒としては、工程1で説明した溶媒と同様のものをあげることができる。

【0143】

反応温度は -20°C から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは 0°C ～ 100°C の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0144】

尚、工程1又は工程2で製造される式[4a]の化合物を単離することなく用いても、
本工程により式[1a]の化合物を製造することができる。

10

【0145】

(工程4)

式[1a]の化合物は、式[2]の化合物と式[3c]の化合物とを、塩基又はルイス酸存在下で反応させることによっても製造することができる。

【0146】

本工程で使用する式[3c]の化合物の使用量は、式[2]の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0147】

ルイス酸としては、塩化亜鉛、塩化アルミニウム等が使用できる。

20

【0148】

本工程で使用する塩基としては、工程1で説明した塩基と同様のものをあげることができる。塩基の使用量は、式[2]の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0149】

本反応で使用する溶媒としては、工程1で説明した溶媒と同様のものをあげることができる。

【0150】

反応温度は -20°C から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは 0°C ～ 100°C の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

30

【0151】

(工程5)

式[1a]の化合物は、式[2]の化合物と式[3a]の化合物とを、シアン化合物の存在下で反応させることによっても製造することができる。

【0152】

本工程で使用する式[3a]の化合物の使用量は、式[2]の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0153】

本工程で使用するシアン化合物としては、シアン化カリウム、シアン化ナトリウム、アセトンシアンヒドリン、シアン化水素、シアン化水素を保持したポリマー等をあげることができる。シアン化合物の使用量は、式[2]の化合物1モルに対して1～5.0モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～3.0モルである。

40

【0154】

又、本工程では、少量のクラウンエーテル等の相間移動触媒を用いてもよい。

【0155】

本反応で使用する溶媒としては、工程1で説明した溶媒と同様のものをあげることができる。

【0156】

反応温度は -20°C から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ま

50

しくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

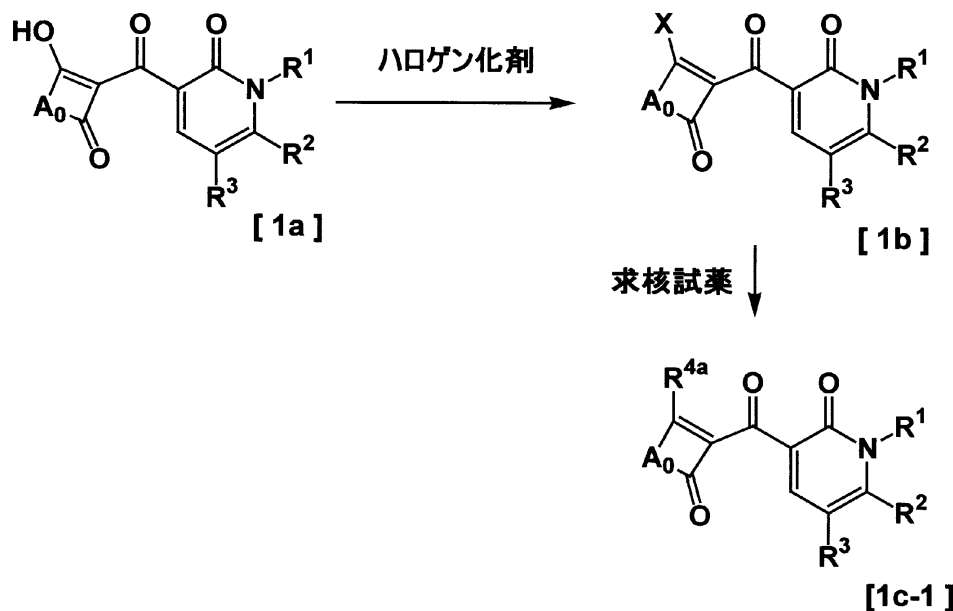
【0157】

<製造方法2>

本発明の式[1a]で表される化合物から、以下の製造方法によって本発明の式[1b]及び[1c-1]で表される化合物を製造することができる。

【0158】

【化11】



【0159】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 A_0 はそれぞれ前記と同じ意味を表し、 R^{4a} は、前記 R^4 からハロゲン原子を除いたものと同じ意味を表し、 X はハロゲン原子を表す。)

【0160】

すなわち、式[1a]の化合物とハロゲン化剤とを反応させることにより、式[1b]の化合物を製造し、更に式[1b]の化合物と求核試薬とを、塩基の存在下で反応させることにより式[1c-1]の化合物を製造することができる。

【0161】

式[1a]から式[1b]の工程で使用できるハロゲン化剤としては、塩化チオニル、臭化チオニル、オキシ塩化リン、オキシ臭化リン、フェニルトリメチルアンモニウムトリブロミド、メルドラム酸トリブロミド等があげられる。ハロゲン化剤の使用量は、式[1a]の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0162】

使用できる溶媒としては、製造方法1の工程1で説明した溶媒と同様のものをあげることができる。

【0163】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0164】

式[1b]から式[1c-1]の工程で、使用できる求核試薬としては、メタノール、エタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類；メチルメルカプタン、エチルメルカプタン等のメルカプタン類；アンモニア、メチルアミン、エチルアミン等のアミン類等をあげることができる。求核試薬の使用量は、式[1a]の化合物1モルに対して0.5

～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0165】

使用できる塩基としては、製造方法1の工程1で説明した塩基と同様のものをあげることができ、使用できる溶媒としては製造方法1の工程1で説明した溶媒と同様のものをあげることができる。

【0166】

反応温度は－20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

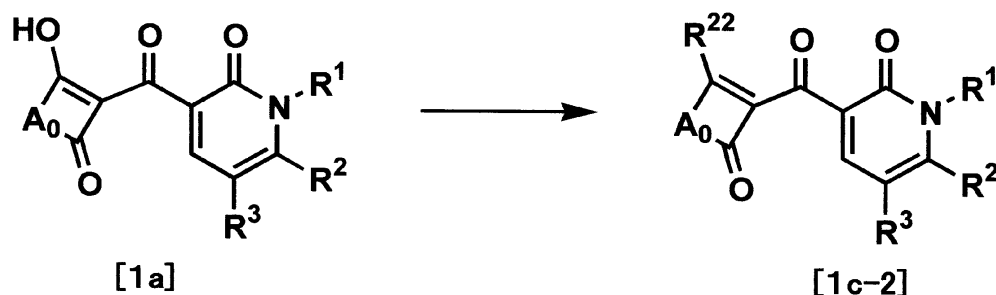
【0167】

＜製造方法3＞

式[1c-2]の化合物は、以下の反応式からなる方法によって製造することができる。

【0168】

【化12】



【0169】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 A_0 はそれぞれ前記と同じ意味を表し、 R^{22} は、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニルオキシ基、置換基群 α より選ばれる1又は2個以上の置換基で置換されてもよいベンジルオキシカルボニルオキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルオキシ基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルオキシ基、シアノメチルオキシ基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ基、 $C_1 \sim C_8$ アルキルカルボニルオキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルカルボニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニルカルボニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニルカルボニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルカルボニルオキシ基、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニルカルボニルオキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換基群 α より選ばれる1又は2個以上の置換基で置換されてもよいフェニルオキシ基、置換基群 α より選ばれる1又は2個以上の置換基で置換されてもよいベンジルオキシ基、置換基群 α より選ばれる1又は2個以上の置換基で置換されてもよいフェニルカルボニルオキシ基、置換基群 α より選ばれる1又は2個以上の置換基で置換されてもよいベンジルカルボニルオキシ基、置換基群 α より選ばれる1又は2個以上の置換基で置換されてもよいフェニルカルボニル $C_1 \sim C_6$ アルキルオキシ基、 $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニルオキシ基、置換基群 α より選ばれる1又は2個以上の置換基で置換されてもよいフェニルスルホニルオキシ基又は置換基群 α より選ばれる1又は2個以上の置換基で置換されてもよいベンジルスルホニルオキシ基を表す。)

【0170】

すなわち、式[1a]の化合物と求電子試薬とを、溶媒中、塩基の存在下／非存在下で反応させることにより、式[1c-2]の化合物を製造することができる。

【0171】

使用できる求電子試薬としては、例えばヨードメタン、ベンジルブロマイド等のハロゲン化物；塩化アセチル、ベンゾイルクロライド等の酸塩化物；メタンスルホニルクロライド、p-トルエンスルホニルクロライド等のスルホン酸塩化物；ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等の硫酸エステル等があげられる。求電子試薬の使用量は、式[1a]の化合物1モ

10

20

30

40

50

ルに対して 0.1 ～ 1.0 モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは 1.0 ～ 1.2 モルである。

【0172】

使用できる塩基としては、製造方法 1 の工程 1 で説明した塩基と同様のものをあげることができ、塩基の使用量は、式 [5] の化合物 1 モルに対して 0 ～ 1.0 モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは 1.0 ～ 1.2 モルである。

【0173】

使用できる溶媒としては製造方法 1 の工程 1 で説明した溶媒と同様のものをあげることができる。

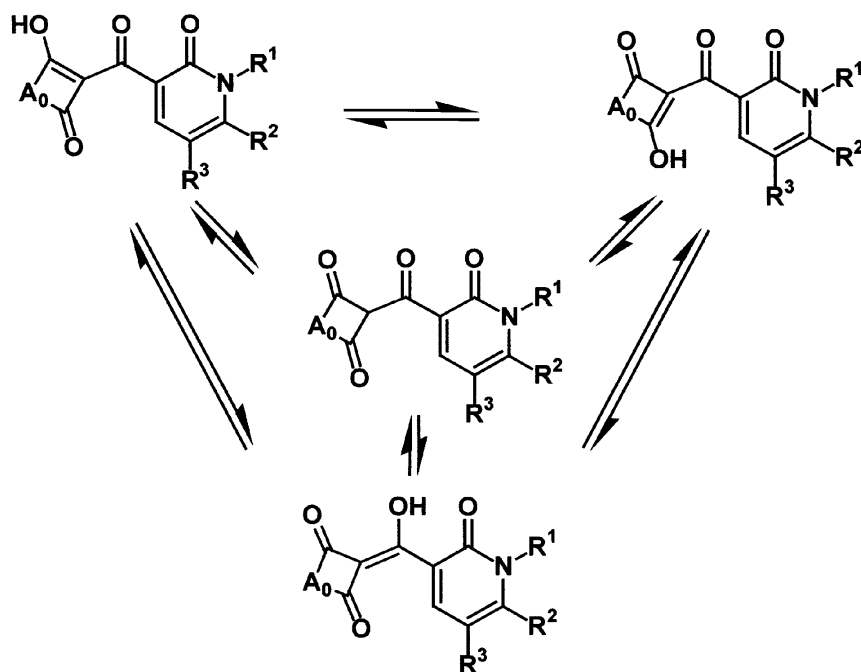
【0174】

反応温度は -20°C から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは 0°C ～ 100°C の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常 10 分～ 48 時間である。

【0175】

尚、本発明の式 [1a] の化合物には、以下に示すように多数の互変異性体が存在するが、これらのすべてが本発明の化合物に含まれる。

【化 13】



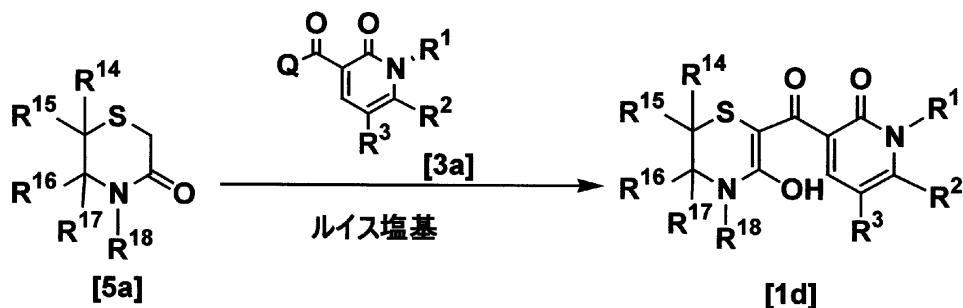
【0176】

<製造方法 4>

式 [1d] の化合物は、以下の反応式からなる方法によって製造することができる。尚、式 [1d] の化合物は、式 [1] の化合物において、A が式 A-2 で表される基であると共に、 R^4 がヒドロキシ基の化合物である。

【0177】

【化 1 4】



10

【0178】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 又は Q はそれぞれ前記と同じ意味を表す。)

【0179】

すなわち、式 [5a] の化合物と式 [3a] の化合物とを、溶媒中、ルイス塩基の存在下で反応させることにより、式 [1d] の化合物を製造することができる。

【0180】

式 [3a] の化合物の使用量は、式 [5a] の化合物 1 モルに対して 0.5～10 モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは 1.0～1.2 モルである。

【0181】

使用できるルイス塩基としては、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ベンジルリチウム等の有機リチウム化合物；よう化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム等のグリニャール試薬；リチウム、カリウム、ナトリウム等の金属化合物；グリニャール試薬又は有機金属化合物と 1 価の銅塩から調製した有機銅化合物；リチウムジイソプロピルアミド (LDA) 等のアルカリ金属アミド；トリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、1, 8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセン等の有機アミン等があげられ、特に好ましくは、*n*-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド (LDA) である。ルイス塩基の使用量は、式 [5a] の化合物 1 モルに対して 0.5～10 モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは 1.0～1.2 モルである。

20

30

【0182】

使用できる溶媒としては前記製造方法 1 の工程 1 で説明した溶媒と同様のものをあげることができ、特に好ましくはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類である。

【0183】

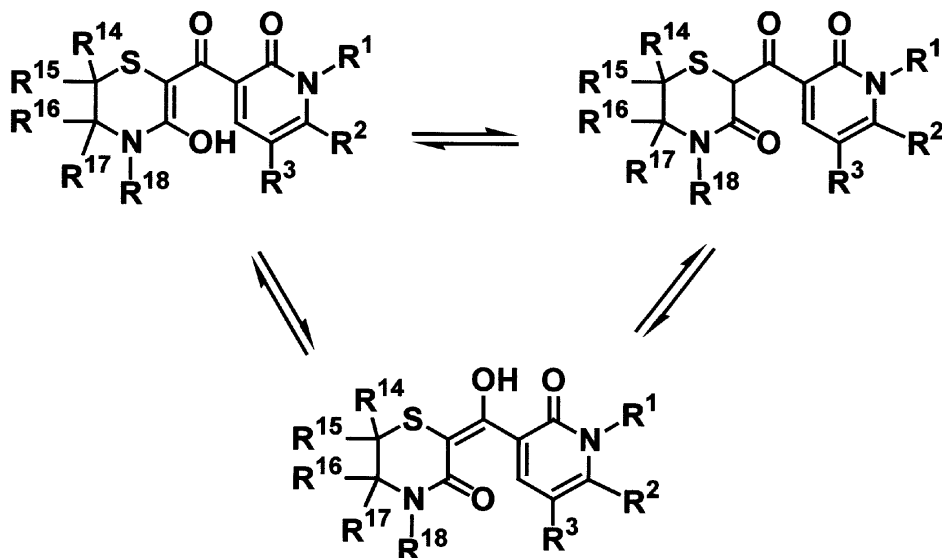
反応温度は -20℃ から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは 0℃～100℃ の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常 10 分～48 時間である。

【0184】

尚、本発明の式 [1d] の化合物には、以下に示すように多数の互変異性体が存在するが、これらのすべてが本発明の化合物に含まれる。

40

【化 1 5】



10

【0185】

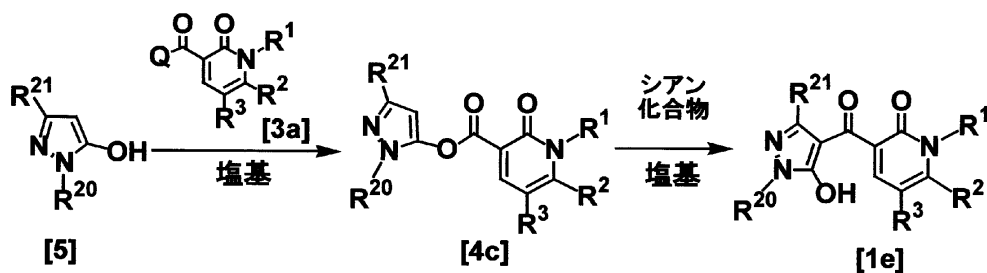
<製造方法5>

式〔1e〕の化合物は、以下の反応式からなる方法によって製造することができる。尚、式〔1e〕の化合物は、式〔1〕の化合物において、Aが式A-3で表される基であると共に、R⁴がヒドロキシ基の化合物である。

20

【0186】

【化 1 6】



30

【0187】

(式中、R¹、R²、R³、R²⁰、R²¹又はQはそれぞれ前記と同じ意味を表す。)

【0188】

すなわち、式〔5〕の化合物と式〔3a〕の化合物とを、溶媒中、塩基の存在下に反応させることにより式〔4c〕の化合物を製造し、更に式〔4c〕の化合物とシアン化合物とを塩基存在下で反応させることにより、式〔1e〕の化合物を製造することができる。

【0189】

上記の反応において、式〔5〕から式〔4c〕の工程で、式〔3a〕の化合物の使用量は、式〔5〕の化合物1モルに対して0.1～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

40

【0190】

使用できる塩基及び溶媒としては、前記製造方法1の工程1で説明した同様のものをあげることができる。

【0191】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

50

【0192】

上記の反応において、式〔4c〕から式〔1e〕の工程で使用できるシアン化合物としては、シアン化カリウム、シアン化ナトリウム、アセトンシアンヒドリン、シアン化水素、シアン化水素を保持したポリマー等があげられる。シアン化合物の使用量は、式〔5〕の化合物1モルに対して0.01～1.0モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは0.05～0.2モルである。

【0193】

使用できる塩基としては、前記製造方法1の工程1で説明した塩基と同様のものをあげることができ、塩基の使用量は、式〔5〕の化合物1モルに対して0.1～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

10

【0194】

使用できる溶媒としては前記製造方法1の工程1で説明した溶媒と同様のものをあげることができる。

【0195】

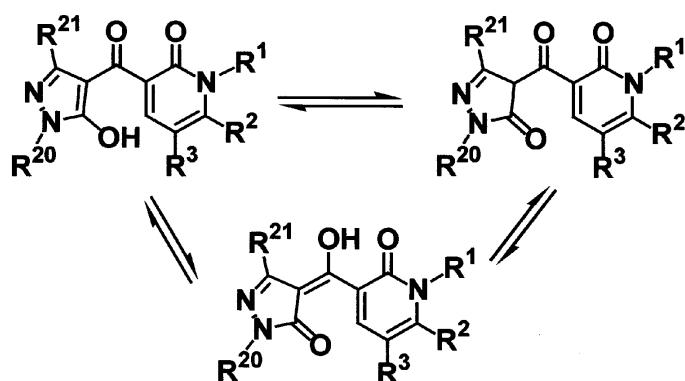
反応温度は－20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0196】

尚、本発明の式〔1e〕の化合物には、以下に示すように多数の互変異性体が存在するが、これらのすべてが本発明の化合物に含まれる。

20

【化17】



30

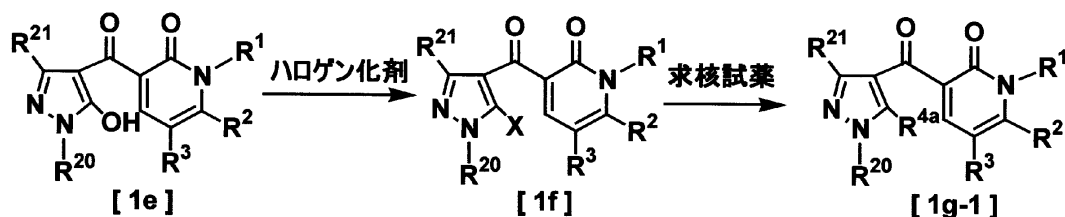
【0197】

<製造方法6>

ピラゾール環の置換基をハロゲンに変換した式〔1f〕の化合物、及び、 R^{4a} に変換した式〔1g-1〕の化合物は、前記製造方法5で合成した式〔1e〕の化合物を用いて、以下の反応式からなる方法によって製造することができる。

【0198】

【化18】



40

【0199】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{4a} 、及びXはそれぞれ前記と同じ意味を表す。)

【0200】

50

すなわち、式〔1 e〕の化合物とハロゲン化剤とを反応させて、式〔1 f〕の化合物とし、更に求核試薬と反応させることによりことにより、式〔1 g-1〕の化合物を製造することができる。

【0201】

上記の反応において、式〔1 e〕の化合物から式〔1 f〕の化合物の工程で利用できるハロゲン化剤としては、塩化チオニル、臭化チオニル、オキシ塩化リン、オキシ臭化リン、フェニルトリメチルアンモニウムトリブロミド、メルドラム酸トリブロミド等があげられる。ハロゲン化剤の使用量は、式〔1 e〕1モルに対して0.1～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0202】

溶媒を使用する場合、使用できる溶媒としては前記製造方法1の工程1で説明した溶媒と同様のものをあげることができる。

【0203】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0204】

式〔1 f〕の化合物から式〔1 g-1〕の化合物の工程で利用できる求核試薬としては、メタノール、エタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン等のメルカプタン類、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン等のアミン類等があげられる。求核試薬の使用量は、式〔1 f〕の化合物1モルに対して0.1～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0205】

使用できる溶媒としては前記製造方法1の工程1で説明した溶媒と同様のものをあげることができる。

【0206】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

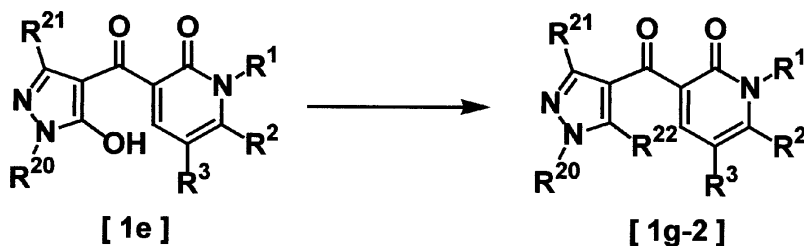
【0207】

<製造方法7>

式〔1 g-2〕の化合物は、以下の反応式からなる方法によって製造することができる。

【0208】

【化19】



【0209】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ前記と同じ意味を表す。)

【0210】

すなわち、式〔1 e〕の化合物と求電子試薬とを、溶媒中、塩基の存在下／非存在下で反応させることにより、式〔1 g-2〕の化合物を製造することができる。

【0211】

使用できる求電子試薬とは、ヨードメタン、ベンジルブロマイド等のハロゲン化物；塩化アセチル、ベンゾイルクロライド等の酸塩化物；メタンスルホンクロライド、p-トルエンスルホンクロライド等のスルホン酸塩化物；ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等の硫酸エステル等があげられる。求電子試薬の使用量は、式〔1 e〕の化合物 1 モルに対して 0.1～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0212】

本反応で使用できる溶媒としては、前記製造方法1の工程1で説明したものと同様のものをあげることができる。

【0213】

本反応で塩基を使用する場合、使用できる塩基としては前記製造方法1の工程1で説明したものと同様のものをあげることができ、塩基の使用量は、式〔1 e〕の化合物 1 モルに対して0～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0214】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

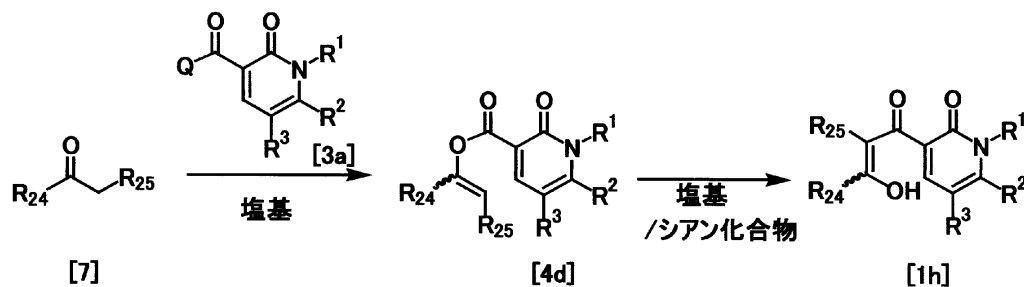
【0215】

<製造方法8>

式〔1 h〕の化合物は、以下の反応式からなる方法によって製造することができる。尚、式〔1 h〕の化合物は、式〔1〕の化合物において、Aが式A-5で表される基である化合物である。

【0216】

【化20】



【0217】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{24} 、 R^{25} 及びQはそれぞれ前記と同じ意味を表す。)

【0218】

すなわち、式〔7〕の化合物と式〔3 a〕の化合物とを溶媒中、塩基の存在下で反応させることにより、式〔4 d〕の化合物を製造し、その後、式〔4 d〕の化合物とシアン化合物とを塩基の存在下反応させることにより、式〔1 h〕の化合物を製造することができる。

【0219】

式〔7〕から式〔4 d〕の工程で、式〔3 a〕の化合物の使用量は、式〔7〕の化合物 1 モルに対して0.1～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0220】

使用できる塩基としては前記製造方法1の工程1で説明した塩基と同様のものをあげることができ、塩基の使用量は、式〔7〕の化合物 1 モルに対して0.1～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0221】

使用できる溶媒としては前記製造方法 1 の工程 1 で説明した溶媒と同様のものをあげることができる。

【0222】

式 [4 d] から式 [1 h] の工程で使用できるシアン化合物としては、シアン化カリウム、シアン化ナトリウム、アセトンシアンヒドリン、シアン化水素、シアン化水素を保持したポリマー等があげられる。シアン化合物の使用量は、式 [4 d] の化合物 1 モルに対して 0.01 ~ 1.0 モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは 0.05 ~ 0.2 モルである。

【0223】

使用できる塩基としては前記製造方法 1 の工程 1 で説明したものと同様のものをあげることができる。塩基の使用量は、式 [4 d] の化合物 1 モルに対して 0.1 ~ 10 モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは 1.0 ~ 1.2 モルである。

【0224】

使用できる溶媒としては前記製造方法 1 の工程 1 で説明した溶媒と同様のものをあげることができる。

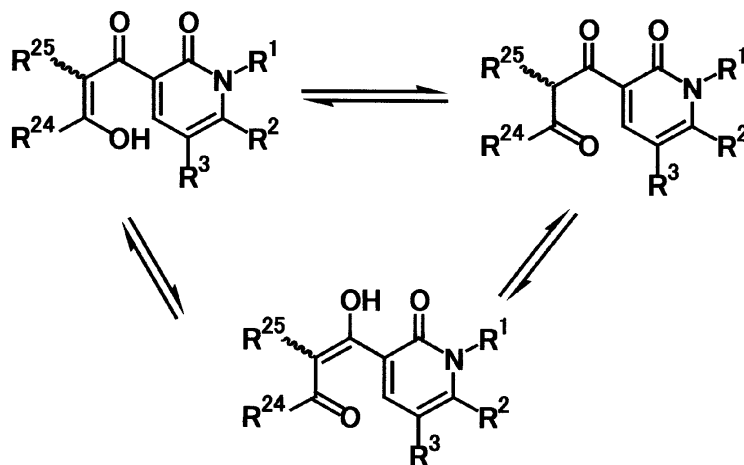
【0225】

反応温度は -20℃ から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは 0℃ ~ 100℃ の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常 10 分 ~ 48 時間である。

【0226】

尚、本発明の式 [1 h] の化合物には、以下に示すように多数の互変異性体が存在するが、これらのすべてが本発明の化合物に含まれる。

【化 2 1】



【0227】

<製造方法 9>

式 [1 i] の化合物は、以下の反応式からなる方法によって製造することができる。尚、式 [1 i] の化合物は、式 [1] の化合物において、A が式 A-4 で表される基である化合物である。

【0228】

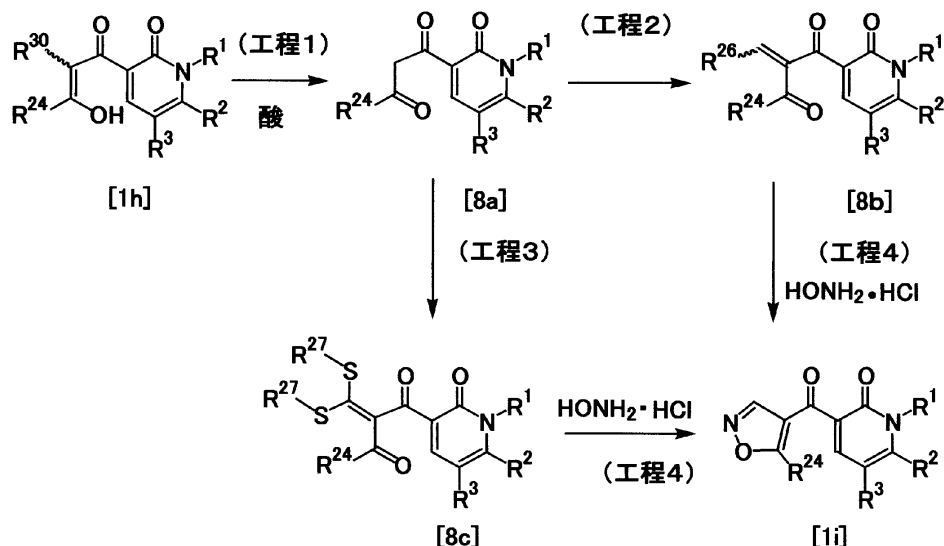
10

20

30

40

【化 2 2】



10

【0 2 2 9】

(式中、R¹、R²、R³、R²⁴はそれぞれ前記と同じ意味を表し、R³⁰はカルボン酸エステルを表し、R²⁶はアルコキシ基、ハロアルコキシ基、シクロアルコキシ基、ジメチルアミノ基を表し、R²⁷はアルキル基、ベンジル基を表す。)

