

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5795581号
(P5795581)

(45) 発行日 平成27年10月14日(2015.10.14)

(24) 登録日 平成27年8月21日(2015.8.21)

(51) Int.Cl.	F 1
C07D 401/08	(2006.01) C07D 401/08 C S P
C07D 405/08	(2006.01) C07D 405/08
C07D 409/08	(2006.01) C07D 409/08
C07D 417/08	(2006.01) C07D 417/08
A01N 25/32	(2006.01) A01N 25/32

請求項の数 22 (全 168 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-522243 (P2012-522243)
(86) (22) 出願日	平成22年7月29日(2010.7.29)
(65) 公表番号	特表2013-500956 (P2013-500956A)
(43) 公表日	平成25年1月10日(2013.1.10)
(86) 國際出願番号	PCT/GB2010/001449
(87) 國際公開番号	W02011/012862
(87) 國際公開日	平成23年2月3日(2011.2.3)
審査請求日	平成25年7月29日(2013.7.29)
(31) 優先権主張番号	0913436.2
(32) 優先日	平成21年7月31日(2009.7.31)
(33) 優先権主張国	英國(GB)
(31) 優先権主張番号	1012582.1
(32) 優先日	平成22年7月27日(2010.7.27)
(33) 優先権主張国	英國(GB)

(73) 特許権者	500371307 シンジエンタ リミテッド イギリス国 サリー ジーユー2 7ワイ エイチ, ギルドフォード, サリー リサー チ パーク, ブリーストリー ロード, ユ アロピーアン リージョナル センター
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087871 弁理士 福本 積
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次

最終頁に続く

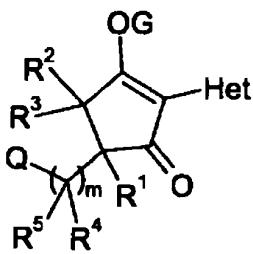
(54) 【発明の名称】除草活性を有するヘテロアリール置換環状ジオノンまたはその誘導体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I :

【化 1】



10

[式中、

G は、水素、または農業的に許容される金属、スルホニウム、アンモニウム、もしくは潜在性基 (latentitiating group) であり、

R¹ は、水素、ハロゲン、C₁ - C₆ アルキル、C₁ - C₆ ハロアルキル、C₁ - C₆ アルコキシ、C₁ - C₆ ハロアルコキシ、C₂ - C₆ アルケニル、C₂ - C₆ ハロアルケニル、C₂ - C₆ アルキニル、C₃ - C₆ アルケニルオキシ、C₃ - C₆ ハロアルケニルオ

20

キシ、C₃ - C₆ アルキニルオキシ、C₃ - C₆ シクロアルキル、C₁ - C₆ アルキルチオ、C₁ - C₆ アルキルスルフィニル、C₁ - C₆ アルキルスルホニル、C₁ - C₆ ハロアルキルスルホニル、C₁ - C₆ アルコキシスルホニル、C₁ - C₆ ハロアルコキシスルホニル、シアノ、ニトロ、フェニル；またはフェニルであって、C₁ - C₄ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、シアノ、ニトロ、ハロゲン、C₁ - C₃ アルキルチオ、C₁ - C₃ アルキルスルフィニル、もしくはC₁ - C₃ アルキルスルホニルによって置換された前記フェニル；ヘテロアリール；またはヘテロアリールであって、C₁ - C₄ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、シアノ、ニトロ、ハロゲン、C₁ - C₃ アルキルチオ、C₁ - C₃ アルキルスルフィニル、もしくはC₁ - C₃ アルキルスルホニルによって置換された前記ヘテロアリール；ベンジル；またはベンジルであって、C₁ - C₄ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、シアノ、ニトロ、ハロゲン、C₁ - C₃ アルキルチオ、C₁ - C₃ アルキルスルフィニル、もしくはC₁ - C₃ アルキルスルホニルによって置換された前記ベンジル；あるいは、C₃ - C₆ シクロアルキルC₁ - C₃ アルキルであって、環または鎖のメチレン基が、任意で、酸素または硫黄原子によって置き換えられる前記C₃ - C₆ シクロアルキルC₁ - C₃ アルキルであり、