20

【0 2 3 0】

(工程1)

本工程においては、式[1h]の化合物と酸とを、不活性溶媒中あるいは溶媒を使用することなく反応させることにより、式[8a]の化合物を製造することができる。

【0 2 3 1】

本工程で使用できる酸としては、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸類をあげることができ、酸の使用量は、式[1h]の化合物1モルに対して0.1～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0 2 3 2】

本工程で溶媒を用いる場合、使用できる溶媒としては前記製造方法1の工程1で説明した溶媒と同様のものをあげることができる。

30

【0 2 3 3】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0 2 3 4】

(工程2)

式[8a]の化合物とN,N-ジメチルアセトアミドジメチルアセタール化合物あるいは無水酢酸中オルト蟻酸エステル化合物を反応させることにより、式[8b]の化合物を得ることができる。

40

【0 2 3 5】

N,N-ジメチルアミドジメチルアセタール及びオルト蟻酸エステルの使用量は、式[8a]の化合物1モルに対して各々0.1～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～3.0モルである。

【0 2 3 6】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～150℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0 2 3 7】

50

(工程 3)

式 [8 a] の化合物と二硫化炭素を反応させ、単離することなく、ハロゲン化剤を加えることにより、式 [8 c] の化合物を得ることができる。

【0238】

二硫化炭素の使用量は、式 [8 a] の化合物 1 モルに対して各々 0.1 ~ 10 モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは 1.0 ~ 1.2 モルであり、ハロゲン化剤の使用量は、式 [8 a] の化合物 1 モルに対して各々 0.1 ~ 10 モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは 2.0 ~ 2.4 モルである。

【0239】

ハロゲン化剤としては、ヨウ化メチル、臭化メチル、塩化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチル、塩化エチル、臭化ベンジル、塩化ベンジル等をあげることができる。

10

【0240】

本工程で使用できる溶媒としては前記製造方法 1 の工程 1 で説明した溶媒と同様のものをあげることができる。

【0241】

反応温度は -20 °C から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは 0 °C ~ 100 °C の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常 10 分 ~ 48 時間である。

【0242】

(工程 4)

20

前記工程 2 又は前記工程 3 で製造した、式 [8 b] 又は [8 c] の化合物とヒドロキシルアミン塩酸塩とを溶媒中と反応させることにより、式 [1 i] の化合物を製造することができる。

【0243】

ヒドロキシルアミンの使用量は、式 [8 b] 又は [8 c] の化合物 1 モルに対して 0.1 ~ 10 モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは 1.0 ~ 1.2 モルである。

【0244】

本工程で使用できる溶媒としては、前記製造方法 1 の工程 1 で説明した溶媒と同様のものをあげることができる。

【0245】

30

反応温度は -20 °C から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは 0 °C ~ 100 °C の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常 10 分 ~ 48 時間である。

【0246】

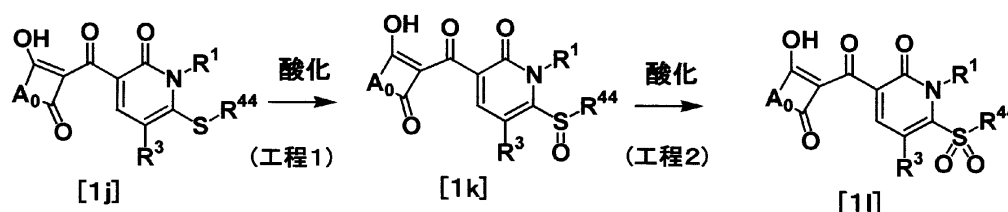
<製造方法 10>

式 [1 l] の化合物は、以下の反応式からなる方法によって製造することができる。尚、式 [1 j]、[1 k] 及び [1 l] の化合物は、式 [1] の化合物において、A が式 A-1 で表される基であって、更に R² がそれぞれ C₁ ~ C₆ アルキルチオ基又は C₁ ~ C₆ ハロアルキルチオ基、C₁ ~ C₆ アルキルスルフィニル基又は C₁ ~ C₆ ハロアルキルスルフィニル基、又は、C₁ ~ C₆ アルキルスルホニル基又は C₁ ~ C₆ ハロアルキルス

40

【0247】

【化 23】



【0248】

50

(式中、 R^1 、 R^3 、 A_0 はそれぞれ前記と同じ意味を表し、 R^{44} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基を表す。)

【0249】

(工程1)

式[1k]で表されるスルホキシド誘導体は、式[1j]で表されるスルフィド誘導体と酸化剤とを、適当な溶媒中で反応させることにより製造することができる。

【0250】

反応温度は0℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは0℃～60℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが1時間～72時間で終了する。

【0251】

反応に供される試剤の量は、式[1j]で表される化合物1モルに対して酸化剤は1～3モルである。

【0252】

溶媒としては、例えばジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン又はジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジオキサン、テトラヒドロフラン (THF)、ジメトキシエタン又はジエチルエーテル等のエーテル類、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド又はN-メチル-2-ピロリジノン等のアミド類、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール又はtert-ブタノール等のアルコール類、アセトン又は2-ブタノン等のケトン類、アセトニトリル等のニトリル類、酢酸、水或いはこれらの混合物があげられる。

【0253】

酸化剤としては、例えば、m-クロロ過安息香酸、過ギ酸又は過酢酸等の有機過酸化物、過酸化水素、過マンガン酸カリウム又は過ヨウ素酸ナトリウム等の無機過酸化物があげられる。

【0254】

(工程2)

式[1l]で表されるスルホン誘導体は、式[1k]で表されるスルホキシド誘導体と酸化剤とを、適当な溶媒中で反応させることにより製造することができる。

【0255】

反応温度は0℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは0℃～60℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが1時間～72時間で終了する。

【0256】

反応に供される試剤の量は、式[1k]で表される化合物1モルに対して酸化剤は1～3モルである。

【0257】

溶媒及び酸化剤としては、製造方法10の工程1と同様なものがあげられる。

【0258】

次に本発明化合物の合成中間体の製造方法を示す。

【0259】

<中間体製造方法1>

製造方法1で使用する式[3b]の化合物は、以下の反応式からなる方法で製造することができる。

【0260】

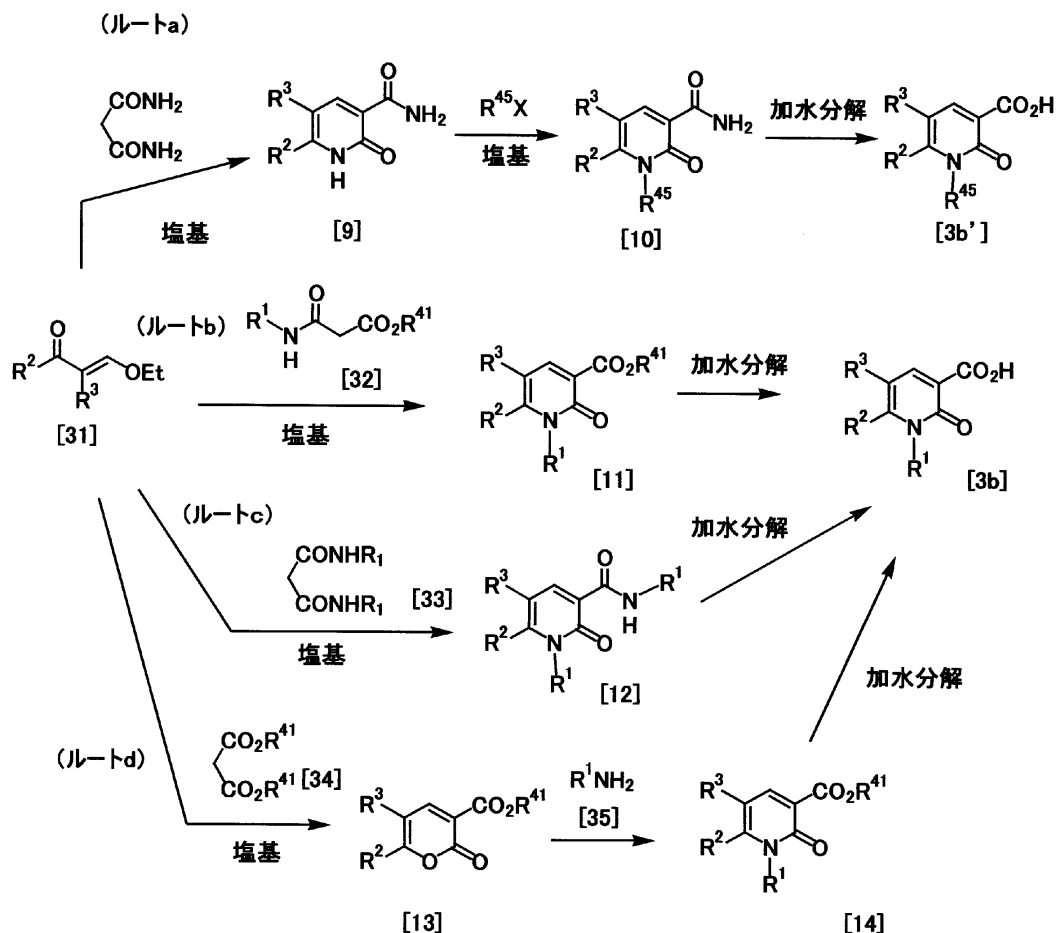
10

20

30

40

【化 2 4】



10

20

【0261】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ前記と同じ意味を表し、 R^{41} はアルキル基を表し、 R^{45} は $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、ジ($C_1 \sim C_6$ アルキル)アミノ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルコキアルキルオキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、前記置換基群 α より選ばれる1又は2個以上の置換基で置換されてもよいベンジル基、前記置換基群 α より選ばれる1又は2個以上の置換基で置換されてもよいフェニル $C_2 \sim C_6$ アルキル基、前記置換基群 α より選ばれる1又は2個以上の置換基で置換されてもよいフェニル $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシイミノ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、前記置換基群 α より選ばれる1又は2個以上の置換基で置換されてもよいフェノキシイミノ $C_1 \sim C_6$ アルキル基、ジ($C_1 \sim C_6$ アルコキシ) $C_1 \sim C_6$ アルキル基、ホルミル $C_2 \sim C_6$ アルキル基を表す。)

30

40

【0262】

(ルートa)

式[9]の化合物は、ヘルベチカ・キミカ・アクタ (Helvetica Chimica Acta)、第7巻、第596頁(1988年)に記載されている方法に準じて製造することができる。すなわち、式[31]の化合物とマロノジアミドとを、溶媒中、塩基の存在下で反応させ

50

ることにより製造することができる。

【0263】

反応温度は -20°C から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは 0°C ～ 100°C の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0264】

本工程で利用できる塩基としては、例えばトリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N, N-ジメチルアニリン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の有機アミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩類；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩類；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の金属酢酸塩類に代表される金属カルボン酸塩類；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムターシャリーブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムターシャリーブトキシド等の金属アルコキシド；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物等があげられる。

10

【0265】

塩基の使用量は、式[31]の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0266】

マロノジアミドの使用量は、式[31]の化合物1モルに対して1.0～3.0モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.5モルである。

20

【0267】

本工程で利用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えば、アセトニトリル等のニトリル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム等のエーテル類；ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリノン等のイミダゾリノン類；ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物類等を使用することができ、更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

30

【0268】

式[10]の化合物は、テトラヘドロン・レターズ(Tetrahedron Letters)、第36巻、第49号、第8917頁(1995年)に記載の方法に準じて、式[9]の化合物を溶媒中、塩基の存在下、アルキル化剤と反応させることによって製造することができる。

【0269】

アルキル化剤としては、ヨウ化メチル、臭化メチル、塩化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチル、塩化エチル、ジメチル硫酸又はジエチル硫酸等をあげることができる。アルキル化剤の使用量は、式[9]の化合物1モルに対して1.0～5.0モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～2.0モルである。

40

【0270】

反応温度は -20°C から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは 0°C ～ 100°C の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0271】

本工程で利用できる塩基としては、例えばトリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N, N-ジメチルアニリン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の有機アミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩類；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩類；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の金属酢

50

酸塩類に代表される金属カルボン酸塩類；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムターシャリーブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムターシャリーブトキシド等の金属アルコキシド；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物等があげられる。塩基の使用量は、式〔9〕の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0272】

本工程で使用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えば、アセトニトリル等のニトリル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグリム、ジグリム等のエーテル類；ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；1，3-ジメチル-2-イミダゾリノン等のイミダゾリノン類；ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物類等を使用することができ、更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

10

【0273】

式〔3b'〕の化合物は、式〔10〕の化合物を溶媒中、酸性条件下又は塩基性条件下で加水分解することによってを製造することができる。

【0274】

20

本工程で使用できる塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物等があげられ、塩基の使用量は、式〔10〕の化合物1モルに対して1.0～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～3.0モルである。

【0275】

本工程で使用できる酸としては、塩酸、硫酸、臭化水素酸等をあげることができ、酸の使用量は、式〔10〕の化合物1モルに対して0.1～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～3.0モルである。

【0276】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

30

【0277】

本工程で使用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えば水；メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

【0278】

(ルートb)

式〔11〕の化合物は、式〔31〕の化合物と式〔32〕の化合物とを、溶媒中、塩基の存在下で反応させることにより製造することができる。

40

【0279】

ここで使用する式〔32〕の化合物の使用量は、式〔31〕の化合物1モルに対して0.5～2.0モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは0.8～1.5モルである。

【0280】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0281】

50

本工程で使用できる塩基としては、例えばトリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N, N-ジメチルアニリン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の有機アミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩類；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩類；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の金属酢酸塩類に代表される金属カルボン酸塩類；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムターシャリーブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムターシャリーブトキシド等の金属アルコキシド；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物等があげられる。塩基の使用量は、式[31]の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

10

【0282】

本工程で使用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えば、アセトニトリル等のニトリル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム等のエーテル類；ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリノン等のイミダゾリノン類；ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物類等を使用することができ、更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

20

【0283】

更に、式[11]の化合物を溶媒中、酸性条件下又は塩基性条件下で加水分解することによって式[3b]の化合物を製造することができる。

【0284】

本工程で使用できる塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物等があげられ、塩基の使用量は、式[11]の化合物1モルに対して1.0～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～3.0モルである。

【0285】

30

本工程で使用できる酸としては、塩酸、硫酸、臭化水素酸等をあげることができ、酸の使用量は、式[11]の化合物1モルに対して0.1～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～3.0モルである。

【0286】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0287】

本工程で使用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えば水；メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

40

【0288】

(ルートc)

式[12]の化合物は、式[31]の化合物と式[33]の化合物とを、溶媒中、塩基の存在下で反応させることにより製造することができる。

【0289】

ここで使用する式[33]の化合物の使用量は、式[31]の化合物1モルに対して0.5～2.0モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは0.8～1.5モルである。

50

【0290】

反応温度は -20°C から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは 0°C ～ 100°C の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0291】

本工程で利用できる塩基としては、例えばトリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N,N-ジメチルアニリン、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の有機アミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩類；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩類；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の金属酢酸塩類に代表される金属カルボン酸塩類；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムターシャリーブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムターシャリーブトキシド等の金属アルコキシド；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物等があげられる。塩基の使用量は、式[31]の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

10

【0292】

本工程で利用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えばアセトニトリル等のニトリル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグリム、ジグリム等のエーテル類；ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン等のイミダゾリノン類；ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物類等を使用することができ、更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

20

【0293】

式[3b]の化合物は、式[12]の化合物を溶媒中、酸性条件下又は塩基性条件下で加水分解することによって製造することができる。

【0294】

本工程で利用できる塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物等があげられ、塩基の使用量は、式[12]の化合物1モルに対して1.0～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～3.0モルである。

30

【0295】

本工程で利用できる酸としては、塩酸、硫酸、臭化水素酸等をあげることができ、酸の使用量は、式[12]の化合物1モルに対して0.1～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～3.0モルである。

【0296】

反応温度は -20°C から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは 0°C ～ 100°C の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

40

【0297】

本工程で利用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えば水；メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

【0298】

(ルートd)

式[13]の化合物は、式[31]の化合物と式[34]の化合物とを、溶媒中、塩基

50

の存在下で反応させることにより製造することができる。

【0299】

ここで使用する式〔34〕の化合物の使用量は、式〔31〕の化合物1モルに対して0.5～2.0モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは0.8～1.5モルである。

【0300】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0301】

本工程で利用できる塩基としては、例えばトリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N,N-ジメチルアニリン、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセン等の有機アミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩類；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩類；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の金属酢酸塩類に代表される金属カルボン酸塩類；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムターシャリーブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムターシャリーブトキシド等の金属アルコキシド；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物等があげられる。塩基の使用量は、式〔31〕の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0302】

本工程で利用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えば、アセトニトリル等のニトリル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム等のエーテル類；ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン等のイミダゾリノン類；ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物類等を使用することができ、更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

【0303】

式〔14〕の化合物は、式〔13〕の化合物と式〔35〕の化合物とを溶媒中又は無溶媒で、酸存在下又は非存在下に反応させることにより製造することができる。

【0304】

ここで使用する式〔35〕の化合物の使用量は、式〔13〕の化合物1モルに対して0.5～2.0モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは0.8～1.5モルである。

【0305】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0306】

本工程で酸を使用する場合、使用できる酸としては、酢酸、p-トルエンスルホン酸、塩化アルミニウム、四塩化チタン等のルイス酸等があげられ、使用量は、式〔13〕の化合物1モルに対して0.001～溶媒量の範囲から適宜選択すればよい。

【0307】

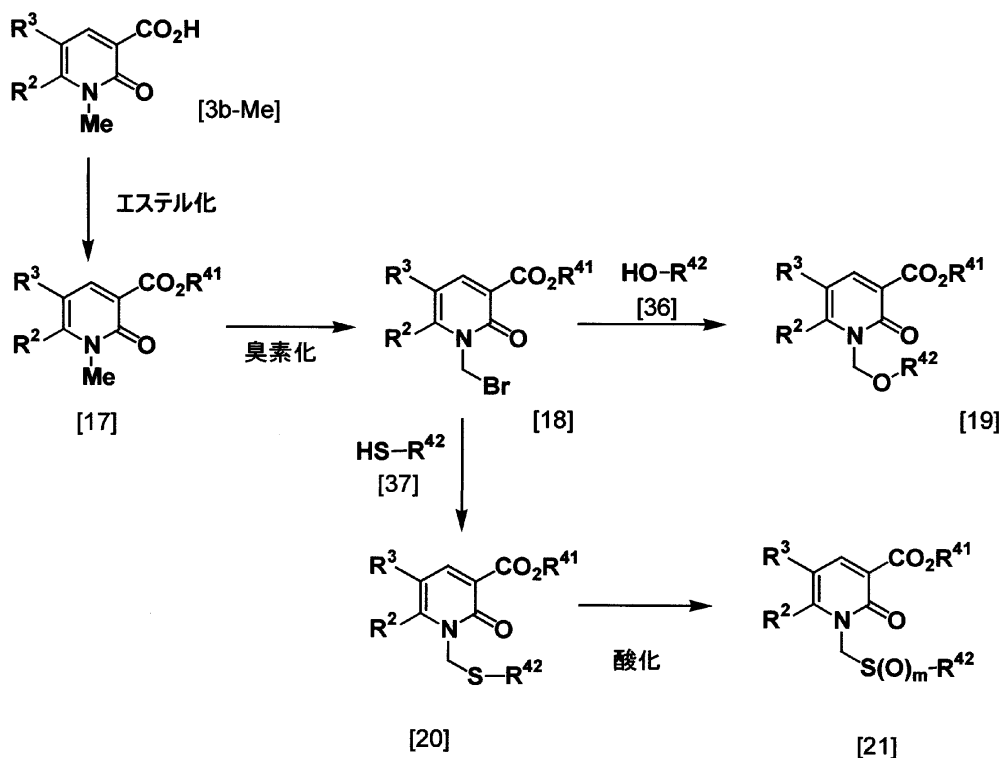
本工程で利用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えばアセトニトリル等のニトリル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム等のエーテル類；ジクロロエタン

〈中間体製造方法4〉

本発明化合物の中間体である式〔19〕、式〔20〕及び式〔21〕の化合物は、以下の反応式からなる方法で製造することができる。

【0318】

【化26】



【0319】

(式中、 R^2 、 R^3 及び R^{41} は、それぞれ前記と同じ意味を表し、 R^{42} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ アルケニル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ アルキニル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ハロアルキル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいベンジル基、置換基群 α より選ばれる 1 又は 2 個以上の置換基で置換されてもよいフェニル $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ アルキル基を表し、 m は 1 又は 2 を表す。)

【0320】

すなわち、式〔17〕の化合物は、式〔3b-Me〕の化合物とアルコールとを、酸の存在下で反応させることにより製造することができる。

【0321】

本工程で使用できる酸としては、例えば p -トルエンスルホン酸等のスルホン酸類、硫酸をあげることができ、酸の使用量は、式〔3b-Me〕の化合物 1 モルに対して 0.0001 ~ 1 モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは 0.0001 ~ 0.1 モルである。

【0322】

本工程で使用できるアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール又はプロパノール等をあげることができ、アルコールの使用量は、式〔3b-Me〕の化合物 1 モルに対して 1.0 ~ 50 L の範囲から適宜選択すればよく、好ましくは 1.0 ~ 20 L である。

【0323】

反応温度は -20°C から使用する溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等によ

10

20

30

40

50

り異なるが、通常10分～48時間である。

【0324】

式[18]の化合物は、式[17]の化合物と臭素化剤とを溶媒中、ラジカル開始剤の存在下で反応させることにより、場合によっては光反応装置を用いて製造することができる。

【0325】

本工程で使用できるラジカル開始剤としては、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)をあげることができ、ラジカル開始剤の使用量は、式[17]の化合物1モルに対して0.0001～1モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは0.001～0.1モルである。

10

【0326】

本工程で使用できる臭素化剤としては、例えば臭素又はN-ブロモスクシンイミド等をあげることができ、臭素化剤の使用量は、式[17]の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～3.0モルである。

【0327】

本工程で使用できる溶媒としては、四塩化炭素又はクロロベンゼン等を使用することができ、更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

【0328】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

20

【0329】

式[19]の化合物は、式[18]の化合物と式[36]の化合物とを溶媒中、塩基の存在下又は非存在下で反応させることにより製造することができる。

【0330】

ここで使用する式[36]の化合物の使用量は、式[18]の化合物1モルに対して1.0～20.0モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～5.0モルである。

【0331】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

30

【0332】

本工程で使用できる塩基としては、例えばトリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N,N-ジメチルアニリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の有機アミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩類；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩類；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の金属酢酸塩類に代表される金属カルボン酸塩類；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムターシャリーブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムターシャリーブトキシド等の金属アルコキシド；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物等があげられる。塩基の使用量は、式[18]の化合物1モルに対して0～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

40

【0333】

本工程で使用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えばアセトニトリル等のニトリル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサソ、モノグライム、ジグライム等のエーテル類；ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン

50

、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド等のアミド類；1，3－ジメチル－2－イミダゾリノン等のイミダゾリノン類；ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物類等を使用することができ、更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

【0334】

式〔20〕の化合物は、式〔18〕の化合物と式〔37〕の化合物とを溶媒中、塩基の存在下又は非存在下で反応させることにより製造することができる。

【0335】

ここで使用する式〔37〕の化合物の使用量は、式〔18〕化合物1モルに対して1.0～20.0モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～5.0モルである。

10

【0336】

反応温度は－20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0337】

本工程で塩基を用いる場合、使用できる塩基としては、例えばトリエチルアミン、ピリジン、4－ジメチルアミノピリジン、N，N－ジメチルアニリン、1，8－ジアザビシクロ〔5.4.0〕－7－ウンデセン等の有機アミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩類；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩類；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の金属酢酸塩類に代表される金属カルボン酸塩類；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムターシャリーブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムターシャリーブトキシド等の金属アルコキシド；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物等があげられる。塩基の使用量は、式〔18〕化合物1モルに対して0～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

20

【0338】

本工程で使用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えば、アセトニトリル等のニトリル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム等のエーテル類；ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド等のアミド類；1，3－ジメチル－2－イミダゾリノン等のイミダゾリノン類；ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物類等を使用することができ、更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

30

【0339】

更に、式〔20〕の化合物を溶媒中、酸化剤と反応させることにより、式〔21〕の化合物を製造することができる。

40

【0340】

酸化剤としては、例えば、m－クロロ過安息香酸、過ギ酸又は過酢酸等の有機過酸化物、過酸化水素、過マンガン酸カリウム又は過ヨウ素酸ナトリウム等の無機過酸化物があげられる。

【0341】

ここで使用する酸化剤の使用量は、式〔20〕の化合物1モルに対して0.5～5.0モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは0.8～3.0モルである。

【0342】

反応温度は－20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量

50

等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0343】

本工程で使用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えばアセトニトリル等のニトリル類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグリム、ジグリム等のエーテル類；ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；1，3-ジメチル-2-イミダゾリノン等のイミダゾリノン類；ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物類等を使用することができ、更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

10

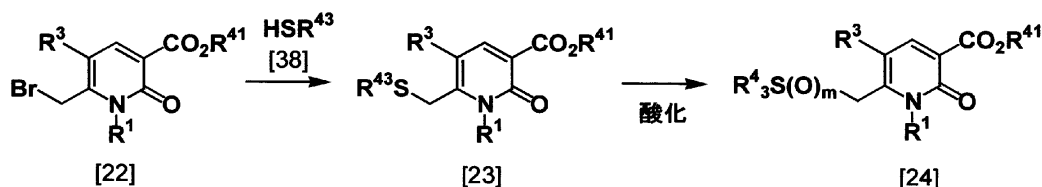
【0344】

〈中間体製造方法5〉

本発明化合物の中間体である式[24]の化合物は、以下の反応式からなる方法で製造することができる。

【0345】

【化27】



20

【0346】

(式中、 R^1 、 R^3 、 R^{41} はそれぞれ前記と同じ意味を表し、 R^{43} はアルキル基を表す。)

【0347】

すなわち、式[23]の化合物は、式[22]の化合物と式[38]の化合物とを溶媒中、塩基の存在下で反応させることにより製造することができる。

【0348】

ここで使用する式[38]の化合物の使用量は、式[22]化合物1モルに対して1.0～5.0モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～3.0モルである。

30

【0349】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0350】

本工程で使用できる塩基としては、例えばトリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N，N-ジメチルアニリン、1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の有機アミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩類；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩類；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の金属酢酸塩類に代表される金属カルボン酸塩類；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムターシャリーブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムターシャリーブトキシド等の金属アルコキシド；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物等があげられる。塩基の使用量は、式[22]化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

40

【0351】

本工程で使用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例え

50

ばアセトニトリル等のニトリル類；、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム等のエーテル類；ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド等のアミド類；1，3－ジメチル－2－イミダゾリノン等のイミダゾリノン類；ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物類等を使用することができ、更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

【0352】

式〔24〕の化合物は、式〔23〕の化合物と酸化剤とを溶媒中で反応させることにより製造することができる。

10

【0353】

酸化剤としては、例えば、m－クロロ過安息香酸、過ギ酸又は過酢酸等の有機過酸化物、過酸化水素、過マンガン酸カリウム又は過ヨウ素酸ナトリウム等の無機過酸化物があげられる。

【0354】

ここで使用する酸化剤の使用量は、式〔23〕の化合物1モルに対して0.5～5.0モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは0.8～3.0モルである。

【0355】

反応温度は－20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

20

【0356】

本工程で使用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えばアセトニトリル等のニトリル類；、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム等のエーテル類；ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド等のアミド類；1，3－ジメチル－2－イミダゾリノン等のイミダゾリノン類；ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物類等を使用することができ、更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