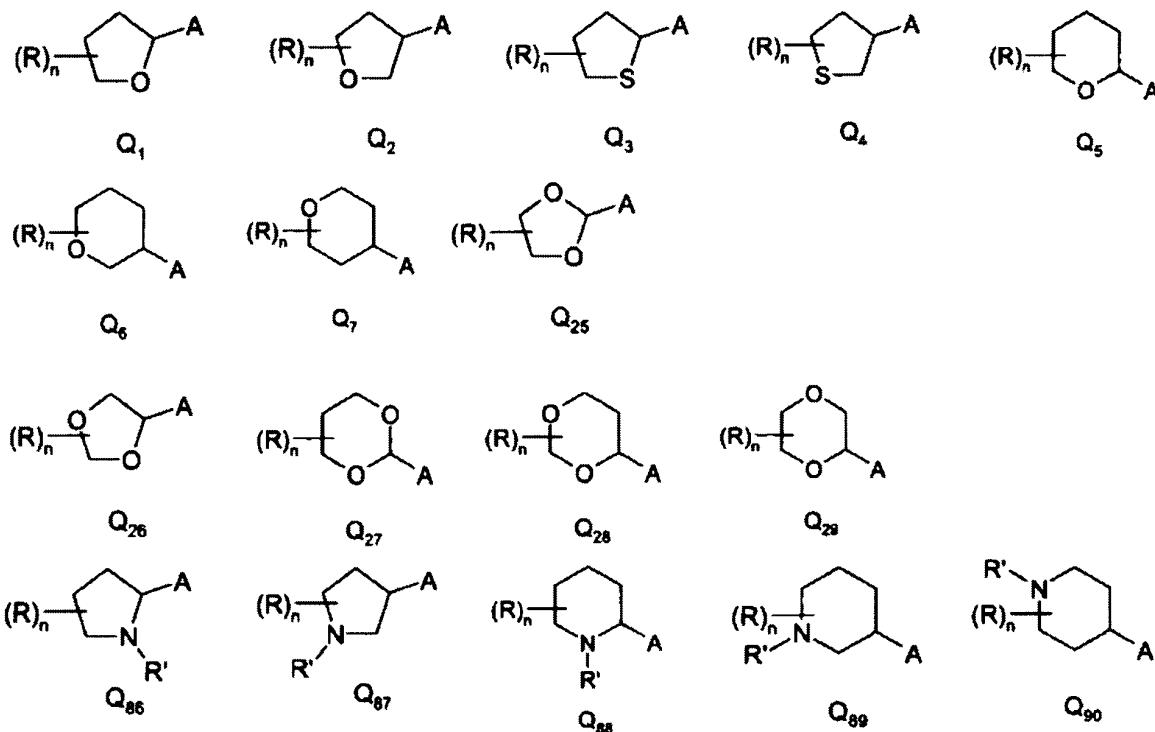
R² および R³ は、独立して、水素またはメチルであり、そして

R⁴ および R⁵ は、独立して、水素またはメチルであり、

そして / あるいは、R¹ および R⁴ は、一緒になって、結合を形成し、

Q は、以下に定義される式 Q₁、Q₂、Q₃、Q₄、Q₅、Q₆、Q₇、Q₂₅、Q₂₆、Q₂₇、Q₂₈、Q₂₉、Q₈₆、Q₈₇、Q₈₈、Q₈₉ 及び Q₉₀ :

【化 2】



[式中、

R は、水素、ハロゲン、C₁ - C₆ アルキル、C₁ - C₆ ハロアルキル、C₁ - C₆ アルコキシ、C₁ - C₆ ハロアルコキシ、C₂ - C₆ アルケニル、C₂ - C₆ ハロアルケニル、C₂ - C₆ アルキニル、C₂ - C₆ ハロアルキニル、C₃ - C₆ アルケニルオキシ、C₃ - C₆ ハロアルケニルオキシ、C₃ - C₆ アルキニルオキシ、C₃ - C₆ シクロアルキ

10

20

30

40

50

ル、C₁ - C₆ アルキルチオ、C₁ - C₆ アルキルスルフィニル、C₁ - C₆ アルキルスルホニル、C₁ - C₆ アルコキシスルホニル、C₁ - C₆ ハロアルコキシスルホニル、シアノ、ニトロ；あるいはフェニル；または、フェニルであって、C₁ - C₄ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、シアノ、ニトロ、ハロゲン、C₁ - C₃ アルキルチオ、C₁ - C₃ アルキルスルフィニル、もしくはC₁ - C₃ アルキルスルホニルによって置換された前記フェニル；あるいはヘテロアリール；または、ヘテロアリールであって、C₁ - C₄ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、シアノ、ニトロ、ハロゲン、C₁ - C₃ アルキルチオ、C₁ - C₃ アルキルスルフィニル、もしくはC₁ - C₃ アルキルスルホニルによって置換された前記ヘテロアリールであり、

R'は、水素、C₁ - C₆ アルキル、C₁ - C₆ ハロアルキル、C₃ - C₇ シクロアルキル、C₁ - C₆ アルコキシ、C₁ - C₆ ハロアルコキシ、C₁ - C₆ アルキルスルフィニル、C₁ - C₆ アルキルスルホニル、C₁ - C₆ アルキルカルボニル、C₁ - C₆ ハロアルキルカルボニル、C₁ - C₆ アルコキカルボニル、C₁ - C₆ アルキルアミノカルボニル、C₂ - C₈ ジアルキルアミノカルボニル、C₆ - C₁₀ アリールスルホニル、C₆ - C₁₀ アリールカルボニル、C₆ - C₁₀ アリールアミノカルボニル、C₇ - C₁₆ アリールアルキルアミノカルボニル、C₁ - C₉ ヘテロアリールスルホニル、C₁ - C₉ ヘテロアリールカルボニル、C₁ - C₉ ヘテロアリールアミノカルボニル、またはC₂ - C₁₅ ヘテロアリールアルキルアミノカルボニルであり、