30

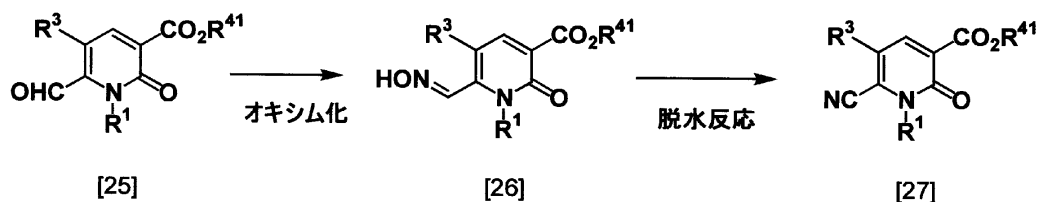
【0357】

〈中間体製造方法6〉

本発明化合物の中間体である式〔27〕の化合物は、以下の反応式からなる方法で製造することができる。

【0358】

【化28】



40

【0359】

(式中、R¹、R³、R⁴¹はそれぞれ前記と同じ意味を表す。)

【0360】

すなわち、式〔26〕の化合物は、式〔25〕の化合物とヒドロキシルアミン塩酸塩とを溶媒中、塩基の存在下で反応させることにより製造することができる。

【0361】

反応温度は－20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ま

50

しくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0362】

本工程で使用できる塩基としては、例えばトリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N,N-ジメチルアニリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の有機アミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩類；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩類；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の金属酢酸塩類に代表される金属カルボン酸塩類；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムターシャリーブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムターシャリーブトキシド等の金属アルコキシド；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物等があげられる。塩基の使用量は、式[25]の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

10

【0363】

ヒドロキシルアミン塩酸塩の使用量は、式[25]の化合物1モルに対して0.8～5.0モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～3.0モルである。

【0364】

本工程で使用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えばアセトニトリル等のニトリル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム等のエーテル類；ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン等のイミダゾリノン類；ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物類等を使用することができ、更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

20

【0365】

式[27]の化合物は、式[26]の化合物と脱水剤とを溶媒中で反応させることにより製造することができる。

30

【0366】

脱水剤としては、例えばWSC(N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N'-エチルカルボジイミド)、無水酢酸、チオニルクロリド、ホスゲン、オキシ塩化リン等があげられる。

【0367】

脱水剤の使用量は、式[26]の化合物1モルに対して1.0～20.0モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～10モルである。

【0368】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

40

【0369】

本工程で使用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えばアセトニトリル等のニトリル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム等のエーテル類；ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン等のイミダゾリノン類；ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物類等を使用することができ、更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

50

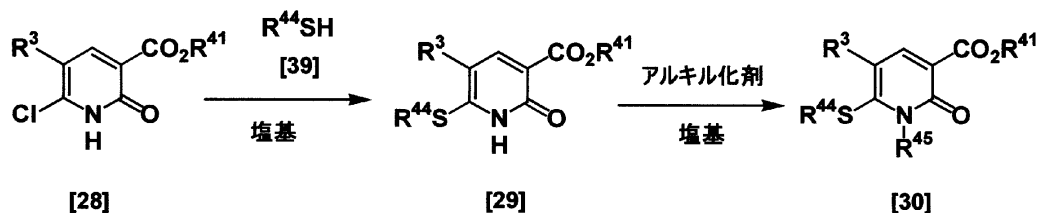
【0370】

〈中間体製造方法7〉

本発明化合物の中間体である式[30]の化合物は、以下の反応式からなる方法で製造することができる。

【0371】

【化29】



10

【0372】

(式中、 R^3 、 R^{41} 、 R^{44} 、 R^{45} はそれぞれ前記と同じ意味を表す。)

【0373】

すなわち、式[29]の化合物は、式[28]の化合物と式[39]の化合物とを溶媒中、塩基の存在下で反応させることにより製造することができる。

【0374】

反応温度は -20°C から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは 0°C ～ 100°C の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

20

【0375】

本工程で使用できる塩基としては、例えばトリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N,N-ジメチルアニリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の有機アミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩類；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩類；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の金属酢酸塩類に代表される金属カルボン酸塩類；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムターシャリーブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムターシャリーブトキシド等の金属アルコキシド；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物等があげられる。塩基の使用量は、式[28]の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

30

【0376】

本工程で使用できる式[39]の化合物としては、例えばメチルメルカプタン、エチルメルカプタン等があげられ、式[39]の化合物の使用量は、式[28]化合物1モルに対して1～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～2.0モルである。

40

【0377】

本工程で使用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えばアセトニトリル等のニトリル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグリム、ジグリム等のエーテル類；ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン等のイミダゾリノン類；ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物類等を使用することができ、更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

【0378】

50

式〔30〕の化合物は、式〔29〕の化合物とアルキル化剤とを溶媒中、塩基の存在下で反応させることにより製造することができる。

【0379】

アルキル化剤としては、ヨウ化メチル、臭化メチル、塩化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチル、塩化エチル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等をあげることができ、アルキル化剤の使用量は、式〔29〕の化合物1モルに対して1.0～5.0モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～3.0モルである。

【0380】

本工程で使用できる塩基としては、例えばトリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N,N-ジメチルアニリン、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセン等の有機アミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩類；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩類；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の金属酢酸塩類に代表される金属カルボン酸塩類；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムターシャリーブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムターシャリーブトキシド等の金属アルコキシド；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物等があげられる。塩基の使用量は、式〔29〕の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0381】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～100℃の範囲で行なうのがよい。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0382】

本工程で使用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えばアセトニトリル等のニトリル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグリム、ジグリム等のエーテル類；ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン等のイミダゾリノン類；ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物類等を使用することができ、更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

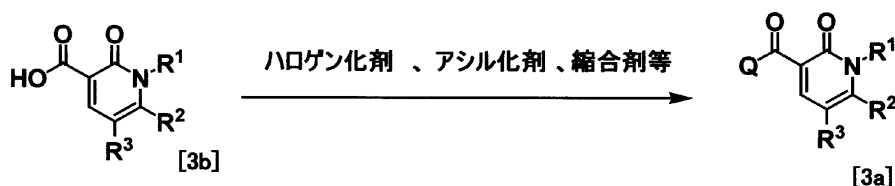
【0383】

〈中間体製造方法8〉

本発明化合物の中間体である式〔3a〕の化合物は、以下の反応式からなる方法で製造することができる。

【0384】

【化30】



【0385】

(式中、R¹、R²、R³、Qはそれぞれ前記と同じ意味を表す。)

【0386】

式〔3a〕の化合物は、〔3b〕の化合物とハロゲン化剤、アシル化剤、縮合剤を必要ならば塩基の存在下反応させることによって製造することができる。

【0387】

ハロゲン化剤としては、チオニルクロリド、チオニルブロミド、オキサリルクロリド等を用いることができる。

【0388】

アシル化剤としては、アセチルクロリド、クロロ炭酸メチル、クロロ炭酸エチル、トリフルオロ酢酸無水物、ベンゾイルクロリド等を用いることができる。

【0389】

縮合剤としては、ヨウ化-2-クロロ-1-メチルピリジニウム、N, N-カルボニルジイミダゾール等を用いることができる。

【0390】

本工程で使用できる塩基としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N, N-ジメチルアニリン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の有機アミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩類；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩類；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の金属酢酸塩類に代表される金属カルボン酸塩類；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムターシャリーブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムターシャリーブトキシド等の金属アルコキシド；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物等があげられる。塩基の使用量は、式〔2〕の化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から適宜選択すればよく、好ましくは1.0～1.2モルである。

【0391】

本工程で使用できる溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであればよく、例えばアセトニトリル等のニトリル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム等のエーテル類；ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリノン等のイミダゾリノン類；ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物類等を使用することができ、更にこれらの混合溶媒も使用することができる。

【0392】

反応温度は-20℃から使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すればよく、好ましくは0℃～120℃の範囲で行なうのがよい。又、四級アンモニウム塩等の相間移動触媒を用いて、二層系で反応させることもできる。反応時間は反応温度、反応基質、反応量等により異なるが、通常10分～48時間である。

【0393】

本発明の除草剤は、上記のようなピリドン誘導体又はその農業上許容される塩を活性成分として含有することを特徴とする。

【0394】

本発明除草剤には、必要に応じ農薬製剤に通常用いられる添加成分を含有することができる。

【0395】

この添加成分としては、固体担体又は液体担体等の担体、界面活性剤、結合剤や粘着付与剤、増粘剤、着色剤、拡張剤、展着剤、凍結防止剤、固結防止剤、崩壊剤、分解防止剤等があげられ、その他必要に応じ、防腐剤や、植物片等を添加成分に用いてもよい。

【0396】

これらの添加成分は1種用いてもよいし、又、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0397】

上記添加成分について説明する。

【0398】

固体担体としては、例えば石英、クレー、カオリナイト、ピロフィライト、セリサイト、タルク、ベントナイト、酸性白土、アタパルジャイト、ゼオライト、珪藻土等の天然鉱物質類、炭酸カルシウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、塩化カリウム等の無機塩類、合成ケイ酸、合成ケイ酸塩、デンプン、セルロース、植物粉末等の有機固体担体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン等のプラスチック担体等があげられる。これらは単独で用いてもよいし、又、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0399】

液体担体としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の一価アルコール類や、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類に大別されるアルコール類、プロピレン系グリコールエーテル等の多価アルコール誘導体類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、エチルエーテル、ジオキサン、セロソルブ、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ノルマルパラフィン、ナフテン、イソパラフィン、ケロシン、鉱油等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、アルキルナフタレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、酢酸エチル、ジイソプロピルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、アジピン酸ジメチル等のエステル類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-アルキルピロリジノン等のアミド類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物類、大豆油、ナタネ油、綿実油、ヒマシ油等の植物油、水等をあげることができる。これらは単独で用いてもよいし、又、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0400】

界面活性剤は特に制限されないが、好ましくは水中でゲル化するか、あるいは膨潤性を示すものであり、例えばソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン樹脂酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、アルキルポリオキシエチレンポリプロピレンブロックポリマーエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレン脂肪酸ビスフェニルエーテル、ポリアルキレンベンジルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンスチリルフェニルエーテル、アセチレンジオール、ポリオキシアルキレン付加アセチレンジオール、ポリオキシエチレンエーテル型シリコン、エステル型シリコン、フッ素系界面活性剤、ポリオキシエチレンひまし油、ポリオキシエチレン硬化ひまし油等の非イオン性界面活性剤、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物の塩、アルキルナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物の塩、脂肪酸塩、ポリカルボン酸塩、N-メチル-脂肪酸サルコシネート、樹脂酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩等のアニオン性界面活性剤、ラウリルアミン塩酸塩、ステアリルアミン塩酸塩、オレイルアミン塩酸塩、ステアリルアミン酢酸塩、ステアリルアミノプロピルアミン酢酸塩、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンザルコニウムクロライド等のアルキルアミン塩等のカチオン界面活性剤、アミノ酸型又はベタイン型等の両性界面活性剤等があげられる。

10

20

30

40

50

【0401】

これらの界面活性剤は1種用いてもよいし、又、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0402】

又、結合剤や粘着付与剤としては、例えばカルボキシメチルセルロースやその塩、デキストリン、水溶性デンプン、キサンタンガム、グアーガム、蔗糖、ポリビニルピロリドン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリアクリル酸ナトリウム、平均分子量6000～20000のポリエチレングリコール、平均分子量10万～500万のポリエチレンオキサイド、天然磷脂質（例えばセファリン酸、レシチン等）等があげられる。

10

【0403】

増粘剤としては、例えばキサンタンガム、グアーガム、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、アクリル系ポリマー、デンプン誘導体、多糖類のような水溶性高分子、高純度ベントナイト、ホワイต์カーボンのような無機微粉等があげられる。

【0404】

着色剤としては、例えば酸化鉄、酸化チタン、プルシアンブルーのような無機顔料、アリザリン染料、アゾ染料、金属フタロシアニン染料のような有機染料等があげられる。

【0405】

拡張剤としては、例えばシリコン系界面活性剤、セルロース粉末、デキストリン、加工デンプン、ポリアミノカルボン酸キレート化合物、架橋ポリビニルピロリドン、マレイン酸とスチレン類、メタアクリル酸共重合体、多価アルコールのポリマーとジカルボン酸無水物とのハーフエステル、ポリスチレンスルホン酸の水溶性塩等があげられる。

20

【0406】

展着剤としては、例えばジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどの種々の界面活性剤、パラフィン、テルペン、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸塩、ポリオキシエチレン、ワックス、ポリビニルアルキルエーテル、アルキルフェノールホルマリン縮合物、合成樹脂エマルジョン等があげられる。

【0407】

凍結防止剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類等があげられる。

30

【0408】

固結防止剤としては、例えばデンプン、アルギン酸、マンノース、ガラクトース等の多糖類、ポリビニルピロリドン、ホワイต์カーボン、エステルガム、石油樹脂等があげられる。

【0409】

崩壊剤としては、例えばトリポリリン酸ソーダ、ヘキサメタリン酸ソーダ、ステアリン酸金属塩、セルロース粉末、デキストリン、メタクリル酸エステルの共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリアミノカルボン酸キレート化合物、スルホン化スチレン・イソブチレン・無水マレイン酸共重合体、デンプン・ポリアクリロニトリルグラフト共重合体等があげられる。

40

【0410】

分解防止剤としては、例えばゼオライト、生石灰、酸化マグネシウムのような乾燥剤、フェノール系、アミン系、硫黄系、リン酸系等の酸化防止剤、サリチル酸系、ベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤等があげられる。

【0411】

防腐剤としては、例えばソルビン酸カリウム、1, 2-ベンズチアゾリン-3-オン等があげられる。

【0412】

50

植物片としては、例えばおがくず、やしがら、トウモロコシ穂軸、タバコ茎等があげられる。

【0413】

本発明の除草剤において、上記添加成分を含有させる場合、その含有割合については、質量基準で、担体では通常5～95%、好ましくは20～90%、界面活性剤では通常0.1%～30%、好ましくは0.5～10%、その他の添加剤は0.1～30%、好ましくは0.5～10%の範囲で選ばれる。

【0414】

本発明除草剤は、液剤、乳剤、水和剤、粉剤、油剤、顆粒水和剤、フロアブル剤、乳懸濁剤、粒剤、ジャンボ剤、サスポエマルション、豆つぶ（登録商標）剤等の任意の剤型に製剤化して使用される。

10

【0415】

この製剤化時に、他の除草剤、殺虫剤、殺菌剤植物成長調整剤等の農薬から少なくとも1種類、薬害軽減剤、肥料等との混合組成物とすることもできるし、併用して処理することもできる。

【0416】

使用に際しては適当な濃度に希釈して散布するか又は直接施用する。

【0417】

混合又は併用してもよい公知の除草剤化合物、植物成長調整剤を例示する。

2, 3, 6-TBA (2,3,6-TBA)、2, 4-D (2,4-D)、2, 4-DB (2,4-DB)、DNOC (DNOC)、EPTC (EPTC)、HC-252 (HC-252)、MCPA (MCPA)、MCPA・チオエチル (MCPA-thioethyl)、MCPB (MCPB)、S-メトラクロール (S-metolachlor)、TCA (TCA)、アイオキシニル (ioxynil)、アクロニフェン (aclonifen)、アザフェニジン (azafenidin)、アシフルオルフェン (acifluorfen)、アジムスルフロン (azimsulfuron)、アシュラム (asulam)、アセトクロール (acetochlor)、アトラジン (atrazine)、アニロホス (anilofos)、アミカルバゾン (amicarbazone)、アミドスルフロン (amidosulfuron)、アミトロール (amitrole)、アミノピラリド (aminopyralid)、アミプロホス・メチル (amiprofos-methyl)、アメトリン (ametryn)、アラクロール (alachlor)、アロキシジム (alloxydim)、アンシミドール (ancymidol)、イオドスルフロン (iodosulfuron-methyl-sodium)、イソウロン (isouron)、イソキサクロルトール (isoxachlortole)、イソキサフルトール (isoxaflutole)、イソキサベン (isoxaben)、イソプロツロン (isoproturon)、イマザキン (imazaquin)、イマザピル (imazapyr)、イマザメタベンズメチル (imazamethabenz-methyl)、イマザメメタピル (イマザピク) (imazapic)、イマザモックス (imazamox)、イマゼタピル (imazethapyr)、イマゾスルフロン (imazosulfuron)、インダノファン (indanofan)、エスプロカルブ (esprocarb)、エタメトスルフロン・メチル (ethametsulfuron-methyl)、エタルフルラリン (ethalfluralin)、エチジムロン (ethidimuron)、エトキシスルフロン (ethoxysulfuron)、エトフメセート (ethofumesate)、エトベンザニド (etobenzanid)、オキサジアゾン (oxadiazon)、オキサジアルギル (oxadiargyi)、オキサジクロメフォン (oxaziclomefone)、オキサスルフロン (oxasulfuron)、オキシフルオルフェン (oxyfluorfen)、オリザリン (oryzalin)、オルベンカルブ (orbencarb)、カフェンストロール (cafenstrole)、カルフェントラゾン・エチル (carfentrazone-ethyl)、カルブチレート (karbutilate)、カルベタミド (carbetamide)、キザロホップ・P (quizalofop-P)、キザロホップ・P・エチル (quizalofop-P-ethyl)、キザロホップ・P・テフルル (quizalofop-P-tefuryl)、キザロホップ・エチル (quizalofop-ethyl)、キンクロラック (quinclorac)、キンメラック (quinmerac)、クミルロン (cumyluron)、グリホサート (glyphosate)、グリホサート・トリメシウム塩 (スルホセート) ("sulfosate", (glyphosate-trimesium))、グルホシネート (glufosinate-ammonium)、グルホシネートナトリウム塩 (glufosinate-sodium)、クレトジム (clethodim)、クロジナホップ (clodinafop-propargyl)、クロピラリド (clopyralid)、クロマゾン (clomazone)、クロメトキシフェン (chlomethoxyfen)、クロメプロップ (clomeprop)、クロランスラム・メチル (cloransulam-methyi)、クロランベン (chloramben)、クロリダゾン (chloridazon)、クロリムロン・エ

20

30

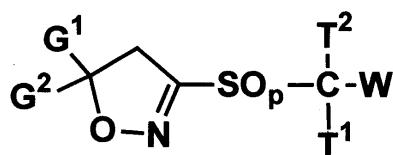
40

50

チル(chlorimuron-ethyl)、クロルスルフロン(chlorsulfuron)、クロルタル・ジメチル(chlorthal-dimethyl)、クロルチアミド(chlorthiamid)、クロルプロファム(chlorpropham)、クロルメコート(chlormequat chloride)、クロロクスロン(chloroxuron)、クロロトルロン(chlorotoluron)、クロロブロムロン(chlorobromuron)、シアナジン(cyanazine)、ジウロン(diuron)、ジカンバ(dicamba)、シクロエート(cycloate)、シクロキシジム(cycloxydim)、ジクロスラム(diclosulam)、シクロスルファムロン(cyclosulfamuron)、ジクロベニル(dichlobenil)、ジクロホップ・メチル(diclofop-methyl)、ジクロルプロップ(dichlorprop)、ジクロルプロップ-P(dichlorprop-P)、ジクワット(diquat dibromide)、ジチオピル(dithiopyr)、シデュロン(siduron)、ジニトラミン(dinitramine)、シニドン・エチル(cinidon-ethyl)、シノスルフロン(cinosulfuron)、ジノセブ(dinoseb)、ジノテルブ(dinoterb)、シハロホップ・ブチル(cyhalofop-butyl)、ジフェナミド(diphenamid)、ジフェンゾコート(difenzoquat)、ジフルフェニカン(diflufenican)、ジフルフェンゾピル(diflufenzopyr)、ジフルメトリム(diflumetorim)、シマジン(simazine)、ジメタクロール(dimethachlor)、ジメタメトリン(dimethametryn)、ジメテナミド(dimethenamid)、シメトリン(simetryn)、ジメピペレート(dimepiperate)、ジメフロム(dimefuron)、シンメチリン(cinmethylin)、スルコトリオン(sulcotrione)、スルフェントラゾン(sulfentrazone)、スルホスルフロン(sulfosulfuron)、スルホメツロン・メチル(sulfometuron-methyl)、セトキシジム(sethoxydim)、ターバシル(terbacil)、ダイムロン(daimuron)、ダラポン(dalapon)、チアゾピル(thiazopyr)、チオカルバジル(tiocarbazil)、チオベンカルブ(thiobencarb)、チジアジミン(thidiazimin)、チジアズロン(thidiazuron)、チフェンスルフロム・メチル(thifensulfuron-methyl)、デスメディファム(desmedipham)、デスメトリン(desmetryne)、テニルクロール(thenylchlor)、テブタム(tebutam)、テブチウロン(tebuthiuron)、テブラロキシジム(tepraloxym)、テフリルトリオン(tefuryltrion)、テルブチラジン(terbuthylazine)、テルブトリン(terbutryn)、テルブメトン(terbumeton)、テンボトリオン(tembotrione)、トプラメゾン(topramezone)、トラルコキシジム(tralkoxydim)、トリアジフラム(triaziflam)、トリアスルフロン(triasulfuron)、トリアレート(triallate)、トリエタジン(trietazine)、トリクロピル(triclopyr)、トリスルフロム・メチル(triflusaluron-methyl)、トリトスルフロン(tritosulfuron)、トリフルラリン(trifluralin)、トリフロキシスルフロム・ナトリウム塩(trifloxysulfuron-sodium)、トリベニウロン・メチル(tribenuron-methyl)、ナプタラム(naptalam)、ナプロアニリド(naproanilide)、ナプロパミド(napropamide)、ニコスルフロン(nicosulfuron)、ネブロン(neburon)、ノルフルラゾン(norflurazon)、バーナレート(vernolate)、パラコート(paraquat dichloride)、ハロキシホップ(haloxyfop)、ハロキシホップ・P(haloxyfop-P)、ハロキシホップ・P・メチル(haloxyfop-P-methyl)、ハロスルフロム・メチル(halosulfuron-methyl)、ピノキサデン(pinoxaden)、ピクロラム(picloram)、ピコリナフェン(picolinafen)、ビスピリバック・ナトリウム塩(bispyribac-sodium)、ビフェノックス(bifenox)、ビペロホス(piperophos)、ピラクロニル(pyraclonil)、ピラスルホトール(pyrasulfotole)、ピラゾキシフェン(pyrazoxyfen)、ピラゾスルフロム・エチル(pyrazosulfuron-ethyl)、ピラゾリネート(pyrazolynate)、ピラナホス(bilanafos)、ピラフルフェン・エチル(pyraflufen-ethyl)、ピリダフォル(pyridafol)、ピリチオバック・ナトリウム塩(pyriothiobac-sodium)、ピリデート(pyridate)、ピリフタリド(pyriftalid)、ピリブチカルブ(pyributicarb)、ピリベンゾキシム(pyribenzoxim)、ピリミスルファン(pyrimisulfan)、ピリミスルフロム・メチル(primisulfuron-methyl)、ピリミノバックメチル(pyriminobac-methyl)、ピロキシスラム(pyroxysulam)、フェニウロン(fenuron)、フェノキサプロップ・P・エチル(fenoxaprop-P-ethyl)、フェノキサプロップ・エチル(fenoxaprop-ethyl)、フェンクロリム(fencloirim)、フェントラザミド(fentrazamide)、フェンメディファム(phenmedipham)、フォラムスルフロン(foramsulfuron)、ブタクロール(butachlor)、ブタフェナシル(butafenacil)、ブタミホス(butamifos)、ブチレート(butylate)、ブトラリン(butralin)、ブトロキシジム(butroxydim)、フラザスルフロム(flazasulfuron)、フラムプロップ・M(flamprop-M)、フルアジホップ(fluzifop-butyl)、フルアジホップ・P(fluzifop-P-

butyl)、フルアゾレート(flauazolate)、フルオメツロン(fluometuron)、フルオメツロン(fluometuron)、フルオログリコフェン(fluoroglycofen-ethyl)、フルカルバゾン・ナトリウム塩(flucarbazon-sodium)、フルセトスルフロソ(flucetosulfuron)、フルチアセツ・メチル(fluthiacet-methyl)、フルピルスルフロソ(flupyr-sulfuron-methyl-sodium)、フルフェナセツ(flufenacet)、フルフェンピル・エチル(flufenpyr-ethyl)、フルプロパネーテ(flupropanate)、フルポキサム(flupoxame)、フルミオキサジン(flumioxazin)、フルミクロラック・ペンチル(flumiclorac-pentyl)、フルメツラム(flumetsulam)、フルリドン(fluridone)、フルルタモン(flurtamone)、フルルプリミドール(flurprimidol)、フルロキシピル(fluroxypyr)、フルロクロリドン(flurochloridone)、プレチラクロール(pretilachlor)、プロジアミン(prodiamine)、プロスルフロソ(prosulfuron)、プロスルホカルブ(prosulfocarb)、プロパキサホップ(propaquizafop)、プロパクロール(propachlor)、プロバジン(propazine)、プロパニル(propanil)、プロピザミド(propyzamide)、プロピソクロール(propisochlor)、プロファミ(propham)、プロフルアゾール(profluazol)、プロポキシカルバゾン(propoxycarbazon)、プロポキシカルバゾン・ナトリウム塩(propoxycarbazon-sodium)、プロホキシジム(profoxydim)、ブロマシル(bromacil)、プロメトリン(prometryn)、プロメトン(prometon)、プロモキシニル(bromoxynil)、プロモフェノキシム(bromofenoxim)、プロモブチド(bromobutide)、フロラスラム(florasulam)、ヘキサジノン(hexazinone)、ペトキサミド(pethoxamid)、ベナゾリン(benazolin)、ペノキススラム(penoxsulam)、ベフルブタミド(beflubutamid)、ペブレート(pebulate)、ベンカルバゾン(bencarbazon)、ペンジメタリン(pendimethalin)、ベンズフェンジゾン(benzfendizone)、ベンスリド(bensulide)、ベンスルフロソ・メチル(bensulfuron-methyl)、ベンゾビシクロン(benzobicyclon)、ベンゾフェナップ(benzofenap)、ベントゾン(bentazone)、ベントノクロール(pentanochlor)、ペントキサゾン(pentoxazone)、ベンフルラリン(benfluralin)、ベンフレセーテ(benfuresate)、ホサミン(fosamine)、ホメサフェン(fomesafen)、ホルクロルフエニユロン(forchlorfenuron)、マレイン酸ヒドラジド(maleic hydrazide)、メコプロップ(mecoprop)、メコプロップーP・カリウム塩(mecoprop-P)、メソスルフロソ・メチル(mesosulfuron-methyl)、メソトリオン(mesotrione)、メタザクロール(metazachlor)、メタベンズチアズロン(methabenzthiazuron)、メタミトロン(metamiton)、メタミホップ(metamifop)、メチルダイムロン(methyl-dimuron)、メトキシロン(metoxuron)、メトスラム(metosulam)、メトスルフロソ・メチル(metsulfuron-methyl)、メトブロムロン(metobromuron)、メトベンズロン(metobenzuron)、メトラクロール(metolachlor)、メトリブジン(metribuzin)、メピコート・クロリド(mepiquat chloride)、メフェナセツ(mefenacet)、モノリニユロン(monolinuron)、モリネーテ(molinate)、ラクトフェン(lactofen)、リニユロン(linuron)、リムスルフロソ(rimsulfuron)、レナシル(lenacil)、プロヘキサジオン・カルシウム塩(prohexadione-calcium)、トリネキサパックエチル(trinexapac-ethyl)、K I H-485、式[40]

【化31】



[40]

[式中、pは0～2の整数を表し、T¹及びT²は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、低級アルコキシカルボニル基又はC₁～C₆アルキル基を示し、G¹及びG²は互いに独立して、水素原子、C₁～C₆アルキル基又はC₁～C₆ハロアルキル基を示し、Wは(1～5個の同一又は若しくは相異なるVで置換された)フェニル基を表し、Vは水素原子、{同一又は若しくは相異なる1～3個のハロゲン原子、C₁～C₆アルコキシ基、水酸基、C₁～C₆アルキルチオ基、C₁～C₆アルキルスルフィニル基、C₁～C₆アルキルスルホニル基、C₁～C₆アルキルアミノ基、C₁～C₆ジアルキルアミノ基

、シアノ基又は（置換されていてもよい。）フェノキシで置換されていてもよい} $C_1 \sim C_6$ アルキル基、（同一若しくは相異なる 1～3 個のハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニル基又は $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基で置換されていてもよい。） $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキルオキシ基或いはハロゲン原子を表す。］で示されるイソオキサゾリン誘導体

【0418】

混合又は併用してもよい公知の殺菌剤化合物を例示する。

ベノミル(benomyl)、カルベンダジム(carbendazim)、フベリイダゾール(fuberidazole)、
 10 チアベンダゾール(thiabendazole)、チオファネート(thiophanate)、チオファネート・
 メチル(thiophanate-methyl)、クロゾリネート(chlozolate)、イプロジオン(iprodione)、
 プロシミドン(procymidone)、ビンクロゾリン(vinclozolin)、アザコナゾール(azaconazole)、
 ビテルタノール(bitertanol)、ブロムコナゾール(bromuconazole)、シプロコナゾール(cyproconazole)、
 ジフェノコナゾール(difenoconazole)、ジニコナゾール(diniconazole)、エポキシコナゾール(epoxiconazole)、
 フェナリモル(fenarimol)、フェンブコナゾール(fenbuconazole)、フルキンコナゾール(fluquinconazole)、
 フルシラゾール(flusilazole)、フルトリアホル(flutriafol)、ヘキサコナゾール(hexaconazole)、イマザリル(imazalil)、
 イミベンコナゾール(imibenconazole)、イプコナゾール(ipconazole)、メトコナゾール(metconazole)、
 ミクロブタニル(myclobutanil)、ヌアリモール(nuarimol)、オキシポコナゾール フマル酸塩(oxpoconazole fumarate)、
 20 パクロブトラゾール(paclobutrazol)、ペフラゾエート(pefurazoate)、ペンコナゾール(penconazole)、プロクロラツ(prochloraz)、
 プロピコナゾール(propiconazole)、プロチオコナゾール(prothioconazole)、ピリフェノックス(pyrifenox)、シメコナゾール(simeconazole)、テブコナゾール(tebuconazole)、
 テトラコナゾール(tetraconazole)、トリアジメホン(triadimefon)、トリアジメノール(triadimenol)、トリフルミゾール(triflumizole)、トリホリン(triforine)、
 トリチコナゾール(triticonazole)、ベナラキシル(benalaxyl)、フララキシル(furalaxyl)、メフェノキサム(mefenoxam)、メタラキシル(metalaxyl)、メタラキシール-M(metalaxyl-M)、
 オフラセ(ofurace)、オキサジキシル(oxadixyl)、アルジモルフ(alldimorph)、ドデモルフ(dodemorph)、フェンプロピジン(fenpropidin)、フェンプロピモルフ(fenpropimorph)、
 30 ピペラリン(piperalin)、スピロキサミン(spiroxamine)、トリデモルフ(tridimorph)、エジフェンホス(edifenphos)、イプロベンホス(iprobenfos)、イソプロチオラン(isoprothiolane)、
 ピラゾホス(pyrazophos)、ベノダニル(benodanil)、ボスカリド(boscalid)、カルボキシ(carboxin)、フェンフラム(fenfuram)、フルトラニル(flutolanil)、
 フラメトピル(furametpyr)、メプロニル(mepropril)、オキシカルボキシ(oxycarboxin)、ペンチオピラド(penthiopyrad)、チフルザミド(thifluzamide)、ブピリメート(bupirimate)、
 ジメチリモール(dimethirimol)、エチリモール(ethirimol)、シプロジニル(cyprodinil)、メパニピリム(mepanipyrim)、ピリメタニル(pirimethanil)、ジエトフェンカルブ(diethofencarb)、
 アゾキシストロビン(azoxystrobin)、ジモキシストロビン(dimoxystrobin)、エネストロビン(enestrobin)、ファミキサドン(famoxadone)、フェナミドン(fenamidone)、
 フルオキサストロビン(fluxastrobin)、クレソキム-メチル(kresoxim-methyl)、メトミノストロビン(metominostrobin)、オリサストロビン(orysastrobin)、ピコキシストロビン(picoxystrobin)、
 40 ピラクロストロビン(pyraclostrobin)、トリフロキシストロビン(trifloxystrobin)、フェンピクロニル(fenpiclonil)、フルジオキシニル(fludioxonil)、キノキシフェン(quinoxifen)、ジフェニール(biphenyl)、クロロネブ(chloroneb)、ジクロラン(dicloran)、エトリジアゾール(etridiazole)、キントゼン(quintozene)、
 テクナゼン(tecnazene)、トルクロホス・メチル(tolclofos-methyl)、フサライド(fthalide)、ピロキロン(pyroquilon)、トリシクラゾール(tricyclazole)、カルプロパミド(carpropamid)、
 ジクロシメット(diclocymet)、フェニキサニル(fenoxanil)、フェンヘキサミド(fenhexamid)、ピリブチカルブ(pyributicarb)、ポリオキシ(polyoxin)、ペンシクロン(pencycuron)、
 シアゾファミド(cyazofamid)、ゾキサミド(zoxamide)、ブラストサイ 50

ジン S (blasticidin-S)、カスガマイシン(kasugamycin)、ストレプトマイシン(streptomycin)、バリダマイシン(validamycin)、シモキサニル(cymoxanil)、ヨードカルブ(iodocarb)、プロパモカルブ(propamocarb)、プロチオカルブ(prothiocarb)、ビナパクリル(binapacryl)、ジノカップ(dinocap)、フェリムゾン(ferimzone)、フルアジナム(flauzinam)、T P T A (fentin acetate)、T P T C (fentin chloride)、T P T H (fentin hydroxide)、オキシリニック酸(oxolinic acid)、ヒメキサゾール(hymexazol)、オクチリノン(octhilinone)、ホセチル(fosetyl)、リン酸及びその塩(phosphonic acid)、テクロフタラム(tecloftalam)、トリアゾキシド(triazoxide)、フルスルフアミド(flusulfamide)、ジクロメジン(diclomezine)、シルチファム(silthiofam)、ジフルメトリム(diflumetorim)、ベンチアバリカルブ・イソプロピル(benthiavalicarb-isopropyl)、ジメトモルフ(dimethomorph)、フルモルフ(flumorph)、イプロバリカルブ(iprovalicarb)、マンジプロパミド(mandipropamid)、オキシテトラサイクリン(oxytetracycline)、メタスルホカルブ(methasulfo carb)、キノメチオネート(chinomethionat)、フルオルイミド(fluoroimide)、ミルネブ(milneb)、水酸化第二銅(copper hydroxide)、オクタン酸銅(copper octanoate)、塩基性塩化銅(copper oxychloride)、硫酸銅(copper sulfate)、酸化第一銅(cuprous oxide)、マンカップー(mancopper)、オキシキノリン銅(oxine-copper)、イオウ(sulfur)、ファーバム(ferbam)、マンコゼブ(mancozeb)、マンネブ(maneb)、メチラム(metiram)、プロピネブ(propineb)、チラム(thiram)、ジネブ(zineb)、ジラム(ziram)、カプタホール(captafol)、キャプタン(captan)、フォルペット(folpet)、クロロタロニル(chlorothalonil)、ジクロフルアニド(dichlofluanid)、トリルフルアニド(tolyfluanid)、アニラジン(anilazine)、ドジン(dodine)、グアザチン(guazatine)、イミノクタジン(iminoctadine)、ジチアノン(dithianon)、アシベンゾラル・S・メチル(acibenzolar-S-methyl)、プロベナゾール(probenazole)、チアジニル(tiadinil)、エタボキサム(ethaboxam)、シフルフェナミド(cyflufenamid)、プロキナジド(proquinazid)、メトラフェノン(metrafenone)、フルオピコリド(fluopicolide)、ダゾメット(dazomet)、ジフェンゾコート(difenzoquat)、アミスルブロム(amisubrom)、ボルドー液(Bordeaux mixture)、トルニファニド(F-991)、ナーバム(nabam)、フェナジンオキシド(phenazine oxide)、ポリカーバメート(polycarbamate)、ピリベンカルブ(pyribencarb)

【0419】

混合又は併用してもよい公知の殺虫剤、殺線虫剤化合物を例示する。

デメトン・S・メチル(demeton-S-methyl)、バイオアレスリン(bioallethrin)、バイオアレスリン(bioallethrin S-cyclopentenylisomer)、ファミフル(famphur)、D D T (DDT)、D N O C (DNOC)、E P N (EPN)、X M C (XMC)、アクリナトリン(acrinathrin)、アザディラクチン(azadirachtin)、アザメチホス(azamethiphos)、アジンホス・エチル(azinphos-ethyl)、アジンホス・メチル(azinphos-methyl)、アセキノシル(acequinocyl)、アセタミプリド(acetamiprid)、アセトプロール(acetoprol)、アセフェート(acephate)、アゾシクロチン(azocyclotin)、アバメクチン(abamectin)、アミトラズ(amitraz)、アラニカルブ(alanycarb)、アルジカルブ(aldicarb)、アルファシペルメトリン(alpha-cypermethrin)、アレスリン(allethrin[(1R)-isomers])、アレスリン(d-cis-trans Allethrin)、アレスリン(d-trans Allethrin)、イソカルボホス(isocarbophos)、イソキサチオン(isoxathion)、イソフェンホス(isofenphos)、イソプロカルブ(isoprocarb)、イミシアホス(imicyafos)、イミダクロプリド(imidacloprid)、イミプロトリン(imiprothrin)、インドキサカルブ(indoxacarb)、エスフェンバレレート(esfenvalerate)、エチオフエンカルブ(ethiofen carb)、エチオプロール(ethiprole)、エチオン(ethion)、エチプロール(ethiprole)、エトキサゾール(etoxazole)、エトフェンプロックス(etofenprox)、エトプロホス(ethoprophos)、エマメクチン(emamectin)、エンドスルファン(endosulfan)、エンペントリン(Empenethrin)、エンペントリン(empenthrin[(EZ)-(1R)-isomers])、オキサミル(oxamyl)、オキシジメトン・メチル(oxydemeton-methyl)、オメトエート(omethoate)、カズサホス(cadusafos)、カルタップ(cartap)、カルバリル(carbaryl)、カルボスルファン(carbosulfan)、カルボフラン(carbofuran)、ガンマ・シハロトリン(gamma-cyhalothrin)、ガンマ B H C (

リンデン)(gamma-BCH(Lindane))、キシリルカルブ(xylylcarb)、キナルホス(quinalphos)、
 キノブレン(kinoprene)、キノメチオネート(quinomethionate)、キノメチネート(chino
 methionat)、クマホス(coumaphos)、クロチアニジン(clothianidin)、クロフェンテジン(
 clofentezine)、クロマフェノイド(chromafenozide)、クロルエトキシホス(chlorethoxyf
 os)、クロルデン(chlordane)、クロルピリホス(chlorpyrifos)、クロルピリホス・メチル
 (chlorpyrifos-methyl)、クロルフェナピル(chlorfenapyr)、クロルフェンビンホス(chlo
 rfenvinphos)、クロルフルアズウロン(chlorfluazuron)、クロルメホス(chlormephos)、
 サノピラフェン(cyenopyrafen)、シアノホス(cyanophos)、ジアフェンチウロン(diafenth
 iuron)、ジエトフェンカルブ(diethofencarb)、ジエノクロル(dienochlor)、ジクロトホ
 ス(dicrotophos)、ジクロフェンチオン(dichlofenthion)、シクロプロトリン(cycloproth
 rin)、ジクロルボス(dichlorvos)、ジコホル(ケルセン)(dicofol)、ジスルホトン(disulf
 oton)、ジノテフラン(dinotefuran)、シハロトリン(cyhalothrin)、シフェノトリン(cyph
 enothrin[(1R)-trans-isomers])、シフルトリン(cyfluthrin)、ジフルベンズウロン(difl
 ubenzuron)、シフルメトフェン(cyflumetofen)、シヘキサチン(cyhexatin)、シベルメト
 リン(cypermethrin)、ジメチルビンホス(dimethylvinphos)、ジメトエート(dimethoate)
 、酒石酸アンチモニルカリウム(tartaremetic)、シラフルオフエン(silafluofen)、シロ
 マジン(cyromazine)、スピノサド(spinosad)、スピロジクロフェン(spirodiclofen)、ス
 ピロテトラマト(spirotetramat)、スピロメシフェン(spiromesifen)、スルホテップ(sulf
 otep)、ゼタ・シベルメトリン(zeta-cypermethrin)、ダイアジノン(diazinon)、タウフル
 バリネート(taufluvalinate)、チアクロプリド(thiacloprid)、チアメトキサム(thiameth
 oxam)、チオジカルブ(thiodicarb)、チオシクラム(thiocyclam)、チオスルタップ(thiosu
 ltap-sodium)、チオファノックス(thiofanox)、チオメトン(thiometon)、テトラクロルビ
 ンホス(tetrachlorvinphos)、テトラジホン(tetradifon)、テトラメスリン(tetramethrin
)、テトラメスリン(tetramethrin[(1R)-isomers])、デパレトリン(depallethrin)、テブ
 ピリムホス(tebupirimfos)、テブフェノジド(tebufenozide)、テブフェンピラド(tebufen
 pyrad)、テフルトリン(tefluthrin)、テフルベンズウロン(teflubenzuron)、テメホス(te
 mephos)、デルタメトリン(deltamethrin)、テルブホス(terbufos)、トラロメトリン(tral
 omethrin)、トランスフルトリン(transfluthrin)、トリアザメート(triazamate)、トリア
 ズホス(triazophos)、トリクロルホン(trichlorfon)、トリブホス(tribufos)、トリフル
 ムロン(triflumuron)、トリメタカルブ(trimethacarb)、トルフェンピラド(tolfenpyrad)
 、ナレド(naled)、ニコチン(nicotine)、ニテンピラム(nitenpyram)、ネマデクチン(ne
 mactectin)、ノバルロン(novaluron)、ノビフルムロン(noviflumuron)、ハイドロブレン(h
 ydroprene)、バミドチオン(vamidothion)、パラチオン(parathion)、パラチオン・メチル
 (parathion-methyl)、ハルフェンプロックス(halfenprox)、ハロフェノジド(halofenozid
 e)、ビオレスメトリン(bioresmethrin)、ビストリフルロン(bistrifluron)、ピダフェン
 チオン(pyridaphenthion)、ヒドラメチルノン(hydramethylnon)、ビフェナゼート(bifena
 zate)、ビフェントリン(bifenthrin)、ピペルニルブトキシド(piperonyl butoxide)、ピ
 メトロジン(pymetrozine)、ピラクロホス(pyraclofos)、ピリダフェンチオン(pyridafent
 hion)、ピリダベン(pyridaben)、ピリダリル(pyridalyl)、ピリプロキシフェン(pyriprox
 yfen)、ピリミカルブ(pirimicarb)、ピリミジフェン(pyrimidifen)、ピリミホス・メチル
 (pirimiphos-methyl)、ピレスリン(Pyrethrins(pyrethrum))、フィプロニル(fipronil)、
 フェナザキン(fenazaquin)、フェナミホス(fenamiphos)、フェニソプロモレート(fenisob
 romolate)、フェニトロチオン(fenitrothion)、フェノキシカルブ(fenoxycarb)、フェノ
 トリン(phenothrin[(1R)-trans-isomer])、フェノブカルブ(fenobucarb)、フェンチオン(
 fenthion)、フェントエート(phenthoate)、フェントリファニル(fentrifanil)、フェンバ
 レレート(fenvalerate)、フェンピロキシメート(fenpyroximate)、フェンブタンチン・オ
 キシド(fenbutatin oxide)、フェンプロパトリン(fenpropathrin)、ブトカルボキシム(bu
 tocarboxim)、ブトキシカルボキシム(butoxycarboxim)、ブプロフェジン(buprofrzin)、
 フラチオカルブ(furathiocarb)、プラレトリン(prallethrin)、フルアクリピリム(fluacr
 ypyrim)、フルシクロクスウロン(flucycloxuron)、フルシトリネート(flucythrinate)、

フルスルファミド(flusulfamide)、フルバリネート(fluvalinate)、フルピラゾホス(fluprazofos)、フルフェネリム(flufenerim)、フルフェノクスウロン(flufenoxuron)、フルベンジアミド(Flubendiamide)、フルメトリン(flumethrin)、フルリムフェン(flurimfen)、プロチオホス(prothiofos)、フロニカミド(flonicamid)、プロパホス(propaphos)、プロパルギット(propargite)、プロフェノフォス(profenofos)、プロペタムホス(propetamp hos)、プロポキスル(propoxur)、プロモプロピレート(bromopropylate)、ベータ・シフルトリン(beta-cyfluthrin)、ベーターシペルメトリン(beta-cypermethrin)、ヘキサチアゾクス(hexythiazox)、ヘキサフルムロン(hexaflumuron)、ヘプテノホス(heptenophos)、ペルメトリン(permethrin)、ベンスルタップ(bensultap)、ベンゾキシメート(benzoximate)、ベンダイオカルブ(bendiocarb)、ベンフラカルブ(benfuracarb)、ホウ砂(borax)、ホキシム(phoxim)、ホサロン(phosalone)、ホスチアゼート(fosthiazate)、ホスファミドン(phosphamidon)、ホスメット(phosmet)、ホルメタネート(formetanate)、ホレート(phorate)、マラチオン(malathion)、ミルベメクチン(milbemectin)、メカルバム(mecarbam)、メスルフェンホス(mesulfenfos)、メソミル(methomyl)、メタフルミゾン(metaflumizon)、メタミドホス(methamidophos)、メタム・アンモニウム(metham-ammonium)、メタム・ナトリウム(metham-sodium)、メチオカルブ(methiocarb)、メチダチオン(methidathion)、メトキシクロル(methoxychlor)、メトキシフェノジド(methoxyfenozide)、メトトリン(methothrin)、メトプレン(methoprene)、メトルカルブ(metolcarb)、メビンホス(mevinphos)、モノクロトホス(monocrotophos)、ラムダ・シハロトリン(lambda-cyhalothrin)、リナキシピル(rynaxypyr)、りん化アルミニウム(aluminium phosphide)、りん化水素(phosphine)、ルフエヌロン(lufenuron)、レスメトリン(resmethrin)、レピメクチン(lepmectin)、ロテノン(rotenone)、(*Bacillus sphaericus*)、(*Bacillus thuringiensis* subsp. *Aizawai*)、(*Bacillus thuringiensis* subsp. *Israelensis*)、(*Bacillus thuringiensis* subsp. *Kurstaki*)、(*Bacillus thuringiensis* subsp. *tenebrionis*)、C L 9 0 0 1 6 7、N N I - 0 1 0 1、R U 1 5 5 2 5、X D E - 1 7 5、Z X I 8 9 0 1

【0420】

混合又は併用してもよい公知の殺菌剤化合物を例示する。

ベノキサコル(benoxacor)、フリラゾール(furilazole)、ジクロルミド(dichlormid)、ジシクロノン(dicyclonone)、D K A - 2 4 (N¹, N²-ジアリル-N²-ジクロロアセチルグリシンアミド)、A D - 6 7 (4-ジクロロアセチル-1-オキサ-4-アザスピロ[4.5]デカン)、P P G - 1 2 9 2 (2, 2-ジクロロ-N-(1, 3-ジオキサ-2-イルメチル)-N-(2-プロペニル)アセトアミド)、R - 2 9 1 4 8 (3-ジクロロアセチル-2, 2, 5-トリメチル-1, 3-オキサゾリジン)、クロキントセッターメキシル(cloquintcet-mexyl)、ナフタル酸無水物(1,8-Naphthalic Anhydride)、メフェンピル-ジエチル(mefenpyr-diethyl)、メフェンピル(mefenpyr)、フェンクロラゾール-エチル(fenchlorazoleethyl)、フェンクロリム(fenclorim)、M G - 1 9 1 (2-ジクロロメチル-2-メチル-1, 3-ジオキサン)、シオメトリニル(cyometrinil)、フルラゾール(flurazole)、フルキソフェニム(fluxofenim)、イソキサジフェン-エチル(isoxadifen-ethyl)、メコプロップ(mecoprop)、M C P A、ダイムロン(daimuron)、2, 4-D、イソキサジフェン(isoxadifen)、M O N 4 6 6 0、オキサベトリニル(oxabetrinil)、シプロスルファミド(cyprosulfamide)

【0421】

本発明の除草剤における有効成分の配合割合については、必要に応じて適宜選ばれるが、粉剤又は粒剤等とする場合は0.01~10% (重量)、好ましくは0.05~5% (重量)の範囲から適宜選ぶのがよい。乳剤及び水和剤等とする場合は1~50% (重量)、好ましくは5~30% (重量)の範囲から適宜選ぶのがよい。又、フロアブル剤等とする場合は1~40% (重量)、好ましくは5~30% (重量)の範囲から適宜選ぶのがよい。

【0422】

本発明の除草剤の施用量は、使用される化合物の種類、対象雑草、発生傾向、環境条件

ならびに使用する剤型等によって変わるが、粉剤及び粒剤等のようにそのまま使用する場合は、有効成分として1ヘクタール当り1g～50kg、好ましくは10g～10kgの範囲から適宜選ぶのがよい。又、乳剤、水和剤及びフロアブル剤等とする場合のように液状で使用する場合は、0.1～50,000ppm、好ましくは10～10,000ppmの範囲から適宜選ぶのがよい。

【0423】

本発明の除草剤は、畑地、水田又は果樹園等において茎葉散布、土壌施用又は水面施用等により使用することができる。又、本発明の除草剤は、休耕田畑、畦畔、農道、水路、牧草造成地、墓地、公園、道路、運動場、建物の周辺の空き地、開墾地、線路端、森林等の一般雑草の駆除のために使用することもできる。

10

【0424】

本発明の除草剤は、畑地において問題となる種々の雑草、例えばオオイヌタデ、イヌタデ、ギシギシ等のタデ類、アオビユ、オオホナガアオゲイトウ、アオゲイトウ等のヒユ類、ワルナズビ、イヌホオズキ、シロザ、イチビ、アメリカキンゴジカ、アメリカツノクサネム、ブタクサ、ヒナゲシ、アサガオ、オナモミ、ハコベ、カミツレ、ヤエムグラ、スミレ、オオイヌノフグリ、フラサバソウ、ホトケノザ、カラスノエンドウ、ノボロギク、ナズナ等の広葉雑草をはじめ、ハマスゲ、キハマスゲ、ヒメクグ、カヤツリグサ、コゴメガヤツリ等の多年生及び1年生カヤツリグサ科雑草、ヒエ、メヒシバ、エノコログサ、スズメノカタビラ、スズメノテッポウ、ジョンソングラス、ノスズメノテッポウ、ネズミムギ、野生エンバク等のイネ科雑草の発芽前から生育期の広い範囲にわたって優れた除草効果を発揮する。又、水田に発生するタイヌビエ、イヌビエ、タマガヤツリ、アゼガヤ、コナギ、アメリカアゼナ、アゼナ、キカシグサ、アゼトウガラシ、キクモ、ヒメミソハギ、ミゾハコベ、ミズアオイ、チョウジタデ、タカサブロウ、アメリカセンダングサ、クサネム、イボクサ等の一年生雑草、及びウリカワ、オモダカ、ミズガヤツリ、クログワイ、ホタルイ、ヘラオモダカ、シズイ、コウキヤガラ、ヒルムシロ、アシカキ、キシウスズメノヒエ、エゾノサヤヌカグサ、マツバイ等の多年生雑草を防除することもできる。

20

【0425】

更に、本発明の除草剤は有用植物及び有用作物に対する安全性が高く、例えば、イネ、コムギ、オオムギ、エンバク、ライムギ、アワ、キビ、トウモロコシ及びグレインソルガム等の穀物類、ダイズ、ワタ、テンサイ、サトウキビ、タマネギ、ヒマワリ、ナタネ、ピーナッツ、アマ、タバコ、コーヒー、サツマイモ、ジャガイモ、トマト及びその他の野菜類又はシバ等に対して高い安全性を示す。

30

【0426】

ここで言う有用作物及び有用植物とは、遺伝子技術によって形質転換され、除草剤や害虫、病害などに対して耐性を示すトウモロコシ、ダイズ、ワタ、ナタネ、サトウキビ等のいわゆる遺伝子組み換え作物や育種、選抜によって除草剤や害虫、病害などに耐性を示す植物も含んでいる。

【0427】

以下、本発明化合物による式〔1〕の化合物の製造方法、製剤例並びに用途を下記の実施例で詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら制約されるものではない。尚、以下の説明において「%」は重量百分率を示し、「部」は重量部を示す。

40

【実施例】

【0428】

〔実施例1〕

2-〔1,2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)-ピリジン-3-カルボニル〕-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オンの製造(本発明化合物番号I-1)

【0429】

(1) 1,2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸(3-オキソ-1-シクロヘキセン-1-イル)エステルの製造

50

1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸(11.2 g、50.6 mmol)を塩化チオニル(70 mL)に溶解し、2時間還流させた。反応溶液を減圧下濃縮し、1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸クロリドを得た。得られた酸クロリドをアセトニトリル(80 mL)に溶解し、1, 3-シクロヘキサジオン(4.98 g、44.4 mmol)、トリエチルアミン(5.4 g、53.3 mmol)及びアセトニトリル(20 mL)からなる混合液へ氷冷下、滴下した。室温で1昼夜攪拌した後、水にあげ、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。無機物を濾別した後、溶媒を減圧下留去して得られた結晶をジイソプロピルエーテルで洗浄し、標題化合物を14.5 g得た。(収率90.5%)

10

【0430】

$^1\text{H-NMR}$ データ (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 2.07-2.15(2H,m)、2.43-2.48(2H,m)、2.66-2.70(2H,m)、3.69(3H,s)、6.01(1H,s)、6.75(1H,d, $J=7.5\text{Hz}$)、8.18(1H,d, $J=7.5\text{Hz}$)

【0431】

(2) 2-[1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボニル]-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オンの製造

前記(1)で得られた1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸(3-オキソ-1-シクロヘキセン-1-イル)エステル(13.5 g、45.1 mmol)にアセトンシアニドリン(0.36 g、4.5 mmol)、トリエチルアミン(5.20 g、51.4 mmol)及びアセトニトリル(20 mL)を加え、室温で1昼夜攪拌した。混合溶液を減圧下濃縮して、得られた残渣に飽和重曹水と酢酸エチルの混合液を加え抽出分離した。得られた水層に希塩酸を加えることによりpH 3~4としてから、クロロホルムで抽出した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、無機物を濾別した後、溶媒を減圧下留去した。得られた結晶をヘキサン-エーテルの混合溶液(ヘキサン/エーテル=3/1)で洗浄し、標題化合物を8.4 g得た(収率62%)。

20

【0432】

$^1\text{H-NMR}$ データ (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 2.02-2.11(2H,m)、2.46-2.50(2H,m)、2.71-2.76(2H,m)、3.61(3H,s)、6.72(1H,d, $J=7.4\text{Hz}$)、7.40(1H,d, $J=7.1\text{Hz}$)、16.36(1H,s)

30

【0433】

〔実施例2〕

4-[1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボニル]-5-ヒドロキシ-1-メチル-1H-ピラゾールの製造(本発明化合物番号IV-1)

【0434】

(1) 4-[1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボニル]-5-ヒドロキシ-1-メチル-1H-ピラゾールの製造

1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸(17.8 g、80.5 mmol)を塩化チオニル(70 mL)に溶解し、この混合溶液を2時間還流した。反応液を減圧下濃縮し、1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸クロリドを得た。得られた酸クロリドをアセトニトリル(80 mL)に溶解し、5-ヒドロキシ-1-メチル-1H-ピラゾール塩酸塩(10.8 g、80.3 mmol)、トリエチルアミン(20.4 g、201 mmol)及びアセトニトリル(20 mL)からなる混合液へ氷冷下で滴下した。この混合溶液を室温で1昼夜攪拌した後、アセトンシアニドリン(0.69 g、8.05 mmol)、トリエチルアミン(9.8 g、96.6 mmol)を加え、更に室温で1昼夜攪拌した。反応液を減圧下濃縮して得られた残渣に、飽和重曹水と酢酸エチルの混合液を加え、抽出分離した。得られた水層に希塩酸を加えることによりpH 3

40

50

～4としてから、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、無機物を濾別した。溶媒を減圧下留去して標題化合物の粗生成物を10.4 g得た。

【0435】

(1)で得られた粗生成物の精製方法を(2)及び(3)に示す。

【0436】

(2)前記(1)で得られた4-[1,2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボニル]-5-ヒドロキシ-1-メチル-1H-ピラゾールの粗生成物(0.70 g)、塩化アセチル(0.20 g、2.6 mmol)及びクロロホルム(20 mL)の混合溶液中にトリエチルアミン(0.28 g、2.8 mmol)を氷冷下で滴下した。滴下後、室温で3時間攪拌した。反応液を水にあげクロロホルムで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。無機物を濾別した後、溶媒を減圧下留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒：酢酸エチル／ヘキサン＝1／1.5)にて精製し、5-アセチルオキシ-4-[1,2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボニル]-1-メチル-1H-ピラゾールを0.51 g(収率64%)得た。