nは、0、1または2であり、かつ

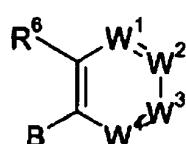
Aは、-(CR⁴R⁵)_m部分への結合の位置を示す】

から選択される基であり、

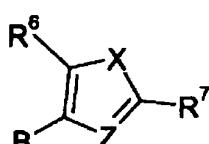
mは、1であり、

Hetは、式Het₁ ~ Het₁₂：

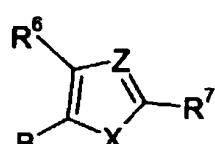
【化3】



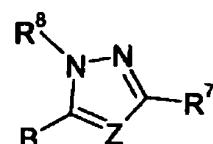
Het₁



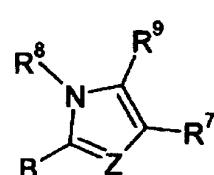
Het₂



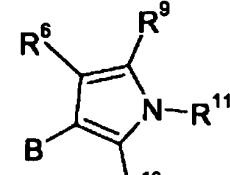
Het₃



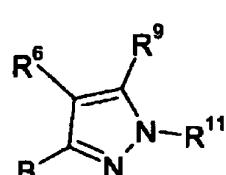
Het₄



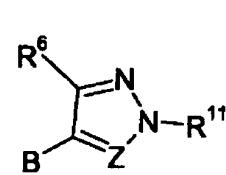
Het₅



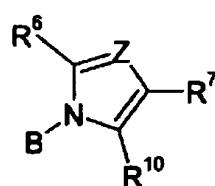
Het₆



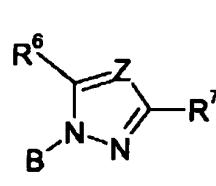
Het₇



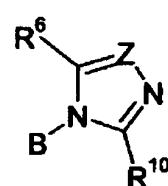
Het₈



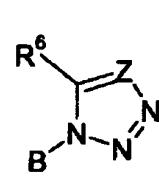
Het₉



Het₁₀



Het₁₁



Het₁₂

10

20

30

40

50

(式中、

Bは、ケトエノール部分への結合点を指定し、

W¹は、NまたはCR⁹であり、

W²およびW³は、相互に独立して、NまたはCR⁷であり、

W⁴は、NまたはCR¹⁰であるが、

但し、W¹、W²、W³、またはW⁴のうちの少なくとも1つが、Nであることを条件とし、

Xは、O、S、またはNR¹¹であり、

Zは、NまたはCR¹³であり、

式中、

R⁶は、ハロゲン、C₁-C₄アルキル、C₁-C₄ハロアルキル、C₂-C₄アルケニル、C₂-C₄ハロアルケニル、C₂-C₄アルキニル、C₁-C₄アルコキシ、C₁-C₄ハロアルコキシ、C₁-C₄アルキルチオ、C₁-C₄アルキルスルフィニル、C₁-C₄アルキルスルホニル、ニトロ、またはシアノであり、

R⁷は、水素、C₁-C₆アルキル、C₁-C₆ハロアルキル、C₂-C₆アルケニル、C₂-C₆ハロアルケニル、C₂-C₆アルキニル、C₃-C₆シクロアルキル、C₅-C₆シクロアルケニル、ハロゲン、C₁-C₆アルコキシ、C₁-C₆アルコキシ-C₁-C₆アルキル、またはC₁-C₆ハロアルコキシ；あるいは、ヘテロアリールであって、ハロゲン、C₁-C₂アルキル、C₁-C₂アルコキシ、C₁-C₂ハロアルキル、C₁-C₂ハロアルコキシ、シアノ、またはニトロから選択される置換基によって任意に置換される前記ヘテロアリール；あるいは、フェニルであって、ハロゲン、C₁-C₂アルキル、C₁-C₂アルコキシ、C₁-C₂ハロアルキル、C₁-C₂ハロアルコキシ、もしくはシアノによって、1回、2回、もしくは3回置換された前記フェニルであり、

R⁸は、水素、C₁-C₄アルキル、C₂-C₃アルケニル、C₂-C₃アルキニル、C₁-C₄ハロアルキル、またはC₂-C₃ハロアルケニルであり、

R⁹は、水素、メチル、ハロメチル、またはハロゲンであり、

R¹⁰は、水素、ハロゲン、C₁-C₄アルキル、C₁-C₄ハロアルキル、C₂-C₄アルケニル、C₂-C₄ハロアルケニル、C₂-C₄アルキニル、C₁-C₄アルコキシ、C₁-C₄ハロアルコキシ、C₁-C₄アルキルチオ、C₁-C₄アルキルスルフィニル、C₁-C₄アルキルスルホニル、またはシアノであり、

R¹¹は、水素、メチル、エチル、ハロメチル、またはハロエチル；あるいは、任意で置換されるヘテロアリールであって、前記任意の置換基は、ハロゲン、C₁-C₂アルキル、C₁-C₂アルコキシ、C₁-C₂ハロアルキル、C₁-C₂ハロアルコキシ、シアノ、またはニトロから選択される、前記ヘテロアリール；あるいは、フェニルであって、ハロゲン、C₁-C₂アルキル、C₁-C₂アルコキシ、C₁-C₂ハロアルキル、C₁-C₂ハロアルコキシ、もしくはシアノによって、1回、2回、もしくは3回置換された前記フェニルであり、

R¹²は、水素、メチル、エチル、またはハロメチルであり、

R¹³は、水素、メチル、エチル、ハロメチル、ハロエチル、ハロゲン、シアノ、またはニトロである)

から選択される基であり、

前記潜在性基Gは、フェニルC₁-C₈アルキル（前記フェニルは、任意で、C₁-C₃アルキル、C₁-C₃ハロアルキル、C₁-C₃アルコキシ、C₁-C₃ハロアルコキシ、C₁-C₃アルキルチオ、C₁-C₃アルキルスルフィニル、C₁-C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される）、ヘテロアリールC₁-C₈アルキル（前記ヘテロアリールは、任意で、C₁-C₃アルキル、C₁-C₃ハロアルキル、C₁-C₃アルコキシ、C₁-C₃ハロアルコキシ、C₁-C₃アルキルチオ、C₁-C₃アルキルスルフィニル、C₁-C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される）、C₃-C₈アルケニル、C₃-C₈ハロアルケニル、C₃-C₈アルキニル、C(X^a)-R^a、C(X^b)-X^c-R^b、C(X^d)