【0437】

¹H-NMRデータ(CDCl₃/TMS δ(ppm))：2.41(3H,s)、3.68(3H,d)、3.71(3H,s)、6.74(1H,d,J=7.3Hz)、7.62(1H,d,J=7.3Hz)、7.73(1H,s)

【0438】

(3)上記で得られた5-アセチルオキシ-4-[1,2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボニル]-1-メチル-1H-ピラゾール(0.72 g、2.1 mmol)及び水酸化リチウム1水和物(0.11 g、2.6 mmol)を1,4-ジオキサン(5 mL)及び水(5 mL)の混合溶媒に溶解し、室温で3時間攪拌した。反応溶液に炭酸水素ナトリウム水溶液と酢酸エチルの混合液を加え、抽出分離した。得られた水層に希塩酸を加えることによりpH3～4としてから、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、無機物を濾別した。溶媒を減圧下留去して得られた残渣を再結晶(クロロホルム／ヘキサン)し、4-[1,2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボニル]-5-ヒドロキシ-1-メチル-1H-ピラゾールを0.37 g得た。

【0439】

¹H-NMRデータ(CDCl₃/TMS δ(ppm))：3.68(3H,s)、3.72(3H,d)、6.80(1H,d,J=7.4Hz)、7.78(1H,s)、7.87(1H,d,J=7.4Hz)

【0440】

〔実施例3〕

4-[1,2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボニル]-1-メチル-5-トシルオキシ-1H-ピラゾールの製造(本発明化合物番号IV-198)

4-[1,2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボニル]-5-ヒドロキシ-1-メチル-1H-ピラゾール(0.25 g、0.80 mmol)、ピリジン(0.13 g、1.6 mmol)及びクロロホルム(5 mL)の混合溶液へ、p-トルエンスルホンクロリド(0.23 g、1.2 mmol)を少量ずつ加えた。室温で1昼夜攪拌した後、水にあげクロロホルムで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。無機物を濾別した後、溶媒を減圧下留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒：酢酸エチル／ヘキサン＝1／1.5)にて精製し、標記化合物を0.33 g得た(収率92%)。

【0441】

¹H-NMRデータ(CDCl₃/TMS δ(ppm))：2.46(3H,s)、3.62(3H,s)、6.69(2H,d,J=7.4Hz)、7.35(1H,d,J=8.3Hz)、7.55(1H,d,J=7.4Hz)、7.76(1H,d,J=8.5Hz)、7.82(1H,s)

【0442】

〔実施例 4〕

2-シアノ-3-シクロプロピル-1-[1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-イル]プロパン-1, 3-ジオンの製造 (本発明化合物番号 V-9)

1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸 (1.0 g、4.5 mmol) を塩化チオニル (5 mL) に溶解し、2 時間還流させた。反応溶液を減圧下濃縮し、1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸クロリドを得た。得られた酸クロリドをアセトニトリル (20 mL) に溶解し、3-シクロプロピル-3-オキソプロパンニトリル (0.49 g、4.5 mmol)、トリエチルアミン (0.55 g、5.4 mmol) 及びアセトニトリル (10 mL) からなる混合液へ氷冷下で滴下した。室温で 1 昼夜攪拌した後、更にアセトンシアンヒドリン (0.04 g、0.47 mmol)、トリエチルアミン (0.55 g、5.4 mmol) を加え、室温で 1 昼夜攪拌した。反応混合液を減圧下で濃縮し、得られた残渣に飽和重曹水と酢酸エチルの混合液を加え、分液した。得られた水層に希塩酸を加え、pH 3~4 としてからクロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下留去し、得られた結晶をエーテルで洗浄して標記化合物を 0.29 g 得た (収率 20%)。

【0443】

¹H-NMR データ (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 1.24-1.31(2H,m)、1.39-1.44(2H,m)、2.35-2.43(1H,m)、3.71(3H,d)、6.77(1H,d,J=7.4Hz)、7.72(1H,d,J=7.4Hz)、17.2 (1H,s)

【0444】

〔実施例 5〕

2-[1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニルメチル-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボニル]-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オンの製造 (本発明化合物番号 I-72)

1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニルメチル-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸 (2.0 g、7.2 mmol) に、トルエン (20 mL)、塩化チオニル (1.3 g、10.7 mmol) 及び触媒量の N、N'-ジメチルホルムアミドを加え、2 時間還流させた。反応混合物を減圧下濃縮し、1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニルメチル-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸クロリドを得た。得られた酸クロリドをアセトニトリル (30 mL) に溶解し、1, 3-シクロヘキサンジオン (0.9 g、7.9 mmol)、シアン化ナトリウム (0.8 g、15.8 mmol) を加え、この混合物を室温で 1 昼夜攪拌した。反応混合物を水にあげ、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。無機物をろ別した後、溶媒を減圧下留去し、得られた濃縮液をカラムクロマトグラフィーにて精製して目的物を 1.5 g 得た (収率 68%)。

【0445】

¹H-NMR データ (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 1.99-2.08(2H,m)、2.42-2.47(2H,m)、2.68-2.72(2H,m)、5.33(1H,s)、6.80(1H,d,J=7.3Hz)、7.11-7.32(6H,m)、7.48(1H,d,J=7.3 Hz)、16.21(1H,s)

【0446】

〔実施例 6〕

2-[1, 2-ジヒドロ-1-メチル-6-メチルチオ-2-オキソピリジン-3-カルボニル]-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オンの製造 (本発明化合物番号 I-240)

1, 2-ジヒドロ-1-メチル-6-メチルチオ-2-オキソピリジン-3-カルボン酸 (3-オキソ-1-シクロヘキセン-1-イル) エステル (1.18 g、4.0 mmol)、アセトンシアンヒドリン 0.03 g (0.4 mmol) 及びトリエチルアミン 0.49 g (4.8 mmol) をアセトニトリルに溶解し、室温で 1 昼夜攪拌した。混合溶液

を減圧下濃縮して得られた残渣に飽和重曹水と酢酸エチルの混合液を加え、抽出分離した。得られた水層に希塩酸を加えることによりpH 3～4としてから、クロロホルムで抽出した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、無機物を濾別した後、溶媒を減圧下留去した。得られた結晶をヘキサン-エーテルの混合溶液で再結晶し、標記化合物を0.44 g (収率37%) 得た。

【0447】

$^1\text{H-NMR}$ データ (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 2.02-2.10(2H,m)、2.49-2.54(2H,m)、2.54(3H,s)、2.63-2.70(2H,m)、3.57(3H,s)、6.02(1H,d,J=7.3Hz)、7.57(1H,d,J=7.3Hz)、16.30(1H,s)

【0448】

10

〔実施例7〕

2-[1, 2-ジヒドロ-1-メチル-6-メチルスルフィニル-2-オキソピリジン-3-カルボニル]-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン及び2-[1, 2-ジヒドロ-1-メチル-6-メチルスルホニル-2-オキソピリジン-3-カルボニル]-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オンの製造 (本発明化合物番号 I-241、I-242)

2-[1, 2-ジヒドロ-1-メチル-6-メチルチオ-2-オキソピリジン-3-カルボニル]-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン (1.2 g、4.1 mmol)、タングステン酸ナトリウム (0.13 g、0.4 mmol) 及び35%過酸化水素水 (0.48 g、5.4 mmol) をメタノール (2 mL) に溶解し、室温で5時間攪拌した。混合溶液を亜硫酸水素ナトリウム溶液にあげ、クロロホルムで抽出した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、無機物を濾別した後、溶媒を減圧下留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、2-[1, 2-ジヒドロ-1-メチル-6-メチルスルフィニル-2-オキソピリジン-3-カルボニル]-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オンを0.36 g (1.2 mmol: 収率29%) 及び2-[1, 2-ジヒドロ-1-メチル-6-メチルスルホニル-2-オキソピリジン-3-カルボニル]-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オンを0.16 g (0.49 mmol: 収率12%) を得た。

20

【0449】

前者の $^1\text{H-NMR}$ データ (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 2.05-2.11(2H,m)、2.46-2.49(2H,m)、2.75(3H,s)、2.71-2.75(2H,m)、3.48(3H,s)、6.97(1H,d,J=7.3Hz)、7.61(1H,d,J=7.3Hz)、16.46(1H,s)

30

【0450】

後者の $^1\text{H-NMR}$ データ (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 2.05-2.08(2H,m)、2.46-2.49(2H,m)、3.24(3H,s)、2.73-2.76(2H,m)、3.85(3H,s)、7.19(1H,d,J=7.3Hz)、7.44(1H,d,J=7.3Hz)、16.33(1H,s)

【0451】

前記実施例に準じて合成した本願化合物 [1] の構造式と物性値を、前記実施例を含め表22から表31に示す。但し、表中の記号は前記と同様の意味を表す。尚、化合物番号は以後の記載において参照される。

40

【0452】

【表 2 2】

化合物番号	融点(℃)又は屈折率(n_D^{20})	
I-1	融点	76-77
I-2	屈折率	1.5507
I-3	融点	71-73
I-4	屈折率	1.5251
I-5	屈折率	1.5361
I-6	融点	100-102
I-7	屈折率	1.5380
I-9	屈折率	1.5263
I-10	屈折率	1.5012
I-11		測定不可
I-12	融点	116-118
I-13	屈折率	1.5439
I-14	融点	130-131
I-16	融点	90-93
I-18	屈折率	1.5512
I-20	屈折率	1.5518
I-26	屈折率	1.5639
I-27	屈折率	1.5265
I-28	屈折率	1.5220
I-30	屈折率	1.5379
I-31	屈折率	1.5322
I-32	屈折率	1.5410
I-33	屈折率	1.5312
I-34	屈折率	1.5292
I-42	屈折率	1.5362
I-43	屈折率	1.5543
I-44	屈折率	1.5461
I-46	屈折率	1.5727
I-47	屈折率	146-148
I-48	屈折率	1.5510
I-49	屈折率	169-171
I-50	屈折率	1.5558
I-51	融点	137-140
I-52	屈折率	1.5699
I-53	融点	125-128
I-54	融点	77-79
I-55	屈折率	1.5533
I-56	融点	83-85
I-57	屈折率	1.5645
I-58		測定不可
I-59		測定不可
I-60	融点	102-104
I-61	屈折率	1.5386
I-62	屈折率	152-154
I-63	屈折率	1.5614
I-64		測定不可

10

20

30

【0 4 5 3】

40

【表 2 3】

化合物番号	融点(℃)又は屈折率(n_D^{20})	
I-66	屈折率	1.5642
I-67	融点	64-67
I-69	屈折率	1.5653
I-70		測定不可
I-71	屈折率	1.5470
I-72	融点	143-144
I-73	融点	169-171
I-74	融点	148-149
I-75	屈折率	1.5658
I-76	融点	157-159
I-77	屈折率	1.5659
I-78	融点	139-141
I-79	融点	106-108
I-80	融点	137-139
I-81		測定不可
I-82	屈折率	1.5713
I-83	融点	177-179
I-85	融点	111-113
I-86	融点	144-146
I-87	融点	81-83
I-88	融点	87-90
I-89	融点	148-149
I-90	融点	154-156
I-91	融点	172-174
I-92	融点	165-167
I-93	融点	177-178
I-94	融点	69-71
I-95	融点	187-189
I-96	融点	198-200
I-97	融点	262-265
I-98	融点	149-151
I-99	融点	180-182
I-100	融点	150-153
I-101	融点	158-159
I-102	融点	134-136
I-103	融点	150-151
I-104	融点	190-191
I-105	融点	145-146
I-106	融点	170-171
I-107	融点	132-135
I-108	融点	114-116
I-109	融点	162-164
I-110	融点	165-167
I-111	屈折率	1.5618
I-112	屈折率	1.5729

【0 4 5 4】

10

20

30

【表 2 4】

化合物番号	融点(℃)又は屈折率(n_D^{20})	
I-113	融点	184-187
I-114	融点	109-111
I-115	融点	64-66
I-116	融点	53-55
I-117	融点	86-88
I-118	融点	66-68
I-119	融点	48-50
I-120	融点	60-63
I-121		測定不可
I-122		測定不可
I-123	融点	83-86
I-124	融点	70-72
I-126	融点	108-109
I-127	融点	113-114
I-128	屈折率	1.5530
I-129	屈折率	1.5613
I-133	屈折率	1.5412
I-137	屈折率	1.5313
I-138	屈折率	1.5470
I-140	融点	225-228
I-142	融点	152-155
I-147		測定不可
I-148	融点	163-165
I-149	融点	77-79
I-150	融点	134-136
I-151	融点	116-118
I-153	屈折率	1.5422
I-154	屈折率	測定不可
I-156	融点	154-156
I-157	融点	109-111
I-158	屈折率	1.5505
I-159	屈折率	1.5419
I-160	屈折率	1.5302
I-161	融点	82-83
I-162	融点	102-103
I-163	融点	102-103
I-164	屈折率	1.5432
I-165	屈折率	1.5359
I-166	屈折率	1.5227
I-167	屈折率	1.5501
I-168	融点	70-72
I-169	屈折率	1.544
I-170	屈折率	1.5471
I-171	屈折率	1.5361
I-172	屈折率	1.5356

10

20

30

【 0 4 5 5 】

【表 2 5】

化合物番号	融点(℃)又は屈折率(n_D^{20})	
I-173	屈折率	1.5288
I-174	屈折率	1.5219
I-175	屈折率	1.5399
I-176	融点	101-102
I-177	屈折率	1.5495
I-178	融点	147-149
I-179	融点	193-195
I-180	融点	236-238
I-182	融点	70-72
I-186	融点	164-166
I-189	融点	137-139
I-190	融点	103-106
I-191	融点	130-133
I-192		測定不可
I-193	融点	100-103
I-194	融点	144-146
I-195	融点	97-99
I-196	融点	86-88
I-197	屈折率	1.5519
I-202	融点	120-122
I-215	屈折率	1.5462
I-221		測定不可
I-222	融点	136-139
I-223	融点	113-116
I-224	融点	116-119
I-225	屈折率	1.5708
I-226	屈折率	1.5691
I-227	屈折率	1.5306
I-229	融点	163-165
I-230	融点	145-147
I-231	融点	175-177
I-232	融点	234-235
I-233	融点	161-163
I-234	融点	165-167
I-235	融点	144-146
I-236	融点	156-158
I-237	融点	102-104
I-238	融点	126-129
I-239	融点	120-122
I-240	融点	147-150
I-241	融点	140-142
I-242		測定不可
I-243	融点	166-168
I-244	融点	149-151

10

20

30

【 0 4 5 6 】

【表 2 6】

化合物番号	融点(℃)又は屈折率(n_D^{20})	
II-1	屈折率	1.5491
II-2	屈折率	1.5402
II-3	融点	120-121
II-5	屈折率	1.5403
II-7	屈折率	1.5436
II-8	融点	57-60
II-9	融点	60-63
II-10	融点	68-70
II-11	融点	190-192
II-12		測定不可
II-13	融点	183-186
II-14	融点	159-162
II-15	融点	70-72
II-16	融点	196-197
II-17	融点	168-171
II-19		測定不可
II-22	融点	141-143
II-25	屈折率	1.5509
II-27	屈折率	1.5201
II-29	屈折率	1.5355
II-30		測定不可
II-31	屈折率	1.5223
II-32	屈折率	1.5464
II-33	融点	115-116
II-34	融点	118-120
II-35		測定不可
II-40	屈折率	1.5337
II-41	融点	54-56
II-42	融点	87-88
II-43	融点	128-131
II-44	融点	168-170

【0 4 5 7】

10

20

【表 2 7】

化合物番号	融点(℃)又は屈折率(n_D^{20})	
III-1	融点	97-99
III-2	屈折率	1.5511
III-3	屈折率	1.5479
III-5	融点	138-140
III-6	屈折率	1.5444
III-8	屈折率	1.5395
III-10	屈折率	1.5383
III-11	屈折率	1.5500
III-14		測定不可
III-15	屈折率	1.6017
III-18	屈折率	1.5519
III-19	屈折率	1.5503
III-20	屈折率	1.5433
III-21	屈折率	1.5354
III-22	屈折率	1.5467
III-23	屈折率	1.5359
III-24	屈折率	1.5355
III-25	屈折率	1.5348
III-26	屈折率	1.5562
III-27	屈折率	80-83
III-28	屈折率	測定不可
III-29	屈折率	1.5485
III-30	屈折率	88-89
III-31	屈折率	1.5683
III-32	屈折率	1.5495
III-33	融点	66-69
III-34	融点	130-132
III-35	融点	79-82
III-36	融点	255-257
III-37	融点	90-92
III-38	屈折率	1.549
III-39	融点	172-174
III-41	融点	67-70
III-42	屈折率	1.5702
III-43		測定不可
III-44	屈折率	1.5381

10

20

30

【0 4 5 8】

【表 28】

化合物番号	融点(℃)又は屈折率(n_D^{20})	
IV-1	融点	182-185
IV-2	融点	192-193
IV-3	融点	151-153
IV-4	融点	133-136
IV-6	融点	137-139
IV-8	融点	105-107
IV-10	融点	110-112
IV-11	融点	164-166
IV-12	屈折率	1.5301
IV-13	融点	177-179
IV-15	屈折率	1.5373
IV-18	融点	218-220
IV-19	融点	149-151
IV-21	融点	155-157
IV-30	屈折率	1.5682
IV-31	屈折率	1.5460
IV-32	融点	122-124
IV-33	融点	58-60
IV-34		測定不可
IV-35	融点	93-96
IV-36	融点	81-83
IV-37	融点	87-90
IV-38	融点	108-110
IV-39	屈折率	1.517
IV-47		測定不可
IV-48	屈折率	1.5250
IV-49		測定不可
IV-52	屈折率	1.5475
IV-53	融点	135-138
IV-54	融点	148-150
IV-55		測定不可
IV-56	屈折率	1.5647
IV-57	屈折率	1.5444
IV-58	屈折率	1.5558
IV-59	屈折率	1.5309
IV-60	屈折率	1.5543
IV-61	融点	93-96
IV-62	融点	214-217
IV-63	融点	244-247
IV-64	融点	135-137
IV-66	融点	152-155
IV-67	融点	203-206
IV-68	融点	148-150
IV-72	融点	163-165
IV-73		測定不可

10

20

30

40

【0 4 5 9】

【表 2 9】

化合物番号	融点(°C)又は屈折率(n_D^{20})	
IV-74	融点	204-205
IV-75	融点	135-137
IV-76	融点	130-132
IV-77	融点	211-213
IV-78	融点	190-192
IV-79	融点	117-120
IV-80	融点	169-171
IV-81	融点	217-220
IV-82	融点	176-178
IV-83	融点	200-203
IV-84	融点	169-171
IV-85	融点	142-144
IV-86	融点	212-215
IV-87	融点	170-173
IV-88	融点	172-174
IV-89		測定不可
IV-90	融点	186-188
IV-91	融点	182-183
IV-92	融点	108-110
IV-93	融点	143-145
IV-94	融点	155-157
IV-95	融点	129-130
IV-96	融点	168-171
IV-97	融点	249-252
IV-98	融点	153-155
IV-99	融点	150-153
IV-100	屈折率	1.5366
IV-101	融点	152-155
IV-103	融点	95-97
IV-104		測定不可
IV-106	融点	111-112
IV-107	融点	143-144
IV-108	融点	116-118
IV-118	屈折率	1.5151
IV-119		測定不可
IV-129	融点	59-61
IV-130	屈折率	1.5172
IV-131	屈折率	1.5578
IV-132	屈折率	1.5417
IV-133	融点	144-146
IV-134	融点	120-122
IV-135	屈折率	1.5522
IV-136	屈折率	1.5424
IV-137	屈折率	1.5281
IV-138		測定不可

10

20

30

【0 4 6 0】

【表 3 0】

化合物番号	融点(℃)又は屈折率(n_D^{20})	
IV-139	屈折率	1.5622
IV-140	屈折率	1.5328
IV-141	屈折率	1.5553
IV-142		測定不可
IV-143		測定不可
IV-146	融点	157-160
IV-148	融点	103-105
IV-174	融点	143-144
IV-180	屈折率	1.5302
IV-189	融点	102-104
IV-190	屈折率	1.5698
IV-191	屈折率	1.5679
IV-192	融点	133-136
IV-193		測定不可
IV-194		測定不可
IV-195	屈折率	1.5287
IV-196	融点	65-68
IV-197	融点	134-136
IV-198	融点	69-72
IV-199	屈折率	1.5465
IV-200	屈折率	1.5668
IV-202	屈折率	1.5191
IV-203		測定不可
IV-204	屈折率	1.5191
IV-205		測定不可
IV-206		測定不可
IV-207	屈折率	1.5277
IV-208	融点	49-51
IV-213	融点	114-115
IV-219	融点	65-67
IV-220	融点	100-102
IV-225	融点	134-136
IV-228	屈折率	1.5688
IV-231	融点	194-195
IV-236	融点	127-128
IV-237	融点	166-169
IV-238		測定不可
IV-239	屈折率	1.5288
IV-240		測定不可
IV-241	融点	95-97
IV-242	融点	163-165
IV-243	融点	189-191

【0 4 6 1】

10

20

30

【表 3 1】

化合物番号	融点(°C)又は屈折率(n_D^{20})	
V-9	融点	158-159
V-21	融点	119-120
V-22	融点	131-133
V-23	融点	172-174
V-24	融点	99-102
V-25	融点	111-113
V-26	融点	105-106
IV-247	融点	186-188
IV-248	融点	195-198
IV-250	屈折率	1.5440
IV-251	屈折率	1.5521
IV-252	屈折率	1.5542
IV-253	融点	76-79
IV-254	融点	97-99
IV-255	融点	178-180
IV-256	融点	142-144
IV-257	融点	168-170
IV-258	融点	172-174
IV-259	融点	168-169
IV-260	融点	186-188
IV-105	融点	84-86

10

20

【0 4 6 2】

化合物番号 I-11、I-58、I-59、I-64、I-70、I-81、I-121、I-122、I-147、I-154、I-192、I-221、I-242、II-12、II-19、II-30、II-35、III-14、III-28、III-43、IV-34、IV-47、IV-49、IV-55、IV-73、IV-89、IV-104、IV-119、IV-138、IV-142、IV-143、IV-193、IV-194、IV-203、IV-205、IV-206、IV-238、IV-240 については、 $^1\text{H-NMR}$ データ (CDCl_3/TMS δ (ppm) 値) を以下に示す。

30

【0 4 6 3】

化合物番号 I-11 : 2.02-2.10(2H,m)、2.44-2.49(2H,m)、2.70-2.74(2H,m)、4.67(2H,d,J=5.5Hz)、5.15-5.23(2H,m)、5.81-5.94(1H,s)、6.73(1H,d,J=7.1Hz)、7.41(1H,d,J=7.4Hz)、16.36(1H,br)

【0 4 6 4】

化合物番号 I-58 : 0.54(2H,m)、0.73(2H,m)、1.28(2H,m)、2.06(2H,m)、2.44(2H,m)、2.74(2H,m)、3.22(2H,d,J=7.3Hz)、5.37(2H,bs)、6.84(1H,d,J=7.3Hz)、7.44(1H,d,J=7.3Hz)、16.4(1H,s)

【0 4 6 5】

化合物番号 I-59 : 1.4-1.8(8H,m)、2.07(2H,m)、2.46(2H,m)、2.74(2H,m)、3.64(1H,m)、5.22(2H,bs)、6.73(1H,d,J=7.3Hz)、7.35(1H,d,J=7.0Hz)、16.4(1H,s)。

40

【0 4 6 6】

化合物番号 I-64 : 2.07(2H,m)、2.46(2H,m)、2.76(2H,m)、4.25(2H,m)、5.50(2H,bs)、6.87(1H,d,J=7.1Hz)、7.47(1H,d,J=7.1Hz)、16.4(1H,s)

【0 4 6 7】

化合物番号 I-70 : 2.06(m,2H)、2.15(2H,m)、2.45(2H,m)、2.59(3H,s)、2.76(2H,m)、4.26(2H,q,J=7.1Hz)、6.73(1H,d,J=7.4Hz)、7.37(1H,s)、7.51(1H,d,J=6.9Hz)、16.2(1H,s)

【0 4 6 8】

50

化合物番号 I - 8 1 : 2.06(m,2H)、2.44(2H,m)、2.6-2.8(5H,m)、6.83(1H,d,J=6.8Hz)、7.4-7.8(5H, m)、16.2(1H, s)

【0 4 6 9】

化合物番号 I - 1 2 1 : 2.03(2H,m)、2.44(2H,m)、2.70(2H,m)、3.78(3H,s)、5.43(2H,bs)、6.6-6.8(4H,m)、7.1-7.2(1H,m)、7.47(1H,d,J=7.1Hz)、16.2(1H,s)

【0 4 7 0】

化合物番号 I - 1 2 2 : 2.04(2H,m)、2.45(2H,m)、2.70(2H,m)、3.76(3H,s)、5.26(2H,bs)、6.6-6.8(3H,m)、7.09(2H,d,J=8.5Hz)、7.45(1H,d,J=7.1Hz)、16.2(1H,s)

【0 4 7 1】

化合物番号 I - 1 4 7 : 2.01(2H,m)、2.43(2H,m)、2.69(2H,m)、6.81(1H,d, J=7.4Hz) 10
z)、7.02-7.05(2H,m)、7.42-7.48 (2H,m)、16.2(1H,s)

【0 4 7 2】

化合物番号 I - 1 5 4 : 1.6-2.1(5H,m)、2.4-2.8(4H,m)、3.5-4.2(6H,m)、6.79(1H,d, J=7.3Hz)、7.41(1H,d,J=7.1Hz)

【0 4 7 3】

化合物番号 I - 1 9 2 : 1.31 (3H,t,J=7.4Hz)、2.04(m,2H)、2.40(2H,m)、2.76(2H,m)、2.82(2H,m)、4.22(t,2H d,J=7.7Hz)、6.75(1H,d,J=7.1Hz)、7.40(1H,d,J=7.4Hz)、16.4(1H,s)

【0 4 7 4】

化合物番号 I - 2 2 1 : 2.02-2.11(2H,m)、2.30-2.50(2H,m)、2.71-2.75(2H,m)、3.5 20
9(3H,s)、6.35-6.70(1H,t,J=53Hz)、6.46(1H,d,J=7.1Hz)、7.42(1H,d,J=7.1Hz)、16.41(1H,br)

【0 4 7 5】

化合物番号 I - 2 4 2 : 2.07(2H,m)、2.47(2H,m)、2.75(2H,m)、3.23(3H,s)、3.85(3H,s)、7.19(1H,d, J=7.3Hz)、7.44 (1H,d,J=7.3Hz)、16.33(1H,s)

【0 4 7 6】

化合物番号 I I - 1 2 : 2.02-2.08(2H,m)、2.42-2.55(4H,m)、3.61(3H,s)、6.77(1H,d, J=7.4Hz)、7.26-7.43(3H,m)、7.54(1H, s)、7.99 (1H,d,J=7.4Hz)

【0 4 7 7】

化合物番号 I I - 1 9 : 1.07(3H,s)、1.15(3H,s)、2.35-2.69(4H,m)、3.40(3H,s)、6 30
.30(1H,d,J=7.3Hz)、6.69(1H,d,J=7.1Hz)、7.13-7.31(5H,m)

【0 4 7 8】

化合物番号 I I - 3 0 : 1.92-2.03(2H,m)、2.38-2.51(4H,m)、3.34(3H,s)、3.48(2H,t, J=6.0Hz)、4.12(2H,t,J=7.7Hz)、6.77(1H,d,J=7.4Hz)、7.36-7.56(5H,m)、7.94 (1H,d, J=7.4Hz)

【0 4 7 9】

化合物番号 I I - 3 5 : 1.13(3H,d,J=6.8Hz)、1.72-1.84(1H,m)、2.07-2.16(1H,m)、2.45-2.52(1H,m)、2.70-2.74(2H,m)、3.64(3H,s)、3.80(3H,s)、6.74(1H,d,J=7.3Hz)、8.02(1H,d,J=7.5Hz)

【0 4 8 0】

化合物番号 I I I - 1 4 : 2.05-2.20(6H,m)、2.92(1H,br)、3.18(1H,br)、3.40(3H,s)、6.28-6.32(1H,m)、6.58-6.72(1H,dd)、7.12-7.31(5H,m)

【0 4 8 1】

化合物番号 I I I - 2 8 : 1.6-2.2(6H,m)、2.21(3H,3)、2.76(2H, t ,J=7.9Hz)、2.92(1H,m)、3.10(1H, m)、4.22(2H, t ,J=7.9Hz)、6.71(1H,d, J=7.4Hz)、7.36(1H,d,J=7.1Hz) z)、16.4(1H,s)