10

20

30

40

50

- N (R^c) - R^d、 - SO₂ - R^e、 - P (X^e) (R^f) - R^g、 および CH₂ - X^f - R^h の基から選択され、

X^a、 X^b、 X^c、 X^d、 X^e、 および X^f は、 相互に独立して、 酸素または硫黄であり、

R^a は、 H、 C₁ - C₁₈ アルキル、 C₂ - C₁₈ アルケニル、 C₂ - C₁₈ アルキニル、 C₁ - C₁₀ ハロアルキル、 C₁ - C₁₀ シアノアルキル、 C₁ - C₁₀ ニトロアルキル、 C₁ - C₁₀ アミノアルキル、 C₁ - C₅ アルキルアミノ (C₁ - C₅) アルキル、 C₂ - C₈ ジアルキルアミノ (C₁ - C₅) アルキル、 C₃ - C₇ シクロアルキル (C₁ - C₅) アルキル、 C₁ - C₅ アルコキシ (C₁ - C₅) アルキル、 C₃ - C₅ アルケニルオキシ (C₁ - C₅) アルキル、 C₁ - C₅ アルキルチオ (C₁ - C₅) アルキル、 C₁ - C₅ アルキルスルフィニル (C₁ - C₅) アルキル、 C₁ - C₅ アルキルスルホニル (C₁ - C₅) アルキル、 C₂ - C₈ アルキリデンアミノキシ (C₁ - C₅) アルキル、 C₁ - C₅ アルキルカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、 C₁ - C₅ アルコキシカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、 アミノカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、 C₁ - C₅ アルキルアミノカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、 C₁ - C₅ アルキルカルボニルアミノ (C₁ - C₅) アルキル、 N - (C₁ - C₅) アルキルカルボニル - N - (C₁ - C₅) アルキルアミノ (C₁ - C₅) アルキル、 C₃ - C₆ トリアルキルシリル (C₁ - C₅) アルキル、 フェニル (C₁ - C₅) アルキル (前記フェニルは、 任意で、 C₁ - C₃ アルキル、 C₁ - C₃ ハロアルキル、 C₁ - C₃ アルコキシ、 C₁ - C₃ ハロアルコキシ、 C₁ - C₃ アルキルチオ、 C₁ - C₃ アルキルスルフィニル、 C₁ - C₃ アルキルスルホニル、 ハロゲン、 シアノ、 もしくはニトロによって置換される)、 ヘテロアリール (C₁ - C₅) アルキル (前記ヘテロアリールは、 任意で、 C₁ - C₃ アルキル、 C₁ - C₃ ハロアルキル、 C₁ - C₃ アルコキシ、 C₁ - C₃ ハロアルコキシ、 C₁ - C₃ アルキルチオ、 C₁ - C₃ アルキルスルフィニル、 C₁ - C₃ アルキルスルホニル、 ハロゲン、 シアノ、 もしくはニトロによって置換される)、 C₂ - C₅ ハロアルケニル、 C₃ - C₈ シクロアルキル； あるいはフェニル； または、 フェニルであって、 C₁ - C₃ アルキル、 C₁ - C₃ ハロアルキル、 C₁ - C₃ アルコキシ、 C₁ - C₃ ハロアルコキシ、 ハロゲン、 シアノ、 もしくはニトロによって置換された前記フェニル； あるいはヘテロアリール； または、 ヘテロアリールであって、 C₁ - C₃ アルキル、 C₁ - C₃ ハロアルキル、 C₁ - C₃ アルコキシ、 C₁ - C₃ ハロアルコキシ、 ハロゲン、 シアノ、 もしくはニトロによって置換された前記ヘテロアリールであり。

R^b は、 C₁ - C₁₈ アルキル、 C₃ - C₁₈ アルケニル、 C₃ - C₁₈ アルキニル、 C₂ - C₁₀ ハロアルキル、 C₁ - C₁₀ シアノアルキル、 C₁ - C₁₀ ニトロアルキル、 C₂ - C₁₀ アミノアルキル、 C₁ - C₅ アルキルアミノ (C₁ - C₅) アルキル、 C₂ - C₈ ジアルキルアミノ (C₁ - C₅) アルキル、 C₃ - C₇ シクロアルキル (C₁ - C₅) アルキル、 C₁ - C₅ アルコキシ (C₁ - C₅) アルキル、 C₃ - C₅ アルケニルオキシ (C₁ - C₅) アルキル、 C₃ - C₅ アルキニルオキシ (C₁ - C₅) アルキル、 C₁ - C₅ アルキルチオ (C₁ - C₅) アルキル、 C₁ - C₅ アルキルスルフィニル (C₁ - C₅) アルキル、 C₁ - C₅ アルキルスルホニル (C₁ - C₅) アルキル、 C₁ - C₅ アルキルカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、 アミノカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、 C₁ - C₅ アルキルアミノカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、 C₂ - C₈ ジアルキルアミノカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、 C₁ - C₅ アルキルカルボニルアミノ (C₁ - C₅) アルキル、 N - (C₁ - C₅) アルキルカルボニル - N - (C₁ - C₅) アルキルアミノ (C₁ - C₅) アルキル、 C₃ - C₆ トリアルキルシリル (C₁ - C₅) アルキル、 フェニル (C₁ - C₅) アルキル (前記フェニルは、 任意で、 C₁ - C₃ アルキル、 C₁ - C₃ ハロアルキル、 C₁ - C₃ アルコキシ、 C₁ - C₃ ハロアルコキシ、 C₁ - C₃ アルキルチオ、 C₁ - C₃ アルキルスルフィニル、 C₁ - C₃ アルキルスルホニル、 ハロゲン、 シアノ、 もしくはニトロによって置換される)

10

20

30

40

50

、ヘテロアリール $C_1 - C_5$ アルキル（前記ヘテロアリールは、任意で、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_3$ アルキルチオ、 $C_1 - C_3$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される）、 $C_3 - C_5$ ハロアルケニル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル；あるいはフェニル；または、フェニルであって、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記フェニル；あるいはヘテロアリール；または、ヘテロアリールであって、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記ヘテロアリールであり、そして

R^c および R^d は、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_3 - C_10$ アルケニル、 $C_3 - C_{10}$ アルキニル、 $C_2 - C_{10}$ ハロアルキル、 $C_1 - C_{10}$ シアノアルキル、 $C_1 - C_{10}$ ニトロアルキル、 $C_1 - C_{10}$ アミノアルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルアミノ（ $C_1 - C_5$ ）アルキル、 $C_2 - C_8$ ジアルキルアミノ（ $C_1 - C_5$ ）アルキル、 $C_3 - C_7$ シクロアルキル（ $C_1 - C_5$ ）アルキル、 $C_1 - C_5$ アルコキシ（ $C_1 - C_5$ ）アルキル、 $C_3 - C_5$ アルケニルオキシ（ $C_1 - C_5$ ）アルキル、 $C_3 - C_5$ アルキニルオキシ（ $C_1 - C_5$ ）アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルチオ（ $C_1 - C_5$ ）アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルスルフィニル（ $C_1 - C_5$ ）アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルスルホニル（ $C_1 - C_5$ ）アルキル、 $C_2 - C_8$ アルキリデンアミノキシ（ $C_1 - C_5$ ）アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルカルボニル（ $C_1 - C_5$ ）アルキル、 $C_1 - C_5$ アルコキシカルボニル（ $C_1 - C_5$ ）アルキル、アミノカルボニル（ $C_1 - C_5$ ）アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルアミノカルボニル（ $C_1 - C_5$ ）アルキル、 $C_2 - C_8$ ジアルキルアミノカルボニル（ $C_1 - C_5$ ）アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルカルボニルアミノ（ $C_1 - C_5$ ）アルキル、N-（ $C_1 - C_5$ ）アルキルカルボニル-N-（ $C_2 - C_5$ ）アルキルアミノアルキル、 $C_3 - C_6$ トリアルキルシリル（ $C_1 - C_5$ ）アルキル、フェニル（ $C_1 - C_5$ ）アルキル（前記フェニルは、任意で、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_3$ アルキルチオ、 $C_1 - C_3$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される）、ヘテロアリール（ $C_1 - C_5$ ）アルキル（前記ヘテロアリールは、任意で、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_3$ アルキルチオ、 $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、 $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される）、 $C_2 - C_5$ ハロアルケニル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル；あるいはフェニル；または、フェニルであって、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記フェニル；あるいはヘテロアリール；または、ヘテロアリールであって、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記ヘテロアリール；あるいはヘテロアリールアミノ；または、ヘテロアリールアミノであって、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記ジヘテロアリールアミノ；あるいはジヘテロアリールアミノ；または、ジヘテロアリールアミノであって、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記ジヘテロアリールアミノ；あるいはフェニルアミノ；または、フェニルアミノであって、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記フェニルアミノ；あるいはジフェニルアミノ；または、ジフェニルアミノであって、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記ジフェニルアミノ；あるいは、 $C_3 - C_7$ シクロアルキルアミノ、

10

20

30

40

50

ジ - C₃ - C₇ シクロアルキルアミノ、または C₃ - C₇ シクロアルコキシであるか、あるいは、R^c および R^d は、ともに結合して、任意で、O または S から選択される 1 個のヘテロ原子を含有する 3 ~ 7 員環を形成し、そして