【0 4 8 2】

化合物番号 I I I - 4 3 : 1.2-2.1(4H,m)、2.5-2.7(2H,m)、3.35(1H,m)、3.37(1H,m)、3.7-3.9(3H,m)、4.3-4.5(2H,m)、6.3-6.4(2H,m)、6.7(1H,d,J=7.3Hz)、7.37(1H,d,J=7.1)、16.6(1H,s)

【0483】

化合物番号 I I I - 46 : 1.6-2.1(4H,m)、2.5-2.7(2H,m)、3.4(1H,m)、3.5(1H,m)、3.7-3.9(3H,m)、4.3-4.4(2H,m)、6.3-6.4(2H,m)、7.26-7.43(3H,m)、6.70(1H,d,J=7.3Hz)、7.38 (1H,d,J=7.1Hz)、16.6(1H,s)

【0484】

化合物番号 I V - 34 : 1.18(3H,t,J=6.8)、3.53(2H,q,J=6.8Hz)、3.67(3H,s)、3.73(2H,t,J=6.6Hz)、4.36(2H,t,J=6.9Hz)、6.80(1H,d,J=7.4Hz)、7.77(1H,s)、7.88 (1H,d,J=7.4Hz)

【0485】

化合物番号 I V - 47 : 2.0-2.1(2H,m)、3.35(3H,s)、3.54(2H,t,J=5.8Hz)、3.67(3H,s)、4.23(2H,t,J=8.0Hz)、6.80(1H,d,J=7.4Hz)、7.78(1H,s)、7.88(1H,d,J=7.4Hz) 10

【0486】

化合物番号 I V - 49 : 1.19(3H,t,J=7.4Hz)、1.25(3H,d,J=6.0Hz)、2.08(2H,m)、3.73(2H,m)、3.85(3H,s)、4.0-4.6(5H,m)、6.75(1H,d,J=7.4Hz)、7.11-7.45(5H,m)、7.45(1H,s)、7.64(1H,d,J=7.4Hz)

【0487】

化合物番号 I V - 55 : 1.17 (3H,t,J=7.4Hz)、2.09(m,2H)、3.11(s,3H)、3.45(m,2H)、3.74(2H,m)、3.88(3H,s)、4.50(2H,m)、6.85(1H,d,J=7.1Hz)、7.65(1H,s)、7.71(1H,d,J=7.4Hz)

【0488】

化合物番号 I V - 73 : 1.16(3H,t,J=7.4Hz)、2.10(2H,m)、2.75(3H,s)、3.71(3H,m)、3.85(3H,s)、6.88(1H,d,J=7.4Hz)、7.4-7.8(5H,m)、7.79(1H,d,J=7.1Hz) 20

【0489】

化合物番号 I V - 89 : 2.43(3H,s)、3.70(3H,s)、6.92(1H,d,J=7.4Hz)、7.44(1H,t,J=9.1Hz)、7.74(1H,s)、7.81(1H,d,J=7.1Hz)、8.29(1H,m)、8.45(1H,m)

【0490】

化合物番号 I V - 104 : 1.15 (3H,t,J=7.4Hz)、2.09(m,2H)、3.71(m,2H)、3.77(3H,s)、3.84(3H,s)、5.34(2H,bs)、6.6-6.9(4H,m)、7.21(1H,d,J=7.7Hz)、7.57(1H,s)、7.73(1H,d,J=7.4Hz)

【0491】

化合物番号 I V - 119 : 3.67(3H,s)、3.8-4.1(4H,m)、4.32(2H,d,J=5Hz)、5.45(1H,t,J=5Hz)、6.80(1H,d,J=7.4Hz)、7.78(1H,s)、7.87(1H,d,J=7.1Hz) 30

【0492】

化合物番号 I V - 138 : 1.7-2.1(4H,m)、2.56(3H,s)、3.64(3H,s)、3.73-4.45(5H,m)、5.54(2H,s)、6.74(1H,d,J=7.1Hz)、7.12(1H,d,J=7.7Hz)、7.29(1H,d,J=7.7Hz)、7.59-7.63 (3H,m)

【0493】

化合物番号 I V - 142 : 1.58-2.17(4H,m)、3.73-3.88(2H,m)、3.92(3H,s)、4.02-4.23(2H,m)、4.39(1H,br)、6.66(1H,d,J=7.1Hz)、7.40(1H,d,J=7.4Hz)、7.69(1H,s)、8.22(2H,d,J=8.5Hz)、8.36 (2H,d,J=8.5Hz) 40

【0494】

化合物番号 I V - 143 : 1.75-2.1(3H,m)、3.53-4.30(6H,m)、3.64(3H,s)、6.82(1H,d,J=7.4Hz)、7.74(1H,s)、7.88(1H,d,J=7.4Hz)

【0495】

化合物番号 I V - 193 : 3.52(3H,s)、3.67(3H,s)、3.83(3H,s)、5.48(2H,s)、6.71(1H,d,J=7.1Hz)、6.87-6.95(2H,m)、7.30-7.37(2H,m)、7.55-7.57(2H,m)

【0496】

化合物番号 I V - 194 : 2.46 (3H,s)、3.62(6H,s)、6.68(1H,d,J=7.4Hz)、7.34(2H,d,J=8.3Hz)、7.53(1H,d,J=7.4Hz)、7.75(2H,d,J=8.3Hz)、7.82(1H,s)

【0497】

化合物番号 I V - 2 0 3 : 1.42(3H, t, J=8.3Hz)、3.36(3H, s)、3.53(2H, t, J=4.4Hz)、3.66(2H, t, J=4.5Hz)、3.79(2H, t, J=6.6Hz)、4.04(2H, q, J=7.2Hz)、4.38(2H, t, J=6.8Hz)、6.80(1H, d, J=7.4Hz)、7.75(1H, s)、7.87(1H, d, J=7.4Hz)

【0498】

化合物番号 I V - 2 0 5 : 1.42(3H, t, J=7.1Hz)、1.64-2.16(4H, m)、3.71-4.46(7H, m)、6.79(1H, d, J=7.4Hz)、7.77(1H, s)、7.85(1H, d, J=7.4Hz)

【0499】

化合物番号 I V - 2 0 6 : 1.47(3H, t, J=7.1Hz)、1.61-2.16(4H, m)、3.7-4.4(7H, m)、6.74(1H, d, J=7.4Hz)、7.46(2H, s)、7.69(1H, d, J=7.4Hz)、7.83 (1H, s)

【0500】

化合物番号 I V - 2 3 8 : 1.62-2.16(4H, m)、2.10(3H, s)、3.60(3H, s)、3.7-3.9(2H, m)、4.0-4.5(3H, m)、6.80(1H, d, J=7.1Hz)、7.50(1H, d, J=7.1Hz)

【0501】

化合物番号 I V - 2 4 0 : 1.58-2.10(4H, m)、2.41(3H, s)、2.47(3H, s)、3.7-4.4(5H, m)、6.59(1H, d, J=7.3Hz)、7.30(2H, d, J=8.0Hz) 7.41(1H, d, J=7.3Hz)、7.64(2H, d, J=8.6Hz)

【0502】

〔参考例1〕

(製造中間体) 1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)-ピリジン-3-カルボン酸の製造 (製造中間体 V I - 1) (合成法1)

【0503】

(1) 1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸アミドの製造

ナトリウムメトキシド (74 g、1.37 mol) をメタノール (1000 mL) に溶解し、この溶液へマロン酸ジアミド (100 g、0.979 mol) を室温に加えた。この混合物に 25~30℃で 4-エトキシ-1, 1, 1-トリフルオロ-3-ブテン-2-オン (191 g、1.14 mol) を滴下し、2時間加熱還流した。45℃に冷却した後、混合溶液に濃塩酸を加え、pH 3~4 とし、常圧でメタノールを 500 mL 留去した。残渣に水 (500 mL) を加えて室温にて 1 昼夜攪拌した。これを氷冷して析出した結晶をろ過採取し、水洗後、減圧下乾燥し、標題化合物を 167 g 得た (収率 83%)。

【0504】

(2) 1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸アミドの製造

上記で得られた 1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸アミド (22 g、0.11 mol) をジメトキシエタン (200 mL) 及び DMF (50 mL) の混合溶媒に溶解した。この混合液へ窒素気流下、水素化ナトリウム (純度 60%、4.5 g、0.11 mol) を少量ずつ加えた後、臭素化リチウム (18.6 g、0.21 mol) を加えた。室温で 15 分攪拌した後、液温を 65~70℃にし、ヨウ化メチル (30.4 g、0.21 mol) を滴下した。10 時間攪拌した後、室温に戻し、析出結晶をろ過により除去した。得られた混合液を飽和食塩水にあげ、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下留去して得られた結晶をジイソプロピルエーテルで洗浄して、標題化合物を 16.4 g 得た (収率 70%)。

【0505】

¹H-NMR データ (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 3.72(3H, s)、6.20(1H, br)、6.88(1H, d, J=7.4Hz)、8.55(1H, d, J=7.6Hz)、9.32(1H, br)

【0506】

(3) 1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸の製造

上記で得られた 1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)

10

20

30

40

50

ル) ピリジン-3-カルボン酸アミド (16.4 g、74.5 mmol) に濃塩酸 (50 mL) を加え、90~100℃で4時間攪拌した。反応混合物を室温に冷却後、氷水にあげ、クロロホルムで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下留去して得られた結晶をn-ヘキサンで洗浄して、標題化合物を15.9 g得た (収率96%)。

【0507】

¹H-NMRデータ (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 3.81(3H,s)、7.03(1H,s,J=7.4Hz)、8.57(1H,d,J=7.4Hz)、13.91(1H,s)

【0508】

[参考例2]

(製造中間体) 1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸の製造 (製造中間体VI-1) (合成法2)

【0509】

(1) N, N'-ジメチルマロン酸ジアミドの合成

マロン酸ジエチル (25 g、0.16 mol) に、40%メチルアミン水溶液 (60 g、0.75 mol) を室温に加え、一晩反応させた。溶媒を留去し、N, N'-ジメチルマロンジアミドを得た。

【0510】

(2) 1, 2-ジヒドロ-N, 1-ジメチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸アミドの製造

前記(1)で製造したN, N'-ジメチルマロンジアミド (20.3 g、0.16 mol) をエタノール (200 mL) に溶解し、20%ナトリウムエチラートエタノール溶液 (59 g、0.17 mol) を室温に加え、10分攪拌した。4-エトキシ-1, 1, 1-トリフルオロ-3-ブテン-2-オン (29 g、0.17 mol) を室温下で滴下し、80℃で5時間反応させた。冷却後、クエン酸と食塩水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、乾燥、濃縮して得られる油状物をカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒: ヘキサン/酢酸エチル=4/1~2/3) で精製して、目的物を7.1 g得た (収率19%)。

【0511】

¹H-NMRデータ (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 3.00(3H,d,J=4.9Hz)、3.71(3H,s)、6.88(1H,s,J=7.7Hz)、8.55(1H,d,J=7.4Hz)、9.55(1H,br)

【0512】

(3) 1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸の製造

前記で製造した1, 2-ジヒドロ-N, 1-ジメチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸アミド (1.2 g、5.1 mmol) に濃塩酸 (20 mL) を加え、120℃で10時間攪拌した。室温に冷却後、氷水にあげ、酢酸エチルで抽出した。有機層を炭酸水素ナトリウムで抽出し、クエン酸を加えて酸性化して酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、乾燥、濃縮して得られた結晶をn-ヘキサンで洗浄して、目的物を1.08 g得た (収率98%)。

【0513】

[参考例3]

(製造中間体) 1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸の製造 (製造中間体VI-1) (合成法3)

【0514】

(1) 2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)-2H-ピラン-3-カルボン酸エチルエステルの製造

マロン酸ジエチル (33.7 g、0.2 mol) をアセトニトリル (200 mL) に溶解し、塩化マグネシウム (21.4 g、0.22 mol) を0~5℃で徐々に加えた。10分後、トリエチルアミン (44.5 g、0.44 mol) を0~5℃で滴下し、室温で

10

20

30

40

50

1時間反応させた。この混合物に4-エトキシ-1, 1, 1-トリフルオロ-3-ブテン-2-オン(37.0g、0.22mol)を0~5℃で滴下し、室温で1時間反応させた。希塩酸にあげ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、乾燥、濃縮して得られた油状物をトルエン(100mL)に溶解し、p-トルエンスルホン酸(5g)を加えて3時間加熱反応させた。冷却後、溶媒を留去して得られた結晶を酢酸エチルで再結晶して、目的物を31.8g得た(収率67%)。

【0515】

¹H-NMRデータ(CDCl₃/TMS δ(ppm)) : 1.36(3H,t,J=7.1Hz)、4.36(2H,q,J=7.1Hz)、6.75(1H,d,J=7.1Hz)、8.19(1H,d,J=6.9Hz)

【0516】

(2) 1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸の製造

前記で製造した2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)-2H-ピラン-3-カルボン酸エチルエステル(8.0g、34mmol)をジエチルエーテル(50mL)に溶解し、30%メチルアミンエタノール溶液(4.2g、41mmol)を氷冷下で滴下し、室温で一晩攪拌した。析出した固体を濾別し、ジエチルエーテルで洗浄した。この固体をエタノール(70mL)に溶解し、20%ナトリウムエチラートエタノール溶液(10.3g、30mmol)を室温に加え、6時間加熱攪拌した。冷却後、クエン酸水溶液にあげ、酢酸エチルで抽出した。有機層を炭酸水素ナトリウムで抽出し、クエン酸を加えて酸性化して酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、乾燥、濃縮して得られた結晶をn-ヘキサンで洗浄して、目的物を2.26g得た(収率30%)。

【0517】

〔参考例4〕

(製造中間体) 1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニル-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸の製造(製造中間体VI-56)

【0518】

(1) 2-フェニルカルバモイル酢酸エチルエステルの製造

エチルマロニルクロリド(15.1g、0.10mol)を、アニリン(9.3g、0.10mol)、トリエチルアミン(11.1g、0.11mol)、N,N-ジメチルアミノピリジン(1.5g、0.012mol)及びジクロロメタン(300mL)の混合溶液へ、10℃以下に加えた。この混合物を室温で3時間攪拌した後、水にあげ、有機層を希塩酸、飽和重曹水、飽和食塩水の順に洗浄した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下留去し、標題化合物を19.5g得た(収率94%)。

【0519】

(2) 1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニル-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸エチルエステルの製造

前記で製造した2-フェニルカルバモイル酢酸エチルエステル(8.3g、40mmol)及び4-エトキシ-1, 1, 1-トリフルオロ-3-ブテン-2-オン6.7g(40mmol)をTHF(100mL)に溶解した混合液へ、DBU(6.4g、42mmol)を室温で滴下した。5時間攪拌後、水にあげ、酢酸エチルで抽出し、希塩酸、飽和食塩水の順に洗浄した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、無機物を濾別した。溶媒を減圧下留去して得られた残渣に、触媒量のp-トルエンスルホン酸1水和物及びトルエン(300mL)を加え、ディーンスターク装置で水を除去しながら30分間加熱還流させた。室温に冷却後、得られた混合物を水、飽和重曹水、水の順に洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下留去し、得られた結晶を再結晶(エタノール/ヘキサン)によって精製し、標題化合物を3.5g得た。又、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒:酢酸エチル/ヘキサン=3/7)にて精製し、標題化合物を2.3g得た(収率46%)。

【0520】

¹H-NMRデータ(CDCl₃/TMS δ(ppm)) : 1.36(3H,s,J=7.1Hz)、4.37(2H,q,J=7.2H

z)、6.79(1H,s,J=7.6Hz)、7.22-7.24(2H,m)、7.48-7.52(3H,m)、8.19(1H,d,J=7.4Hz)

【0521】

(3) 1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニル-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸の製造

前記で製造した1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニル-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸エチルエステル(5.1g、16mmol)及び水酸化リチウム1水和物(1.4g、33mmol)を、1, 4-ジオキサン(60mL)及び水(60mL)の混合溶媒に溶解し、室温で3時間攪拌した。反応混合物を半量に濃縮後、残渣に水を加え酢酸エチルで洗浄した。得られた水層に希塩酸を加え酸性とし、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下留去し、標題化合物を3.1g得た(収率67%)。

10

【0522】

¹H-NMRデータ(CDCl₃/TMS δ(ppm)) : 7.13(1H,s,J=7.6Hz)、7.26-7.30(2H,m)、7.56-7.61(3H,m)、8.68(1H,d,J=7.2Hz)、13.55(1H,s)

【0523】

[参考例5]

(製造中間体) 1, 2-ジヒドロ-1-(ジメチルアミノ)-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)-ピリジン-3-カルボン酸の製造(製造中間体VI-19)

【0524】

(1) 2-(ジメチルアミノ)カルバモイル酢酸エチルエステルの製造

エチルマロニルクロリド(5.0g、33mmol)を、N,N-ジメチルヒドラジン(4.0g、67mmol)、トリエチルアミン(6.7g、66mmol)及びアセトニトリル(30mL)の混合溶液へ10℃以下に加え、更に室温で一晩攪拌した。反応混合物にクエン酸水溶液を加えて、クロロホルムで抽出した。有機層を水で洗浄し、乾燥、濃縮して目的物を4.6g得た(収率79%)。

20

【0525】

(2) 1, 2-ジヒドロ-1-(ジメチルアミノ)-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸エチルエステルの製造

前記で製造した2-(ジメチルアミノ)カルバモイル酢酸エチルエステル(4.6g、26mmol)、4-エトキシ-1, 1, 1-トリフルオロ-3-ブテン-2-オン4.4g(26mmol)及びTHF(50mL)の混合液へ、DBU(4.0g、26mmol)を室温で滴下し、更に70℃で5時間加熱攪拌した。クエン酸水溶液を加えて酢酸エチルで抽出した。有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液、水で洗浄し、乾燥、濃縮して得られた油状物をカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=4/1~2/3)にて精製し、目的物を2.0g得た(収率22%)。

30

【0526】

¹H-NMRデータ(CDCl₃/TMS δ(ppm)) : 1.31(3H,t,J=7.1Hz)、3.04(6H,s) 4.36(2H,q,J=7.2Hz)、6.57(1H,d,J=7.6Hz)、8.04(1H,d,J=7.4Hz)

【0527】

(3) 1, 2-ジヒドロ-1-(ジメチルアミノ)-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸の製造

前記で製造した1, 2-ジヒドロ-1-(ジメチルアミノ)-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸エチルエステル(2.0g、7.2mmol)及び水酸化リチウム1水和物(0.6g、14mmol)を、1, 4-ジオキサン(10mL)及び水(3mL)の混合溶媒に溶解し、室温で一晩攪拌した。炭酸水素ナトリウム溶液を加え酢酸エチルで抽出し、水層をクエン酸で酸性化した後、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、乾燥、濃縮して目的物を1.50g得た。(収率83%)

40

【0528】

¹H-NMRデータ(CDCl₃/TMS δ(ppm)) : 3.08(6H,s)、6.91(1H,d,J=7.6Hz)、8.51(1H,d,J=7.4Hz)、13.62(1H,br)

50

【0529】

〔参考例6〕

(製造中間体) 1, 2-ジヒドロ-1-(2-メチル-2-プロペン-1-イル)-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸の製造 (製造中間体VI-7)

【0530】

(1) 1, 2-ジヒドロ-1-(2-メチル-2-プロペン-1-イル)-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸メチルエステルの製造

ヘキサンで洗浄した水素化ナトリウム (鉱油中60%、2.2g、55mmol) をN, N-ジメチルホルムアミド (70mL) に懸濁させ、氷冷下、1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸メチルエステル (10.0g、45mmol) を徐々に加えた後、室温で20分攪拌した。3-ブロモ-2-メチルプロペン (7.9g、59mmol) を加え、60℃で6時間攪拌した。冷却後、水を加えて酢酸エチルで抽出した。有機層をクエン酸水溶液、水で洗浄、乾燥、濃縮して、2-(2-メチル-2-プロペン-1-イルオキシ)-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸メチルエステルと1, 2-ジヒドロ-1-(2-メチル-2-プロペン-1-イル)-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸メチルエステルの混合物を得た。この混合物をクロロホルム (50mL) に溶解し、窒素雰囲気下で、ジクロロビス (ベンゾニトリル) パラジウム (II) (1.7g、4.4mmol) を加え、室温で一晩反応させた。炭酸水素ナトリウム溶液を加え、有機層をクエン酸水溶液、水で洗浄し、乾燥、濃縮して得られた油状物をカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒: ヘキサン/酢酸エチル=4/1~2/3) で精製して、目的物を7.5g得た。

【0531】

$^1\text{H-NMR}$ データ (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 1.82(3H,s)、3.93(3H,s)、4.27(1H,s)、4.63(2H,s)、4.83(1H,s)、6.74(1H,d,J=7.6Hz)、8.10(1H,d,J=7.6Hz)

【0532】

(2) 1, 2-ジヒドロ-1-(2-メチル-2-プロペン-1-イル)-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸の製造

上記で得られた1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸メチルエステル (1.54g、5.6mmol) を1, 4-ジオキサン (30mL) 及び水 (10mL) の混合溶媒に加え、水酸化リチウム1水和物 (0.5g、12mmol) を加え、室温で一晩反応させた。炭酸水素ナトリウム溶液を加え、酢酸エチルで抽出し、水層をクエン酸で酸性化した後、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、乾燥、濃縮して目的物を1.36g得た。

【0533】

$^1\text{H-NMR}$ データ (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 1.87(3H,s)、4.23(1H,s)、4.75 (2H,s)、4.90 (1H,s)、7.06(1H,d,J=7.6Hz)、8.60(1H,d,J=7.6Hz)、13.80(1H,br)

【0534】

〔参考例7〕

(製造中間体) 1, 2-ジヒドロ-1-エチルスルホニルメチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸の製造 (製造中間体VI-45)

【0535】

(1) 1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸メチルエステルの製造

1, 2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-6-(トリフルオロメチル)ピリジン-3-カルボン酸 (114.0g、0.52mol) をジクロロメタン (500mL) に溶解し、オキサリクロリド (99g、0.78mol) を室温下に加え、N, N'-ジメチルホルムアミド (1mL) を加えて、2時間加熱還流させた。溶媒を留去し、アセトニトリル (500mL) を加え、メタノール (33g、1.03mol) とトリエチルアミン (104g、1.03mol) の混合液を、氷冷下で滴下した。室温下で2時間反応させ

た後、溶媒を留去し、炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、クロロホルムで抽出した。有機層をクエン酸水溶液及び水で洗浄し、乾燥、濃縮して得られた油状物をカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝４／１～１／１）で精製して、目的物を１１３．５ｇ得た（収率９４％）。

【０５３６】

¹H-NMR データ (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 3.67(3H,s)、3.93(3H,s)、6.70(1H,d,J=7.3Hz)、8.08(1H,d,J=7.3Hz)

【０５３７】

(２) １-ブロモメチル-１, ２-ジヒドロ-２-オキソ-６-(トリフルオロメチル)ピリジン-３-カルボン酸メチルエステルの製造

10

上記で得られた１, ２-ジヒドロ-１-メチル-２-オキソ-６-(トリフルオロメチル)ピリジン-３-カルボン酸メチルエステル（３０．０ｇ、０．１２８ｍｏｌ）を四塩化炭素４００ｍＬに加え、N-ブロモスクシンイミド（６８．３ｇ、０．３８４ｍｏｌ）と２, ２'-アズビスイソブチロニトリル０．２ｇを加えて、５００Ｗタングステンランプで照射しながら、１６時間還流させた。冷却後、固体をろ別して、濃縮して得られた油状物をカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝４／１～３／２）で精製して、目的物を２４．０ｇ得た（収率６０％）。

【０５３８】

¹H-NMR データ (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 3.94(3H,s)、5.38(1H,br)、6.21(1H,br)、6.80(1H,d,J=7.3Hz)、8.13(1H,d,J=7.3Hz)

20

【０５３９】

(３) １, ２-ジヒドロ-１-エチルチオメチル-２-オキソ-６-(トリフルオロメチル)ピリジン-３-カルボン酸メチルエステルの製造

エチルメルカプタン（３．０ｇ、４８ｍｍｏｌ）及び炭酸カリウム（６．６ｇ、４８ｍｍｏｌ）をN, N'-ジメチルホルムアミド（５０ｍＬ）に懸濁させ、この懸濁液に上記で得られた１-ブロモメチル-１, ２-ジヒドロ-２-オキソ-６-(トリフルオロメチル)ピリジン-３-カルボン酸メチルエステル（１０．０ｇ、３２ｍｍｏｌ）のN, N'-ジメチルホルムアミド３０ｍＬ溶液を室温下で滴下した。室温下で２時間攪拌した後、水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層をクエン酸水溶液及び水で洗浄し、乾燥、濃縮して得られた油状物をカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝４／１～３／２）で精製して、目的物を６．７９ｇ得た（収率７２％）。

30

【０５４０】

¹H-NMR データ (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 1.26(3H,t)、2.94(2H,q)、3.93(3H,s)、5.25(2H,br)、6.71(1H,d,J=7.4Hz)、8.08(1H,d,J=7.4Hz)

【０５４１】

(４) １, ２-ジヒドロ-１-エチルスルホニルメチル-２-オキソ-６-(トリフルオロメチル)ピリジン-３-カルボン酸メチルエステルの製造

上記で得られた１, ２-ジヒドロ-１-エチルチオメチル-２-オキソ-６-(トリフルオロメチル)ピリジン-３-カルボン酸メチルエステル（６．７９ｇ、２３ｍｍｏｌ）をクロロホルム１００ｍＬに溶解し、７０％m-クロロ過安息香酸（１２．５ｇ、５１ｍｍｏｌ）を、氷冷下で少量ずつ添加した後、室温下で一晩攪拌した。固体をろ別して、有機層をチオ硫酸ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水で洗浄し、乾燥、濃縮して目的物を７．３６ｇ得た（収率９８％）。

40

【０５４２】

¹H-NMR データ (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 1.48(3H,t)、3.39(2H,q)、3.93(3H,s)、5.39(2H,br)、6.85(1H,d,J=7.7Hz)、8.20(1H,d,J=7.7Hz)

【０５４３】

(５) １, ２-ジヒドロ-１-エチルスルホニルメチル-２-オキソ-６-(トリフルオロメチル)ピリジン-３-カルボン酸の製造

上記で得られた１, ２-ジヒドロ-１-エチルスルホニルメチル-２-オキソ-６-(

50

トリフルオロメチル) ピリジン-3-カルボン酸メチルエステル (7.36 g、22 mmol) を 1, 4-ジオキサン (50 mL) に溶解し、6 N 塩酸 (45 mL) を添加し、50 °C で一晩撹拌した。反応混合物を水にあげ、酢酸エチルで抽出した。有機層に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて分液し、水層にクエン酸を加え酸性化した。水を酢酸エチルで抽出し、有機層を水洗し、乾燥、濃縮し、得られた結晶をジイソプロピルエーテルで洗浄し、目的物を 5.76 g 得た。(収率 82%)

【0544】

¹H-NMR データ (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 1.52(3H,t)、3.38(2H,q)、5.46(2H,br), 7.15(1H,d,J=7.7Hz)、8.65(1H,d,J=7.7Hz)

【0545】

10

[参考例 8]

(製造中間体) 6-シアノ-1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸の製造 (製造中間体 VI-64)

【0546】

(1) 1, 2-ジヒドロ-6-メチル-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸の製造

3-オキソ-3-(フェニルアミノ)プロピオン酸エチル (56.8 g、0.27 mol) 及び 4-メトキシ-3-ブテン-2-オン (30.2 g、0.30 mol) をエタノール (300 mL) に溶解し、室温下で 20% ナトリウムエトキシド (112 g、0.33 mol) を滴下した。滴下終了後、8 時間加熱還流した。反応混合物を冷却後、減圧下で濃縮し、得られた残渣を 1, 4-ジオキサン (200 mL) と水 (200 mL) の混合溶液に溶解した。この溶液に水酸化リチウム-水和物 (23.0 g、0.55 mol) を加えて室温下で一晩撹拌した。反応混合物を水にあげ、酢酸エチルで洗浄した。水層にクエン酸を加え酸性にした後、クロロホルムで抽出した。有機層を水洗し、乾燥、濃縮し、得られた結晶を酢酸エチルで洗浄し、目的物を 43.4 g 得た。(収率 69%)

20

【0547】

¹H-NMR データ (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 2.15(3H,s)、6.53(1H,d,J=7.4Hz)、7.22(2H,m)、7.54(3H,m)、8.48(1H,d,J=7.3Hz)、13.98(1H,s)

【0548】

(2) 1, 2-ジヒドロ-6-メチル-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸エチルエステルの製造

30

上記で得られた 1, 2-ジヒドロ-6-メチル-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸の 33.4 g (0.146 mol) をジクロロメタン (150 mL) に溶解し、オキサリルクロリド (37.1 g、0.29 mol) を室温下に加え、N, N'-ジメチルホルムアミド 5 滴を加えて、2 時間加熱還流させた。溶媒を留去し、アセトニトリル (250 mL) を加え、この混合物にエタノール (13.4 g、0.29 mol) とトリエチルアミン (29.5 g、0.29 mol) の混合液を、氷冷下で滴下した。室温下で 2 時間反応させた後、溶媒を留去し、クエン酸水溶液を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を水洗し、乾燥、濃縮し、得られた固体をヘキサン/酢酸エチル = 1/1 の混合溶媒で洗浄して、目的物を 33.1 g 得た (収率 88%)。

40

【0549】

¹H-NMR データ (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 1.33(3H,s)、2.03(3H,s)、4.31(2H,q)、6.19(1H,d,J=7.4Hz)、7.16(2H,m)、7.43(3H,m)、8.17(1H,d,J=7.4Hz)

【0550】

(3) 5-ブロモ-6-ブロモメチル-1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸エチルエステルの製造

上記で得られた 1, 2-ジヒドロ-6-メチル-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸エチルエステル (33.1 g、0.129 mol) を四塩化炭素 (400 mL) に加え、N-ブロモスクシンイミド (57.0 g、0.32 mol) と 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.2 g を加えて、500 W タングステンランプで光照射しながら

50

ら、5時間還流させた。反応混合物を冷却後、固体をろ別し、ろ液を濃縮して得られた固体をヘキサン／酢酸エチル＝1／1の混合溶媒で洗浄して、目的物を45.3g得た（収率85％）。

【0551】

¹H-NMRデータ（CDCl₃/TMS δ (ppm)）：1.34(3H,t)、2.04(3H,s)、4.1(2H,s)、4.33(2H,q)、7.30(2H,m)、7.50(3H,m)、8.30(1H,s)

【0552】

(4) 5-ブロモ-1, 2-ジヒドロ-6-ヒドロキシメチル-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸エチルエステルの製造

上記で得られた5-ブロモ-6-ブロモメチル-1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸エチルエステル（25.9g、62mmol）を1, 4-ジオキサン（100mL）と水（50mL）に懸濁させ、この懸濁液に炭酸水素ナトリウム（15.7g、0.187mol）を加えて60℃で3時間反応させた。反応混合物を冷却後、水にあけ、クロロホルムで抽出し、有機層をクエン酸水溶液及び水で洗浄し、乾燥、濃縮した。得られた固体をヘキサン／酢酸エチル＝1／1の混合溶媒で洗浄し、目的物を16.1g得た。（収率73％）

【0553】

¹H-NMRデータ（CDCl₃/TMS δ (ppm)）：1.34(3H,t)、2.04(1H,s)、4.32(4H,m)、4.33(2H, 7.24(2H,m)、7.49(3H,m)、8.33(1H,s)

【0554】

(5) 1, 2-ジヒドロ-6-ヒドロキシメチル-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸エチルエステルの製造

上記で得られた5-ブロモ-1, 2-ジヒドロ-6-ヒドロキシメチル-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸エチルエステル（16.1g、46mmol）を酢酸エチル200mLに懸濁させ、窒素雰囲気下で、この懸濁液にギ酸アンモニウム（8.6g、0.136mol）、10%パラジウム炭素（1.6g）を加えて65℃で8時間反応させた。反応混合物を冷却し、不溶物をろ過し、濃縮して得られた固体をヘキサン／酢酸エチル＝1／1の混合溶媒で洗浄し、目的物を8.4g得た。（収率67％）

【0555】

¹H-NMRデータ（CDCl₃/TMS δ (ppm)）：1.32(3H,t)、2.95(1H,t)、4.05(2H,d)、4.29(2H,q)、6.55(1H,d,J=7.7Hz)、7.07 (2H,m)、7.45(3H,m)、8.24(1H,d,J=7.7Hz)

【0556】

(6) 1, 2-ジヒドロ-6-(ヒドロキシイミノ)メチル-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸エチルエステルの製造

上記で得られた1, 2-ジヒドロ-6-ヒドロキシメチル-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸エチルエステル（5.0g、18mmol）をジクロロメタン（50mL）に溶解し、DMP試薬（1, 1, 1-トリアセトキシ-1, 1-ジヒドロ-1, 2-ベンゾヨードキソール-3(1H)-オン）（9.3g、22mmol）を室温下で加え、一晩反応させた。反応混合物を、炭酸水素ナトリウム水溶液にあけ、クロロホルムで抽出し、有機層を水洗浄し、乾燥、濃縮して粗製の6-ホルミル-1-フェニル-1, 2-ジヒドロ-2-オキソピリジン-3-カルボン酸エチルエステルを得た。この粗製物を、エタノール（100mL）に溶解し、ヒドロキシルアミン塩酸塩（2.5g、36mmol）、酢酸カリウム（3.5g、36mmol）を加えて50℃で8時間反応させた。反応混合物を濃縮し、炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、温クロロホルムで抽出した。有機層を温水で洗浄し、乾燥、濃縮して得られた固体をイソプロピルエーテルで洗浄し、目的物を4.57g得た。（収率89％、2段階）

【0557】

¹H-NMRデータ（CDCl₃/TMS δ (ppm)）：1.33(3H,t)、4.32(2H,q)、6.86(1H,d,J=7.4Hz)、7.15 (2H,m)、7.47(3H,m)、8.23(1H,d,J=7.7Hz)、8.82(1H,s)

【0558】

10

20

30

40

50

(7) 6-シアノ-1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸エチルエステルの製造

上記で得られた1, 2-ジヒドロ-6-(ヒドロキシイミノ)メチル-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸エチルエステル(4.57 g, 16 mmol)をジクロロメタン(150 mL)に溶解し、WSC(N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N'-エチルカルボジイミド)(3.7 g, 19 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン(2.3 g, 19 mmol)を室温下に加えて50℃で5時間反応させた。反応混合物をクエン酸水溶液にあげ、分液し、有機層を水洗し、乾燥、濃縮した。得られた固体をイソプロピルエーテルで洗浄し、目的物を4.0 g得た。(収率93%)

【0559】

¹H-NMRデータ(CDCl₃/TMS δ(ppm)): 1.35(3H,t)、4.35(2H,q)、6.83(1H,d,J=7.1Hz)、7.26(2H,m)、7.52(3H,m)、8.12(1H,d,J=7.1Hz)

【0560】

(8) 6-シアノ-1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸の製造

上記で得られた6-シアノ-1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸エチルエステル(2.0 g, 16 mmol)を1, 4-ジオキサン(20 mL)及び水(5 mL)の混合溶媒に溶解し、室温下で水酸化リチウム-水和物(0.38 g, 9.1 mmol)を加えて一晩反応させた。反応混合物に水を加え、酢酸エチルで洗浄し、水層をクエン酸で酸性とし、クロロホルムで抽出した。有機層を水洗し、乾燥、濃縮して得られた固体をイソプロピルエーテルで洗浄し、目的物を1.20 g得た。(収率67%)

【0561】

¹H-NMRデータ(CDCl₃/TMS δ(ppm)): 7.15(1H,d,J=7.4Hz)、7.37(2H,m)、7.64(3H,m)、8.62(1H,d,J=7.1Hz)

【0562】

[参考例9]

(製造中間体) 6-ジフルオロメチル-1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸の製造(製造中間体VI-65)

【0563】

(1) 6-ジフルオロメチル-1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸エチルエステルの製造

1, 2-ジヒドロ-6-ヒドロキシメチル-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸エチルエステル(5.0 g, 18 mmol)をジクロロメタン(50 mL)に溶解し、DMP試薬(1, 1, 1-トリアセトキシ-1, 1-ジヒドロ-1, 2-ベンゾヨードキソール-3(1H)-オン)(8.5 g, 20 mmol)を室温下に加えて4時間反応させた。反応混合物を、炭酸水素ナトリウム水溶液にあげ、クロロホルムで抽出した。有機層を水洗し、乾燥、濃縮して粗製の6-ホルミル-1-フェニル-1, 2-ジヒドロ-2-オキソピリジン-3-カルボン酸エチルエステルを得た。この粗製物を、ジクロロメタン(50 mL)に溶解し、この溶液に窒素雰囲気下でDAST試薬(ジエチルアミノ硫黄三フッ化物)(4.8 g, 30 mmol)を5℃に加えて室温下で一晩反応させた。反応混合物を水にあげ、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液及び水で洗浄し、乾燥、濃縮した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒: ヘキサン/酢酸エチル=4/1~3/2)で精製し、得られた固体をヘキサン/酢酸エチル=1/1の混合溶液で洗浄し、目的物を2.29 g得た(収率57%、2段階)。

【0564】

¹H-NMRデータ(CDCl₃/TMS δ(ppm)): 1.34(3H,t)、4.34(2H,q)、6.04(1H,J=53 Hz)、6.70(1H,d,J=7.4Hz)、7.24(2H,m)、7.50(3H,m)、8.25(1H,d,J=7.7Hz)

【0565】

(2) 6-ジフルオロメチル-1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニルピリジン-

10

20

30

40

50

3-カルボン酸の製造

上記で得られた6-ジフルオロメチル-1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸エチルエステル(1.52 g、5.2 mmol)を1, 4-ジオキサン(20 mL)と水(5 mL)の混合溶媒に溶解し、室温下で水酸化リチウム-水和物(0.43 g、10.2 mmol)を加えて一晚反応させた。反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出し、水層にクエン酸を加え酸性とし、酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、乾燥、濃縮して得られた固体をイソプロピルエーテルで洗浄し、目的物を1.22 g得た。(収率89%)

【0566】

$^1\text{H-NMR}$ データ (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 6.13(1H, J=53Hz)、7.03(1H, d, J=7.4Hz)、7.26 (2H, m)、7.63(3H, m)、8.691(1H, d, J=7.7Hz)

10

【0567】

〔参考例10〕

(製造中間体) 1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニル-6-(n-プロピルスルホニルメチル)ピリジン-3-カルボン酸の製造(製造中間体IV-66)

【0568】

(1) 1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニル-6-(n-プロピルチオメチル)ピリジン-3-カルボン酸エチルエステルの製造

1, 2-ジヒドロ-6-ヒドロキシメチル-2-オキソ-1-フェニルピリジン-3-カルボン酸エチルエステル(5.0 g、18 mmol)をジクロロメタン(100 mL)に溶解し、この溶液に窒素雰囲気下で三臭化リン(1.95 g、7.2 mmol)を -20°C で加えて4時間反応させた。反応混合物を水にあけて分液し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液及び水で洗浄し、乾燥、濃縮して粗製の目的物を3.30 g得た。この粗製物を、N, N'-ジメチルホルムアミド(30 mL)に溶解し、炭酸カリウム(2.0 g、14 mmol)、プロピルメルカプタン(1.1 g、14 mmol)を加えて室温下で2時間反応させた。反応混合物を水にあけ、酢酸エチルで抽出し、有機層をクエン酸水溶液及び水で洗浄し、乾燥、濃縮した。得られた油状物をカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=3/2)で精製し、目的物を1.17 g得た(収率20%、2段階)。

20

【0569】

$^1\text{H-NMR}$ データ (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 0.89(3H, t)、1.33(3H, t)、1.41(2H, m)、2.34(2H, t)、3.25(2H, s)、4.31(2H, q)、6.33(1H, d, J=7.4Hz)、7.23(2H, m)、7.44(3H, m)、8.19(1H, d, J=7.7Hz)

30

【0570】

(2) 1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニル-6-(n-プロピルスルホニルメチル)ピリジン-3-カルボン酸エチルエステルの製造

上記で得られた1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニル-6-(n-プロピルチオメチル)ピリジン-3-カルボン酸エチルエステル(1.95 g、5.9 mmol)をクロロホルム(50 mL)に溶解し、65% m-クロロ過安息香酸(3.4 g、12.8 mmol)を、氷冷下で少量ずつ添加した後、室温下で一晩撹拌した。反応混合物の固体を濾別して、ろ液の有機層をチオ硫酸ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び水で洗浄し、乾燥、濃縮して目的物を2.03 g得た(収率95%)。

40

【0571】

$^1\text{H-NMR}$ データ (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 0.96(3H, t)、1.33(3H, t)、1.58(2H, m)、2.77(2H, t)、3.98(2H, s)、4.32(2H, q)、6.61(1H, d, J=7.4Hz)、7.26(2H, m)、7.50(3H, m)、8.20(1H, d, J=7.7Hz)

【0572】

(3) 1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニル-6-(n-プロピルスルホニルメチル)ピリジン-3-カルボン酸の製造

上記で得られた1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-フェニル-6-(n-プロピルス

50

ルホニルメチル) ピリジン-3-カルボン酸エチルエステル (2.03 g、5.6 mmol) を1, 4-ジオキサン (10 mL) に溶解し、6 N塩酸 (10 mL) を添加した後、50 °Cで1時間攪拌した。反応混合物を水にあげ、酢酸エチルで抽出し、有機層に炭酸水素ナトリウムを加え抽出した。水層にクエン酸を加え酸性化し、クロロホルムで抽出し、水洗、乾燥、濃縮して得られた結晶をジイソプロピルエーテルで洗浄し、目的物を1.84 g得た。(収率98%)

【0573】

¹H-NMRデータ (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 0.98(3H,t)、1.60(2H,m)、2.85(2H,m)、4.08(2H,s)、6.91(1H,d,J=7.4Hz)、7.34(2H,m)、7.62(3H,m)、8.58(1H,d,J=7.7Hz)

10

【0574】

[参考例11]

(製造中間体) 1, 2-ジヒドロ-1-メチル-6-メチルチオ-2-オキソピリジン-3-カルボン酸の製造 (製造中間体 I V-67)

【0575】

(1) 2-ヒドロキシ-6-メチルチオピリジン-3-カルボン酸メチルの製造

N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) (70 mL) とメチルメルカプタンナトリウム 8.6 g (0.12 mol) の混合液に、2-ヒドロキシ-6-クロロピリジン-3-カルボン酸メチル 7.69 g (41.0 mmol) のDMF溶液 (40 mL) を40 °Cで滴下した。この混合物を1時間攪拌した後、水にあげて酢酸エチルで抽出し、有機層を乾燥し、溶媒を減圧下留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を4.91 g (収率60%) 得た。

20

【0576】

(2) 1, 2-ジヒドロ-1-メチル-6-メチルチオ-2-オキソピリジン-3-カルボン酸メチルの製造

水素化ナトリウム (60%ディスパージョン、0.40 g、10 mmol) とジメトキシエタン (24 mL) の懸濁液に、2-ヒドロキシ-6-メチルチオピリジン-3-カルボン酸メチル (2.0 g、10 mmol) のDMF溶液 (6 mL) を氷冷下で滴下した。室温で15分間攪拌した後、リチウムブロミド (1.7 g、20 mmol) を加え、15分間攪拌した。反応混合液を60 °Cに加温し、ヨウ化メチル (2.8 g、20 mmol) を滴下し、更に3時間攪拌した。室温冷却後、反応混合液を水にあげて酢酸エチルで抽出し、有機層を乾燥した後、溶媒を減圧下留去す。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物を2.1 g (収率98%) 得た。

30

【0577】

(3) 1, 2-ジヒドロ-1-メチル-6-メチルチオ-2-オキソピリジン-3-カルボン酸の製造

1, 2-ジヒドロ-1-メチル-6-メチルチオ-2-オキソピリジン-3-カルボン酸メチル (2.1 g、9.8 mmol) と水酸化リチウム1水和物 (0.50 g、12 mmol) をTHF (30 mL) と水 (2 mL) の混合溶媒に溶解し、室温で1昼夜攪拌した。反応混合液を減圧下濃縮して得られた残渣に飽和重曹水と酢酸エチルの混合液を加え、分液抽出した。得られた水層に希塩酸を加えることによりpH 3~4としてからクロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下留去して目的物を1.6 g (収率82%) 得た。

40

【0578】

¹H-NMRデータ (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 2.64(3H,s)、3.72(3H,s)、6.30(1H,d,J=8.0Hz)、8.35(1H,d,J=8.2Hz)、14.1(1H,s)。

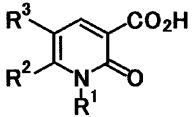
【0579】

前記参考例に準じて製造した化合物の構造式と物性値を、前記参考例を含め表32及び表33に示す。尚、表中の記号は前記と同様の意味を表し、化合物番号は以後の記載において参照される。

50

【0580】

【表32】

					
化合物番号	R ¹	R ²	R ³	融点(°C)又は屈折率(n _D ²⁰)	
VI-1	Me	CF ₃	H	融点	98-99
VI-2	Et	CF ₃	H	融点	73-74
VI-3	Pr-n	CF ₃	H	融点	66-67
VI-4	Pr-i	CF ₃	H		
VI-5	Pr-c	CF ₃	H	融点	136-137
VI-6	CH ₂ CH=CH ₂	CF ₃	H		
VI-7	CH ₂ C(Me)=CH ₂	CF ₃	H		
VI-8	CH ₂ C≡CH	CF ₃	H		
VI-9	Bu-n	CF ₃	H		
VI-10	Bu-i	CF ₃	H		
VI-11	Bu-s	CF ₃	H	融点	48-50
VI-12	Bu-t	CF ₃	H		
VI-13	Pen-c	CF ₃	H	融点	59-62
VI-14	CH ₂ CF ₃	CF ₃	H	融点	77-79
VI-15	CH ₂ Br	CF ₃	H	融点	88-90
VI-16	CH ₂ CH ₂ CH=CMe ₂	CF ₃	H	融点	75-76
VI-17	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ C(Me)=CF ₂	CF ₃	H	融点	72-74
VI-18	CH ₂ CH ₂ CH=CCl ₂	CF ₃	H	融点	111-113
VI-19	NH ₂	CF ₃	H		
VI-20	NMe ₂	CF ₃	H	融点	99-100
VI-21		CF ₃	H	融点	189-191
VI-22		CF ₃	H	融点	292-295
VI-23	NHC(=O)OMe	CF ₃	H	融点	155-157
VI-24	NHC(=O)OEt	CF ₃	H	融点	125-126
VI-25	N(Me)C(=O)OMe	CF ₃	H	融点	109-110
VI-26	N(Et)C(=O)OMe	CF ₃	H	融点	86-88
VI-27	N(Me)C(=O)OBu-t	CF ₃	H	融点	104-105
VI-28	N(Et)C(=O)OBu-t	CF ₃	H	融点	82-83
VI-29	N(Me)C(=O)OBn	CF ₃	H	融点	128-129
VI-30	CH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	融点	39-42
VI-31	CH(Me)CH ₂ OMe	CF ₃	H	屈折率	1.4843
VI-32	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	屈折率	1.4929
VI-33	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	H	融点	54-55
VI-34	CH ₂ CH(OMe) ₂	CF ₃	H	屈折率	1.4927

【0581】

10

20

30

40

【表 3 3】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	融点(℃)又は屈折率(n _D ²⁰)	
VI-35		CF ₃	H	屈折率	1.5127
VI-36		CF ₃	H	融点	92-94
VI-37		CF ₃	H	屈折率	1.5141
VI-38	CH ₂ SCN	CF ₃	H	融点	114-116
VI-39	CH ₂ SPr-c	CF ₃	H	融点	65-66
VI-40	CH ₂ SBu-t	CF ₃	H	融点	73-74
VI-41	CH ₂ SCH ₂ Pr-c	CF ₃	H	融点	1.5364
VI-42	CH ₂ SPen-c	CF ₃	H	融点	76-78
VI-43	CH ₂ SHex-c	CF ₃	H	融点	101-102
VI-44	CH ₂ SO ₂ Me	CF ₃	H	融点	137-139
VI-45	CH ₂ SO ₂ Et	CF ₃	H	融点	159-161
VI-46	CH ₂ SO ₂ Pr-i	CF ₃	H	融点	109-111
VI-47	CH ₂ SO ₂ Pr-c	CF ₃	H	融点	196-198
VI-48	CH ₂ SO ₂ Bu-t	CF ₃	H	融点	149-150
VI-49	CH ₂ SO ₂ CH ₂ Pr-c	CF ₃	H	融点	118-120
VI-50	CH ₂ SO ₂ Pen-c	CF ₃	H	融点	132-133
VI-51	CH ₂ SO ₂ Hex-c	CF ₃	H	融点	181-182
VI-52	CH ₂ SO ₂ CF ₃	CF ₃	H	融点	94-96
VI-53	CH ₂ SO ₂ CH ₂ CF ₃	CF ₃	H	融点	165-166
VI-54	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ Me	CF ₃	H	融点	110-112
VI-55	CH ₂ CH ₂ SO ₂ Me	CF ₃	H	融点	94-96
VI-56	Ph	CF ₃	H	融点	108-111
VI-57	Ph(3-SMe)	CF ₃	H	融点	145-147
VI-58	Ph(3,4-di-Cl)	CF ₃	H	融点	172-174
VI-59	Ph(2,6-di-F)	CF ₃	H	融点	141-143
VI-60		CF ₃	H	融点	134-136
VI-61	OMe	CF ₃	H	融点	89-90
VI-62		CF ₃	H	融点	108-110
VI-63		CF ₃	H	屈折率	1.5127
VI-64	Ph	CN	H	融点	172-173
VI-65	Ph	CHF ₂	H	融点	160-163
VI-66	Ph	CH ₂ SO ₂ Pr-n	H	融点	170-171
VI-67	Me	SMe	H	融点	
VI-68	Ph	Me	H	融点	210-211

【0582】

次に代表的な製剤例をあげて製剤方法を具体的に説明する。化合物、添加剤の種類及び配合比率は、これのみに限定されることなく広い範囲で変更可能である。以下の説明において「部」は重量部を意味する。

【0583】

〈製剤例1〉 水和剤

化合物番号 I-1 の化合物	10 部
ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル	0.5 部
β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩	0.5 部
珪藻土	20 部
クレー	69 部

以上を均一に混合粉碎して水和剤とした。又、化合物番号 I-1 に代えて、表 1～21 に記載の化合物各々を用いて同様に水和剤を得ることができた。

【0584】

〈製剤例2〉 フロアブル剤

化合物番号 I V - 1 4 0 の化合物	2 0 部
水	6 9 部
ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸塩	4 部
エチレングリコール	7 部

以上にシリコン A F - 1 1 8 N (旭化成工業株式会社製) を全量に対し 2 0 0 p p m 加え、高速攪拌機にて 3 0 分間混合した後、湿式粉碎機にて粉碎しフロアブル剤とした。又、化合物番 I V - 1 4 4 に代えて、表 1 ~ 2 1 に記載の化合物各々を用いて同様にフロアブル剤を得ることができた。

10

【0585】

〈製剤例3〉 乳剤

化合物番号 I - 7 2 の化合物	3 0 部
キシレンとイソホロンの等量混合物	6 0 部
ポリオキシエチレンソルビタンアルキレート	4 部
ポリオキシエチレンポリアルキルアリールエーテル	4 部
アルキルアリールスルホネート	2 部

以上を均一に溶解して乳剤とした。又、化合物番号 I - 7 2 に代えて、表 1 ~ 2 1 に記載の化合物各々を用いて同様に乳剤を得ることができた。

20

【0586】

〈製剤例4〉 粒剤

化合物番号 I I I - 3 3 の化合物	1 0 部
タルクとベントナイトの (1 : 3) 混合物	8 0 部
ホワイトカーボン	5 部
ポリオキシエチレンソルビタンアルキレート	2 部
ポリオキシエチレンポリアルキルアリールエーテル	2 部
アルキルアリールスルホネート	1 部

以上を均一に混合粉碎した。この混合物に水 1 0 部相当量を加えて練合し、押出式造粒機を用いて直径 0 . 7 m m のふるい穴から押し出して乾燥した後 0 . 5 ~ 1 m m の長さに切断し、粒剤とした。又、化合物番号 I I I - 3 3 に代えて、表 1 ~ 2 1 に記載の化合物各々を用いて同様に粒剤を得ることができた。

30

【0587】

又、表 1 ~ 2 1 に記載の化合物は、製剤例 1 ~ 4 に準じて同様の各種製剤を製造することができた。

【0588】

次に試験例をあげて本発明化合物の奏する効果を説明する。

【0589】

〈試験例1〉 水田土壌処理による除草効果試験

1 0 0 c m ² プラスチックポットに水田土壌を充填し、代掻後、タイヌビエ、コナギ、アオビユの種子を播種し、水深 3 c m に湛水した。翌日、製剤例 1 に準じて調製した水和剤を水で希釈し、水面滴下した。施用量は、有効成分を、1 ヘクタール当り 1 0 0 0 g 相当とした。その後、温室内で育成し、処理後 2 1 日目に表 3 4 の基準に従って除草効果を調査し、その結果を表 3 4 ~ 表 4 4 に示す。

40

【0590】

【表 3 4】

指 数	除草効果（生育抑制程度）及び薬害
5	90%以上の抑制の除草効果、薬害
4	70%以上90%未満の除草効果、薬害
3	50%以上70%未満の除草効果、薬害
2	30%以上50%未満の除草効果、薬害
1	10%以上30%未満の除草効果、薬害
0	0%以上10%未満の除草効果、薬害

【0 5 9 1】

10

【表 3 5】

化合物番号	タイムピエ	コナギ	イヌホタルイ
I-1	5	5	5
I-2	5	5	5
I-3	5	5	5
I-4	5	5	5
I-5	5	5	5
I-6	5	5	5
I-7	5	5	5
I-9	5	5	5
I-10	5	5	5
I-11	5	5	5
I-12	5	5	5
I-13	5	5	5
I-14	5	5	5
I-16	5	5	5
I-18	5	5	5
I-20	5	5	5
I-26	5	5	5
I-27	5	5	5
I-28	5	5	4
I-30	3	5	3
I-31	5	5	5
I-32	5	5	5
I-33	5	5	5
I-34	5	5	5
I-42	5	5	5
I-43	5	4	5
I-44	5	5	5
I-46	5	5	5
I-47	5	5	5
I-48	5	5	5
I-49	5	5	5
I-50	5	5	5
I-51	5	5	5
I-52	5	5	5
I-53	5	5	5
I-54	5	5	5
I-55	5	5	5
I-56	5	5	5
I-57	5	5	5
I-58	5	5	5
I-59	5	5	5
I-60	5	5	5
I-61	5	5	4

20

30

40

【0 5 9 2】

50

【表 3 6】

化合物番号	タイヌビエ	コナギ	イヌホタルイ
I-62	5	5	4
I-63	5	5	5
I-64	4	5	5
I-66	5	5	5
I-67	5	5	5
I-69	5	5	5
I-70	5	5	5
I-71	5	5	5
I-72	5	5	5
I-73	5	5	5
I-74	5	5	5
I-75	5	5	5
I-76	5	5	5
I-77	5	5	5
I-78	5	5	5
I-79	5	5	5
I-80	5	5	5
I-81	5	5	5
I-82	5	5	5
I-83	5	5	5
I-85	5	5	5
I-86	5	5	5
I-87	5	5	5
I-88	5	5	5
I-89	5	5	5
I-90	5	5	5
I-91	5	5	5
I-92	5	5	5
I-93	5	5	5
I-94	5	5	5
I-95	5	5	5
I-96	5	5	5
I-97	4	5	4
I-98	5	5	5
I-99	5	5	5
I-100	5	5	5
I-101	5	5	5
I-102	5	5	5
I-103	5	5	5
I-104	5	5	5
I-105	5	5	5
I-106	5	5	5
I-107	5	5	5

10

20

30

【 0 5 9 3 】

【表 3 7】

化合物番号	タイヌビエ	コナギ	イヌホタルイ
I-108	5	5	5
I-109	4	5	5
I-110	5	5	5
I-111	5	5	5
I-112	5	5	5
I-113	5	5	5
I-114	5	5	5
I-115	5	5	5
I-116	5	5	5
I-117	5	5	5
I-118	5	5	5
I-119	5	5	5
I-120	5	5	5
I-121	5	5	5
I-122	5	5	5
I-123	5	5	5
I-124	5	5	5
I-126	5	5	5
I-127	4	4	3
I-128	5	5	5
I-129	5	4	5
I-133	5	5	5
I-137	5	5	5
I-138	5	5	5
I-140	5	5	5
I-142	5	5	5
I-147	5	5	5
I-148	5	5	5
I-149	5	5	5
I-150	5	5	5
I-151	5	5	5
I-153	5	5	5
I-154	5	5	5
I-156	5	5	5
I-157	5	5	5
I-158	5	5	5
I-159	5	5	5
I-160	5	5	5
I-161	5	5	5
I-162	5	5	5
I-163	5	5	5
I-164	5	5	5
I-165	5	5	5