R^e は、C₁ - C₁₀ アルキル、C₂ - C₁₀ アルケニル、C₂ - C₁₀ アルキニル、C₁ - C₁₀ ハロアルキル、C₁ - C₁₀ シアノアルキル、C₁ - C₁₀ ニトロアルキル、C₁ - C₁₀ アミノアルキル、C₁ - C₅ アルキルアミノ (C₁ - C₅) アルキル、C₂ - C₈ ジアルキルアミノ (C₁ - C₅) アルキル、C₃ - C₇ シクロアルキル (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルコキシ (C₁ - C₅) アルキル、C₃ - C₅ アルケニルオキシ (C₁ - C₅) アルキル、C₃ - C₅ アルキニルオキシ (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルチオ (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルスルフィニル (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルスルホニル (C₁ - C₅) アルキル、C₂ - C₈ アルキリデンアミノキシ (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルコキシカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、アミノカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルアミノカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、C₂ - C₈ ジアルキルアミノカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルカルボニルアミノ (C₁ - C₅) アルキル、N - (C₁ - C₅) アルキルカルボニル - N - (C₁ - C₅) アルキルアミノ (C₁ - C₅) アルキル、C₃ - C₆ トリアルキルシリル (C₁ - C₅) アルキル、フェニル (C₁ - C₅) アルキル (前記フェニルは、任意で、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、C₁ - C₃ アルキルチオ、C₁ - C₃ アルキルスルフィニル、C₁ - C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、ヘテロアリール (C₁ - C₅) アルキル (前記ヘテロアリールは、任意で、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、C₁ - C₃ アルキルチオ、C₁ - C₃ アルキルスルフィニル、C₁ - C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、C₂ - C₅ ハロアルケニル、C₃ - C₈ シクロアルキル；あるいはフェニル；または、フェニルであって、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されたフェニル；あるいはヘテロアリール；または、ヘテロアリールであって、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記ヘテロアリール；あるいはヘテロアリールアミノ；または、ヘテロアリールアミノであって、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記ヘテロアリールアミノ；あるいはジヘテロアリールアミノ；または、ジヘテロアリールアミノであって、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記ジヘテロアリールアミノ；あるいはフェニルアミノ；または、フェニルアミノであって、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記フェニルアミノ；あるいはジフェニルアミノ；または、ジフェニルアミノであって、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記ジフェニルアミノ；あるいは、C₃ - C₇ シクロアルキルアミノ、ジ - C₃ - C₇ シクロアルキルアミノ、C₃ - C₇ シクロアルコキシ、C₁ - C₁₀ アルコキシ、C₁ - C₁₀ ハロアルコキシ、C₁ - C₅ アルキルアミノ、または C₂ - C₈ ジアルキルアミノであり、R^f および R^g は、それぞれ相互に独立して、C₁ - C₁₀ アルキル、C₂ - C₁₀ アルケニル、C₂ - C₁₀ アルキニル、C₁ - C₁₀ アルコキシ、C₁ - C₁₀ ハロアルキル、C₁ - C₁₀ シアノアルキル、C₁ - C₁₀ ニトロアルキル、C₁ - C₁₀ アミノアルキル、C₁ - C₅ アルキルアミノ (C₁ - C₅) アルキル、C₂ - C₈ ジアルキルアミノ (C₁ - C₅) アルキル、C₃ - C₇ シクロアルキル (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅

10

20

30

40

50

₅ アルコキシ (C₁ - C₅) アルキル、C₃ - C₅ アルケニルオキシ (C₁ - C₅) アルキル、C₃ - C₅ アルキニルオキシ (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルチオ (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルスルフィニル (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルスルホニル (C₁ - C₅) アルキル、C₂ - C₈ アルキリデンアミノキシ (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルコキシカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、アミノカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルアミノカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、C₂ - C₈ ジアルキルアミノカルボニル (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルカルボニルアミノ (C₁ - C₅) アルキル、N - (C₁ - C₅) アルキルカルボニル - N - (C₂ - C₅) アルキルアミノアルキル、C₃ - C₆ トリアルキルシリル (C₁ - C₅) アルキル、フェニル (C₁ - C₅) アルキル (前記フェニルは、任意で、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、C₁ - C₃ アルキルチオ、C₁ - C₃ アルキルスルフィニル、C₁ - C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、ヘテロアリール (C₁ - C₅) アルキル (前記ヘテロアリールは、任意で、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、C₁ - C₃ アルキルチオ、C₁ - C₃ アルキルスルフィニル、C₁ - C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、C₂ - C₅ ハロアルケニル、C₃ - C₈ シクロアルキル；あるいはフェニル；または、フェニルであって、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記フェニル；あるいはヘテロアリール；または、ヘテロアリールであって、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記ヘテロアリール；あるいはヘテロアリールアミノ；または、ヘテロアリールアミノであって、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記ヘテロアリールアミノ；あるいはジヘテロアリールアミノ；または、ジヘテロアリールアミノであって、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記ジヘテロアリールアミノ；あるいはフェニルアミノ；または、フェニルアミノであって、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記フェニルアミノ；あるいはジフェニルアミノ；または、ジフェニルアミノであって、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記ジフェニルアミノ；あるいはC₃ - C₇ シクロアルキルアミノ、ジ - C₃ - C₇ シクロアルキルアミノ、C₃ - C₇ シクロアルコキシ、C₁ - C₁₀ ハロアルコキシ、C₁ - C₅ アルキルアミノ、またはC₂ - C₈ ジアルキルアミノ；あるいは、ベンジルオキシまたはフェノキシであって、ベンジルおよびフェニル基が、任意で、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、またはニトロによって順に置換される、前記ベンジルオキシまたはフェノキシであり、

R^h は、C₁ - C₁₀ アルキル、C₃ - C₁₀ アルケニル、C₃ - C₁₀ アルキニル、C₁ - C₁₀ ハロアルキル、C₁ - C₁₀ シアノアルキル、C₁ - C₁₀ ニトロアルキル、C₂ - C₁₀ アミノアルキル、C₁ - C₅ アルキルアミノ (C₁ - C₅) アルキル、C₂ - C₈ ジアルキルアミノ (C₁ - C₅) アルキル、C₃ - C₇ シクロアルキル (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルコキシ (C₁ - C₅) アルキル、C₃ - C₅ アルケニルオキシ (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキニルオキシ (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルチオ (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルスルフィニル (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルスルホニル (C₁ - C₅) アルキル、C₂ - C₈ アルキリデンアミノキシ (C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルカルボニル (C₁