10

20

30

【表 3 8】

化合物番号	タイヌビエ	コナギ	イヌホタルイ
I-166	5	5	5
I-167	5	5	5
I-168	5	5	5
I-169	5	5	5
I-170	5	5	5
I-171	5	5	5
I-172	5	5	5
I-173	5	5	5
I-174	5	5	5
I-175	5	5	5
I-176	5	5	5
I-177	5	5	5
I-178	5	5	5
I-179	5	5	5
I-180	5	5	5
I-182	5	5	5
I-186	5	5	5
I-189	5	5	5
I-190	5	5	5
I-191	5	5	5
I-192	5	5	5
I-193	5	5	5
I-194	5	5	5
I-195	5	5	5
I-196	5	5	4
I-197	5	5	5
I-202	5	5	5
I-215	5	5	5
I-221	5	5	5
I-222	5	5	5
I-223	5	5	5
I-224	5	5	5
I-225	5	5	5
I-226	5	5	5
I-227	5	5	5
I-229	4	5	4
I-230	5	5	5
I-231	5	5	5
I-232	5	5	5
I-233	5	5	5
I-235	5	5	5
I-236	5	5	5
I-238	5	5	5
I-243	5	5	5

10

20

30

【 0 5 9 5 】

【表 3 9】

化合物番号	タイヌビエ	コナギ	イヌホタルイ
II-1	5	5	5
II-2	5	5	5
II-3	5	5	5
II-5	5	5	5
II-7	5	5	5
II-8	5	5	5
II-9	5	5	5
II-11	5	5	5
II-12	5	5	5
II-13	5	5	5
II-14	5	5	5
II-15	5	5	5
II-16	5	5	5
II-17	5	5	5
II-19	5	5	5
II-22	5	5	5
II-25	5	5	5
II-27	5	5	5
II-29	5	5	5
II-30	5	5	5
II-31	5	5	5
II-32	5	5	5
II-33	5	5	5
II-34	5	5	5
II-35	5	5	5
II-40	5	5	5
II-41	5	5	4
II-44	5	5	5

10

20

【 0 5 9 6 】

【表 4 0】

化合物番号	タイヌビエ	コナギ	イヌホタルイ
III-1	5	5	5
III-2	5	5	5
III-3	5	5	5
III-5	5	5	5
III-6	5	5	5
III-8	5	5	5
III-10	5	5	5
III-11	5	5	5
III-14	5	5	5
III-15	5	5	5
III-18	5	5	5
III-19	5	5	5
III-20	5	5	5
III-21	5	5	5
III-22	5	5	5
III-23	5	5	5
III-24	5	5	5
III-25	5	5	5
III-28	5	5	5
III-29	5	5	5
III-31	5	5	5
III-32	5	5	5
III-33	5	5	5
III-34	5	5	5
III-35	5	5	5
III-37	5	5	4
III-38	5	5	5
III-42	5	5	5
III-43	5	5	5
III-44	5	5	5

10

20

【 0 5 9 7 】

30

【表 4 1】

化合物番号	タイヌビエ	コナギ	イヌホタルイ
IV-1	5	5	5
IV-2	5	5	5
IV-3	5	5	5
IV-4	5	5	5
IV-6	5	5	5
IV-8	5	5	5
IV-10	5	5	5
IV-11	5	5	5
IV-12	5	5	5
IV-13	5	5	5
IV-15	5	5	5
IV-18	5	5	5
IV-19	5	5	5
IV-21	5	5	5
IV-30	5	5	5
IV-32	5	5	5
IV-33	5	5	5
IV-34	5	5	5
IV-35	5	5	5
IV-36	5	5	5
IV-37	5	5	5
IV-38	5	5	5
IV-39	5	5	5
IV-47	5	5	5
IV-48	5	5	5
IV-49	5	5	3
IV-52	4	4	4
IV-53	4	4	4
IV-54	5	4	4
IV-55	4	5	4
IV-56	5	5	5
IV-57	5	5	2
IV-58	5	4	4
IV-59	4	4	3
IV-60	5	5	5
IV-61	5	5	5
IV-62	5	5	5
IV-63	5	5	5
IV-64	5	5	5
IV-66	5	5	5
IV-67	5	5	5
IV-68	4	5	4
IV-73	4	3	4
IV-74	4	4	5
IV-75	5	5	5

10

20

30

【 0 5 9 8 】

【表 4 2】

化合物番号	タイヌビエ	コナギ	イヌホタルイ
IV-76	4	5	5
IV-77	5	5	5
IV-80	5	5	5
IV-81	5	5	3
IV-82	5	5	3
IV-83	5	5	5
IV-84	5	5	5
IV-85	5	5	5
IV-86	5	5	4
IV-87	5	5	5
IV-88	5	5	4
IV-89	4	5	4
IV-90	5	5	5
IV-91	4	4	5
IV-92	5	5	5
IV-93	5	5	5
IV-94	5	5	5
IV-95	5	5	5
IV-96	5	5	4
IV-97	5	5	5
IV-98	5	5	5
IV-99	5	5	5
IV-100	5	5	5
IV-101	5	5	5
IV-103	4	5	4
IV-104	5	5	4
IV-106	5	5	5
IV-107	5	5	5
IV-108	5	4	5
IV-118	5	5	5
IV-119	5	5	5
IV-129	5	5	5
IV-130	5	5	5
IV-131	5	5	5
IV-132	5	5	5
IV-133	5	5	5
IV-134	5	5	5
IV-135	5	5	5
IV-136	5	5	5
IV-137	4	4	3
IV-138	5	5	5
IV-139	5	5	5
IV-140	5	5	5
IV-141	5	5	5
IV-142	5	5	5
IV-143	5	5	5

10

20

30

【 0 5 9 9 】

【表 4 3】

化合物番号	タイヌビエ	コナギ	イヌホタルイ
IV-146	5	5	5
IV-148	5	5	5
IV-174	5	5	5
IV-180	5	5	5
IV-189	5	5	5
IV-190	5	5	5
IV-191	5	5	5
IV-192	5	5	5
IV-193	5	5	5
IV-194	5	5	5
IV-196	5	5	5
IV-197	5	5	5
IV-198	5	5	5
IV-199	5	5	5
IV-200	5	5	5
IV-202	5	5	5
IV-203	5	5	5
IV-204	5	5	5
IV-205	5	5	5
IV-206	5	5	5
IV-207	5	5	5
IV-208	5	5	5
IV-213	5	5	5
IV-219	5	5	5
IV-220	5	5	5
IV-225	5	5	5
IV-228	5	5	5
IV-231	5	5	5
IV-236	5	5	5
IV-237	5	5	5
IV-238	4	5	5
IV-239	5	5	5
IV-240	5	5	5
IV-241	5	5	5
IV-242	5	4	5
IV-243	5	5	5

【0600】

【表 4 4】

化合物番号	タイヌビエ	コナギ	イヌホタルイ
V-9	5	5	5
V-21	5	5	5
V-23	5	5	5
V-24	5	5	5
V-25	5	5	5
V-26	5	5	4
比較化合物1	1	0	0
比較化合物2	0	0	0

【0601】

尚、表中の比較化合物1及び比較化合物2は、それぞれ欧州特許公開EP-283261号に記載された化合物番号70及び化合物番号34である。構造式を以下に示す。

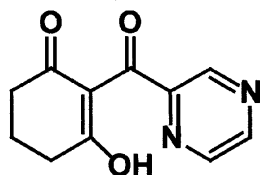
10

20

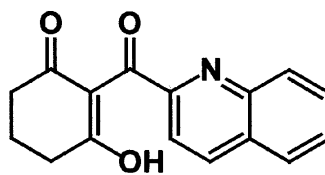
30

40

【化 3 2】



比較化合物 1



比較化合物 2

【0 6 0 2】

10

〈試験例 2〉 畑地土壌処理による除草効果試験

80 cm² プラスチックポットに畑土壌を充填し、イヌビエ、イチビ、アオビユの種子を播種して覆土した。製剤例 1 に準じて調製した水和剤を水で希釈し、1 ヘクタール当り有効成分が 1000 g になる様に、1 ヘクタール当り 1000 リットル相当を小型噴霧器で土壌表面に均一に散布した。その後、温室内で育成し、処理 21 日目に表 34 の基準に従って、除草効果を調査した。結果を表 45～表 50 に示す。

【0 6 0 3】

【表 4 5】

化合物番号	イヌビエ	エノコログサ	イチビ	アオビユ
I-1	5	4	5	5
I-3	5	5	5	5
I-4	5	4	5	5
I-5	5	5	5	5
I-6	5	5	5	5
I-7	5	5	5	5
I-9	4	4	5	5
I-10	5	3	5	3
I-11	5	4	5	5
I-16	5	5	5	5
I-18	5	5	5	5
I-20	5	5	5	5
I-26	5	5	5	5
I-31	5	5	5	5
I-32	5	5	5	5
I-33	5	3	5	5
I-34	5	5	5	5
I-44	5	5	5	5
I-46	5	3	5	5
I-48	5	4	5	5
I-49	5	4	5	5
I-50	5	5	5	5
I-51	5	5	5	5
I-52	5	5	5	5
I-53	5	5	5	5
I-54	5	4	5	5
I-55	5	5	5	5
I-56	4	5	5	5
I-57	5	5	5	5
I-58	5	5	5	5
I-59	5	4	5	5
I-60	5	5	5	5
I-63	5	4	5	5
I-66	5	5	5	5
I-67	5	5	5	5
I-70	5	5	5	5
I-71	5	5	5	5
I-72	5	5	5	5
I-73	5	5	5	5
I-74	5	5	5	5
I-75	5	5	5	5
I-76	5	5	5	5

10

20

30

【 0 6 0 4 】

【表 4 6】

化合物番号	イヌビエ	エノコログサ	イチビ	アオビユ
I-79	5	5	5	5
I-80	5	5	5	5
I-81	5	5	5	5
I-82	5	5	5	5
I-83	5	5	5	5
I-85	5	5	5	5
I-86	5	5	5	5
I-87	5	5	5	5
I-88	5	5	5	5
I-89	5	5	5	5
I-90	5	5	5	5
I-91	5	5	5	5
I-92	5	5	5	5
I-93	5	5	5	5
I-94	5	5	5	5
I-95	5	5	5	5
I-96	5	5	5	3
I-98	5	5	5	5
I-99	5	4	5	5
I-100	5	4	5	5
I-101	5	5	5	5
I-102	5	5	5	5
I-103	5	5	5	5
I-105	5	5	5	5
I-106	5	5	5	5
I-107	5	5	5	5
I-108	5	4	5	5
I-109	5	5	5	5
I-110	5	4	5	5
I-111	5	5	5	5
I-112	5	5	5	5
I-113	5	5	5	5
I-114	5	4	5	5
I-118	5	4	5	5
I-119	5	5	5	5
I-124	5	5	5	5
I-126	5	5	5	5
I-128	5	4	5	5
I-129	5	4	5	5
I-133	5	4	5	5
I-137	5	5	5	5

【 0 6 0 5】

10

20

30

【表 4 7】

化合物番号	イヌビエ	エノコログサ	イチビ	アオビユ
I-140	5	4	5	5
I-142	5	5	5	5
I-147	5	4	5	5
I-148	5	5	5	5
I-149	5	5	5	5
I-150	5	5	5	5
I-151	5	5	5	5
I-153	5	5	5	5
I-154	4	3	5	5
I-156	5	4	5	5
I-158	5	5	5	5
I-159	5	5	5	5
I-161	5	5	5	5
I-162	5	5	5	4
I-164	5	5	5	5
I-165	5	3	5	5
I-167	5	5	5	5
I-168	5	5	5	5
I-169	5	5	5	5
I-170	5	5	5	5
I-171	5	4	5	5
I-175	5	5	5	5
I-177	5	5	5	5
I-178	5	5	5	5
I-179	5	5	5	5
I-180	5	5	5	5
I-182	5	4	5	5
I-186	5	5	5	5
I-190	5	4	5	5
I-191	5	5	5	5
I-202	5	5	5	5
I-215	5	5	5	5
I-221	5	3	5	5
I-223	5	5	5	5
I-224	5	5	5	5
I-226	4	3	5	5
I-227	4	5	5	5
I-230	4	5	5	5
I-238	5	4	5	5
I-243	5	5	5	5
I-233	4	3	5	5

10

20

30

【 0 6 0 6 】

【表 4 8】

化合物番号	イヌビエ	エノコログサ	イチビ	アオビユ
II-5	5	5	5	5
II-14	4	3	5	5
II-22	4	4	5	5
II-25	5	5	5	5
II-29	5	5	5	5
II-31	5	5	5	5
II-32	5	5	5	5
II-33	5	5	5	5
II-34	5	5	5	5
II-40	5	5	5	5
II-41	4	5	5	5
II-42	5	3	5	5
II-44	5	5	5	5
III-1	5	5	5	5
III-3	5	5	5	5
III-5	5	5	5	5
III-6	5	5	5	5
III-10	5	5	5	5
III-11	4	4	5	5
III-14	4	4	5	5
III-15	5	5	5	5
III-18	5	3	5	5
III-19	5	5	5	5
III-20	5	5	5	5
III-21	5	5	5	5
III-22	5	5	5	5
III-23	5	5	5	5
III-24	5	5	5	5
III-25	5	5	5	5
III-26	5	5	5	5
III-27	5	5	5	5
III-28	5	5	5	5
III-29	5	5	5	5
III-30	5	5	5	5
III-32	5	5	5	5
III-33	4	5	5	5
III-34	5	5	5	5
III-35	5	5	5	5
III-37	4	4	5	4
III-38	5	3	5	5
III-42	4	3	5	5

10

20

30

【 0 6 0 7 】

【表 4 9】

化合物番号	イヌビエ	エノコログサ	イチビ	アオビユ
IV-1	5	4	5	5
IV-2	5	5	5	5
IV-3	5	5	5	5
IV-4	5	5	5	5
IV-6	5	5	5	5
IV-8	5	5	5	5
IV-10	5	5	5	5
IV-11	5	4	5	5
IV-18	5	5	5	5
IV-19	5	5	5	5
IV-21	3	5	5	5
IV-30	5	3	5	5
IV-31	4	3	4	5
IV-32	4	3	5	5
IV-33	5	5	5	5
IV-34	5	5	5	5
IV-35	5	5	5	5
IV-36	5	3	5	5
IV-37	5	5	5	5
IV-38	5	4	5	5
IV-39	5	3	4	4
IV-47	4	5	5	5
IV-48	4	5	5	5
IV-54	5	5	5	5
IV-55	5	5	4	5
IV-62	5	5	5	5
IV-68	4	4	5	5
IV-80	5	5	5	5
IV-81	5	5	5	5
IV-82	5	4	5	4
IV-83	5	5	5	5
IV-84	5	5	5	5
IV-85	5	5	5	5
IV-86	5	5	5	5
IV-87	5	5	5	5
IV-88	5	5	5	5
IV-89	5	4	5	4
IV-90	5	3	5	5
IV-92	5	5	5	5
IV-93	5	4	5	5
IV-94	5	4	5	5
IV-95	5	5	5	5

10

20

30

【 0 6 0 8 】

【表 5 0】

化合物番号	イヌビエ	エノコログサ	イチビ	アオビユ
IV-96	4	3	5	4
IV-97	5	4	5	5
IV-98	3	5	5	5
IV-99	5	3	4	4
IV-101	5	4	4	5
IV-106	5	5	5	5
IV-107	5	5	5	5
IV-118	5	5	5	5
IV-119	5	5	5	5
IV-129	4	3	5	5
IV-130	4	4	5	5
IV-131	4	3	4	5
IV-133	5	3	4	5
IV-140	5	5	5	5
IV-143	5	5	5	5
IV-146	5	5	5	5
IV-148	5	5	5	5
IV-174	5	5	5	5
IV-189	5	4	4	5
IV-190	5	5	5	5
IV-196	5	4	5	5
IV-197	4	4	5	5
IV-198	3	3	4	5
IV-199	5	4	5	5
IV-200	5	4	5	5
IV-202	5	5	5	5
IV-203	5	5	5	5
IV-204	5	5	5	5
IV-205	5	5	5	5
IV-207	5	5	5	5
IV-219	5	3	5	5
IV-237	4	4	4	5
IV-241	4	3	5	5
IV-243	5	3	5	5
V-21	5	5	5	5
V-22	4	4	5	5
V-23	5	5	5	5
V-25	5	5	5	5
比較化合物1	1	1	1	0
比較化合物2	3	0	2	2

【0609】

尚、表中の比較化合物1及び比較化合物2は、それぞれ欧州特許公開E P - 2 8 3 2 6 1号に記載された化合物番号70及び化合物番号34である。

【0610】

〈試験例3〉 畑地茎葉処理による除草効果試験

80cm² プラスチックポットに畑土壌を充填し、イヌビユ、イチビ、アオビユの種子を播種し、温室内で2週間育成後、製剤例1に準じて調製した水和剤を水で希釈し、1ヘクタール当り有効成分が1000gになる様に、1ヘクタール当り1000リットル相当を小型噴霧器で植物体の上方から全体に茎葉散布処理した。その後、温室内で育成し、処理14日目に表34の基準に従って、除草効果を調査した。その結果を表51～表58に示す。

【0611】

10

20

30

40

【表 5 1】

化合物番号	イヌビエ	エノコログサ	イチビ	アオビユ
I-1	4	3	5	5
I-2	5	5	5	5
I-3	5	5	5	5
I-4	5	3	5	5
I-5	5	5	5	5
I-6	5	5	5	5
I-7	5	5	5	5
I-9	5	4	5	5
I-10	5	4	5	5
I-11	5	5	5	5
I-12	5	5	5	5
I-13	5	5	5	5
I-14	5	5	5	5
I-16	5	5	5	5
I-18	5	5	5	5
I-20	5	5	5	5
I-26	4	4	5	5
I-27	4	3	5	5
I-28	5	5	5	5
I-31	5	5	5	5
I-32	5	5	5	5
I-33	5	4	5	5
I-34	5	5	5	5
I-42	5	5	5	5
I-43	5	4	5	5
I-44	5	5	5	5
I-46	5	3	5	5
I-47	5	4	5	5
I-48	5	5	5	5
I-49	5	5	5	5
I-50	5	3	5	5
I-51	5	5	5	5
I-52	5	5	5	5
I-53	5	5	5	5
I-54	5	5	5	5
I-55	5	5	5	5
I-56	5	5	5	5
I-57	5	5	5	5
I-58	5	5	5	5
I-59	5	5	5	5

10

20

30

【 0 6 1 2 】

【表 5 2】

化合物番号	イヌビエ	エノコログサ	イチビ	アオビユ
I-60	5	5	5	5
I-61	5	4	5	5
I-63	5	5	5	5
I-66	5	5	5	5
I-67	5	5	5	5
I-69	5	5	5	5
I-70	5	5	5	5
I-71	5	5	5	5
I-72	5	5	5	5
I-73	5	4	5	5
I-74	5	5	5	5
I-75	5	5	5	5
I-76	5	3	5	5
I-78	5	5	5	5
I-79	5	5	5	5
I-80	5	5	5	5
I-81	5	5	5	5
I-82	5	5	5	5
I-83	5	5	5	5
I-85	5	5	5	5
I-86	5	5	5	5
I-87	5	5	5	5
I-88	5	5	5	5
I-89	5	5	5	5
I-90	5	5	5	5
I-91	5	4	5	5
I-92	5	5	5	5
I-93	5	5	5	5
I-94	5	5	5	5
I-95	5	5	5	5
I-98	5	5	5	5
I-99	5	4	5	5
I-100	5	4	5	5
I-101	5	5	5	5
I-102	5	5	5	5
I-103	5	5	5	5
I-104	5	4	5	5
I-105	5	5	5	5
I-106	5	5	5	5
I-107	5	3	5	5
I-108	5	5	5	5

10

20

30

【 0 6 1 3 】

【表 5 3】

化合物番号	イヌビエ	エノコログサ	イチビ	アオビユ
I-109	5	4	5	5
I-110	5	3	4	5
I-111	5	5	5	5
I-112	5	5	5	5
I-113	5	5	4	5
I-114	5	4	5	5
I-116	5	3	5	5
I-118	5	5	5	5
I-119	5	5	5	5
I-126	5	5	5	5
I-127	5	5	5	5
I-128	5	4	5	5
I-129	5	5	5	5
I-133	5	4	5	5
I-137	5	4	5	5
I-138	5	4	5	5
I-140	5	5	5	5
I-142	5	5	5	5
I-147	5	5	5	5
I-148	5	5	5	5
I-149	5	5	5	5
I-150	5	5	5	5
I-151	5	5	5	5
I-153	5	5	5	5
I-154	4	5	5	5
I-156	5	4	5	5
I-157	5	5	5	5
I-158	5	5	5	5
I-159	5	5	5	5
I-160	4	3	5	5
I-161	5	5	5	5
I-162	5	5	5	5
I-163	5	5	5	5
I-164	5	5	5	5
I-168	5	5	5	5
I-169	5	5	5	5
I-170	5	4	5	5
I-171	5	4	5	5
I-172	5	5	5	5
I-173	4	5	5	4
I-175	5	4	5	5

10

20

30

【 0 6 1 4 】

【表 5 4】

化合物番号	イヌビエ	エノコログサ	イチビ	アオビユ
I-176	5	5	5	5
I-177	5	4	5	5
I-178	5	5	5	5
I-179	5	5	5	5
I-180	5	5	5	5
I-186	5	5	5	5
I-189	4	4	5	5
I-190	5	5	5	5
I-191	5	5	5	5
I-195	5	4	5	3
I-215	5	5	5	5
I-221	5	4	5	5
I-222	5	4	5	5
I-223	5	5	5	5
I-224	5	5	5	5
I-227	3	5	5	5
I-229	4	4	5	5
I-230	5	4	5	5
I-231	4	3	4	4
I-237	5	4	5	5
I-238	5	4	5	5
I-243	5	5	5	5

10

20

【 0 6 1 5 】

【表 5 5】

化合物番号	イヌビエ	エノコログサ	イチビ	アオビユ
II-3	3	4	5	5
II-5	4	3	5	4
II-7	4	4	5	5
II-25	5	5	5	5
II-29	5	5	5	5
II-31	5	5	5	5
II-32	5	5	5	5
II-33	5	5	5	5
II-34	5	5	5	5
II-40	5	4	5	5
II-41	5	5	5	4
II-42	5	3	5	5
II-43	5	4	5	5
II-44	5	5	5	5

30

【 0 6 1 6 】

【表 5 6】

化合物番号	イヌビエ	エノコログサ	イチビ	アオビユ
III-1	4	5	5	5
III-2	5	5	5	5
III-3	5	5	5	5
III-5	5	5	5	5
III-6	5	5	5	5
III-8	5	5	5	3
III-10	5	5	5	4
III-11	5	5	5	5
III-14	5	5	5	5
III-15	5	5	5	5
III-18	5	5	5	5
III-19	5	5	5	5
III-20	5	5	5	5
III-21	5	5	5	5
III-22	5	5	5	5
III-23	5	5	5	5
III-24	5	5	5	5
III-25	5	5	5	5
III-26	5	5	5	5
III-27	5	5	5	5
III-28	5	5	5	5
III-29	5	5	5	5
III-30	5	5	5	5
III-31	5	5	5	5
III-32	5	5	5	5
III-33	5	5	5	5
III-34	5	5	5	5
III-35	5	5	5	5
III-38	5	4	5	5
III-43	5	3	5	5
III-44	4	5	5	5

10

20

【 0 6 1 7 】

【表 5 7】

化合物番号	イヌビエ	エノコログサ	イチビ	アオビユ
IV-1	4	4	5	5
IV-2	5	5	5	5
IV-3	5	5	5	5
IV-4	5	4	5	5
IV-6	5	5	5	5
IV-8	5	4	5	5
IV-10	5	4	4	5
IV-11	5	5	5	5
IV-12	5	4	5	5
IV-13	5	5	5	5
IV-15	4	5	5	5
IV-18	5	5	5	5
IV-19	5	5	5	5
IV-21	5	4	5	5
IV-30	5	5	5	5
IV-33	5	5	5	5
IV-34	5	5	5	5
IV-35	5	5	5	5
IV-36	5	5	5	5
IV-37	5	3	5	5
IV-38	5	5	5	5
IV-39	5	3	5	5
IV-47	4	5	5	5
IV-48	5	4	5	5
IV-54	5	5	5	5
IV-58	5	4	4	5
IV-62	5	5	5	5
IV-63	4	4	5	5
IV-67	4	4	5	5
IV-74	4	4	5	5
IV-77	5	3	5	5
IV-80	5	5	5	5
IV-81	4	4	5	5
IV-83	5	5	5	5
IV-84	4	3	5	4
IV-85	5	5	5	5
IV-86	5	4	5	5
IV-90	5	5	5	5
IV-92	4	4	4	5
IV-93	4	4	4	5
IV-95	5	5	5	5
IV-96	3	5	5	4

10

20

30

【 0 6 1 8 】

【表 58】

化合物番号	イヌビエ	エノコログサ	イチビ	アオビユ
IV-97	5	5	5	5
IV-98	5	4	5	5
IV-99	5	5	5	5
IV-100	5	5	5	4
IV-101	5	3	4	4
IV-106	5	5	5	5
IV-107	5	5	5	5
IV-108	4	4	5	4
IV-118	5	5	5	5
IV-119	5	4	4	5
IV-129	5	4	5	5
IV-130	5	4	4	5
IV-136	4	4	4	5
IV-139	5	4	5	5
IV-140	5	3	5	5
IV-142	5	5	5	5
IV-143	5	5	5	5
IV-146	5	5	5	5
IV-148	5	5	5	5
IV-174	5	5	5	5
IV-180	5	4	5	5
IV-190	5	4	5	5
IV-193	3	4	5	5
IV-196	4	3	5	5
IV-197	4	4	5	5
IV-198	4	3	5	5
IV-199	4	3	5	5
IV-200	4	3	5	5
IV-202	5	5	5	5
IV-203	5	5	5	5
IV-204	5	5	5	5
IV-205	5	5	5	5
IV-208	5	4	5	5
IV-219	5	3	5	5
IV-220	4	3	5	5
IV-231	3	5	5	5
IV-243	5	4	5	5
比較化合物1	0	0	2	1
比較化合物2	0	0	5	1

【0619】

尚、表中の比較化合物1及び比較化合物2は、それぞれ欧州特許公開EP-283261号に記載された化合物番号70及び化合物番号34である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C O 7 D</i> 409/04	(2006.01)	<i>C O 7 D</i> 409/04	
<i>C O 7 D</i> 417/04	(2006.01)	<i>C O 7 D</i> 417/04	
<i>C O 7 D</i> 405/12	(2006.01)	<i>C O 7 D</i> 405/12	
<i>C O 7 D</i> 413/04	(2006.01)	<i>C O 7 D</i> 413/04	
<i>C O 7 D</i> 213/65	(2006.01)	<i>C O 7 D</i> 213/65	
<i>A O 1 N</i> 43/40	(2006.01)	<i>A O 1 N</i> 43/40	1 0 1 Q
<i>A O 1 N</i> 43/80	(2006.01)	<i>A O 1 N</i> 43/80	1 0 1
<i>A O 1 N</i> 43/56	(2006.01)	<i>A O 1 N</i> 43/56	A
<i>A O 1 N</i> 43/828	(2006.01)	<i>A O 1 N</i> 43/82	1 0 2
<i>A O 1 N</i> 43/84	(2006.01)	<i>A O 1 N</i> 43/84	1 0 1
<i>A O 1 P</i> 13/00	(2006.01)	<i>A O 1 N</i> 43/84	1 0 2
		<i>A O 1 N</i> 43/56	B
		<i>A O 1 P</i> 13/00	

- (72)発明者 加治木 龍
静岡県磐田市塩新田４０８番地の１ 株式会社ケイ・アイ研究所内
- (72)発明者 朝倉 草平
東京都台東区池之端１丁目４番２６号 クミアイ化学工業株式会社内
- (72)発明者 上野 良平
東京都台東区池之端１丁目４番２６号 クミアイ化学工業株式会社内
- (72)発明者 小林 方美
東京都台東区池之端１丁目４番２６号 クミアイ化学工業株式会社内
- (72)発明者 高橋 智
東京都台東区池之端１丁目４番２６号 クミアイ化学工業株式会社内
- (72)発明者 米倉 範久
東京都台東区池之端１丁目４番２６号 クミアイ化学工業株式会社内
- (72)発明者 花井 涼
東京都台東区池之端１丁目４番２６号 クミアイ化学工業株式会社内
- (72)発明者 光成 崇
東京都台東区池之端１丁目４番２６号 クミアイ化学工業株式会社内

審査官 富永 保

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
CA/REGISTRY(STN)