10

20

30

40

50

- C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルコキシカルボニル(C₁ - C₅) アルキル、アミノカルボニル(C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルアミノカルボニル(C₁ - C₅) アルキル、C₂ - C₈ ジアルキルアミノカルボニル(C₁ - C₅) アルキル、C₁ - C₅ アルキルカルボニルアミノ(C₁ - C₅) アルキル、N-(C₁ - C₅) アルキルカルボニル-N-(C₁ - C₅) アルキルアミノ(C₁ - C₅) アルキル、C₃ - C₆ トリアルキルシリル(C₁ - C₅) アルキル、フェニル(C₁ - C₅) アルキル(前記フェニルは、任意で、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、C₁ - C₃ アルキルチオ、C₁ - C₃ アルキルスルフィニル、C₁ - C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、ヘテロアリール(C₁ - C₅) アルキル(前記ヘテロアリールは、任意で、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、C₁ - C₃ アルキルチオ、C₁ - C₃ アルキルスルフィニル、C₁ - C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、フェノキシ(C₁ - C₅) アルキル(前記フェニルは、任意で、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、C₁ - C₃ アルキルチオ、C₁ - C₃ アルキルスルフィニル、C₁ - C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、ヘテロアリールオキシ(C₁ - C₅) アルキル(前記ヘテロアリールは、任意で、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、C₁ - C₃ アルキルチオ、C₁ - C₃ アルキルスルフィニル、C₁ - C₃ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、C₃ - C₅ ハロアルケニル、C₃ - C₈ シクロアルキル；あるいはフェニル；または、フェニルであって、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、もしくはニトロによって置換された前記フェニル；あるいはヘテロアリール；または、ヘテロアリールであって、C₁ - C₃ アルキル、C₁ - C₃ ハロアルキル、C₁ - C₃ アルコキシ、C₁ - C₃ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換された前記ヘテロアリールであり。

ここで「ヘテロアリール」という用語は、少なくとも1個のヘテロ原子を含有し、かつ単環または2つの縮合環のいずれかから成る芳香族環系を意味する] で表される化合物、及び場合により、その農学的に許容される塩。

【請求項2】

R¹は、水素、ハロゲン、C₁ - C₆ アルキル、C₁ - C₆ ハロアルキル、C₁ - C₆ アルコキシ、またはC₁ - C₆ ハロアルコキシである、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

R¹は、水素またはメチルである、請求項2に記載の化合物。

【請求項4】

R⁴およびR⁵は、独立して、水素またはメチルである、請求項1、2、または3に記載の化合物。

【請求項5】

R¹およびR²は、独立して、水素、C₁ - C₄ アルキル、C₁ - C₄ ハロアルキル、C₁ - C₄ アルコキシ、またはC₁ - C₄ ハロアルコキシであり、かつnは、0、1、または2である、請求項1～4のいずれか1項に記載の化合物。

【請求項6】

Qは、式Q₁、Q₂、Q₃、Q₄、Q₅、Q₆およびQ₇から選択される基である、請求項5に記載の化合物。

【請求項7】

nは、0である、請求項5又は6に記載の化合物。

【請求項8】

前記式H_{et}₁～H_{et}_{1,2}において、

Bは、ケトイソノール部分への結合点を指定し、

10

20

30

40

50

W^1 は、 N または CR^9 であり、

W^2 および W^3 は、 相互に独立して、 N または CR^7 であり、

W^4 は、 N または CR^{10} であるが、

但し、 W^1 、 W^2 、 W^3 、 または W^4 のうちの少なくとも 1 つが、 N であることを条件とし、

X は、 O 、 S 、 または NR^{12} であり、

Z は、 N または CR^{13} であり、

式中、

R^6 は、 ハロゲン、 $C_1 - C_2$ アルキル、 $C_1 - C_2$ ハロアルキル、 ピニル、 エチニル、 またはメトキシであり、

10

R^7 は、 フェニルであって、 ハロゲン、 $C_1 - C_2$ アルキル、 $C_1 - C_2$ アルコキシ、 $C_1 - C_2$ ハロアルキル、 $C_1 - C_2$ ハロアルコキシ、 またはシアノによって、 1 回、 2 回、 もしくは 3 回置換された前記フェニルであり、

R^8 は、 水素、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_2 - C_3$ アルケニル、 $C_2 - C_3$ アルキニル、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、 または $C_2 - C_3$ ハロアルケニルであり、

R^9 は、 水素、 メチル、 ハロメチル、 またはハロゲンであり、

R^{10} は、 水素、 ハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、 $C_2 - C_4$ アルケニル、 $C_2 - C_4$ ハロアルケニル、 $C_2 - C_4$ アルキニル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_4$ アルキルチオ、 $C_1 - C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_4$ アルキルスルホニル、 またはシアノであり、

20

R^{11} は、 フェニルであって、 ハロゲン、 $C_1 - C_2$ アルキル、 $C_1 - C_2$ アルコキシ、 $C_1 - C_2$ ハロアルキル、 $C_1 - C_2$ ハロアルコキシ、 またはシアノによって、 1 回、 2 回、 もしくは 3 回置換された前記フェニルであり、

R^{12} は、 水素、 メチル、 エチル、 またはハロメチルであり、 かつ

R^{13} は、 水素、 メチル、 エチル、 ハロメチル、 ハロエチル、 ハロゲン、 シアノ、 またはニトロである、 請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 9】

R^6 は、 メチルまたはエチルであり、

R^8 は、 メチルまたはエチルであり、

R^9 は、 水素であり、 かつ

30

R^{10} は、 水素、 ハロゲン、 メチル、 またはエチルである、 請求項 8 に記載の化合物。

【請求項 10】

Het は、

- 前記式 Het_2 の基であり、 X は、 S であり、 Z は、 N であり、 R^6 および R^7 は、 請求項 1、 8、 または 9 に定義されるとおりであるか、

- 前記式 Het_{10} の基であり、 Z は、 CR^{13} であり、 R^6 、 R^7 および R^{13} は、 請求項 1、 8、 または 9 に定義されるとおりであるか、 あるいは

- 前記式 Het_2 の基であり、 X は、 S であり、 Z は、 CR^{13} であり、 R^6 、 R^7 、 および R^{13} は、 請求項 1、 8、 または 9 に定義されるとおりである、 請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の化合物。

40

【請求項 11】

Het は、 前記式 Het_{10} の基であり、 Z は、 CR^{13} であり、 R^6 、 R^7 、 および R^{13} は、 請求項 1、 8、 または 9 に定義されるとおりである、 請求項 10 に記載の化合物。

【請求項 12】

前記潜在性基 G は、 $-C(X^a) - R^a$ または $-C(X^b) - X^c - R^b$ の基である、 請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 13】

前記潜在性基 G は、 $-C(X^a) - R^a$ または $-C(X^b) - X^c - R^b$ の基であり、 R^a は、 水素または $C_1 - C_{18}$ アルキルであり、 R^b は、 $C_1 - C_{18}$ アルキルであり

50

、かつ X^a 、 X^b 、および X^c の意味は、請求項 1 に定義されるとおりである、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 14】

G は、水素、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の化合物。

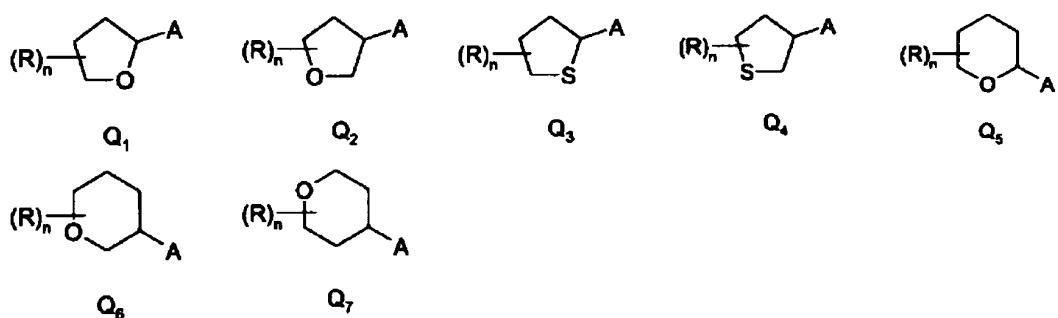
【請求項 15】

R^1 ~ R^5 は、水素であり、 G は、水素、アルカリ、またはアルカリ土類金属であり、 m は、1 であり、

Q は、以下に定義される式 Q_1 ~ Q_7 :

【化 4】

10



20

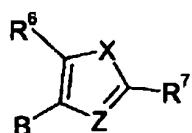
[式中、

n は、0 であり、 A は、 $- (C R^4 R^5)_m$ 部分への結合点を指定する]

から選択される基であり、

$H e t$ は、前記式 $H e t_2$:

【化 5】



30

Het₂

[式中、

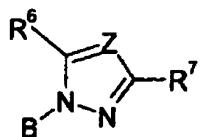
X は、S であり、 Z は、N であり、 R^6 は、メチルまたはエチルであり、 R^7 は、ハロゲンによって置換されたフェニルであり、 B は、ケトエノール部分への結合点を指定する]

40

で表される基であるか、

あるいは $H e t$ は、前記式 $H e t_{10}$:

【化6】



10

[式中、

Zは、C HまたはC - C H₃であり、R⁶は、メチルまたはエチルであり、R⁷は、ハロゲンによって置換されたフェニルであり、Bは、ケトエノール部分への結合点を指定する]

で表される基である、請求項1に記載の化合物。

【請求項16】

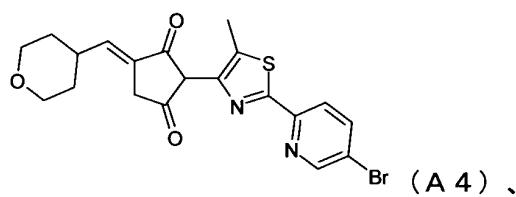
Qは、前記式Q⁷であり、H e tは、前記式H e t₂またはH e t₁₀の基であり、R⁷は、4-クロロフェニルである、請求項15に記載の化合物。

20

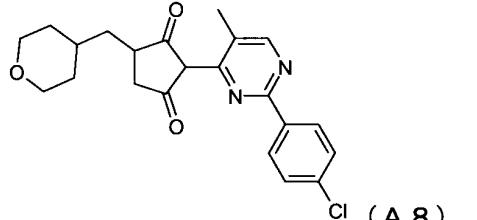
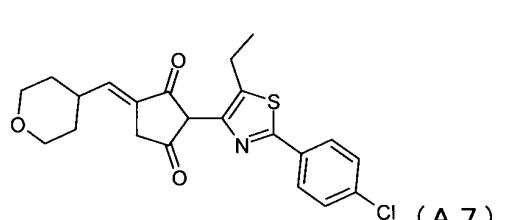
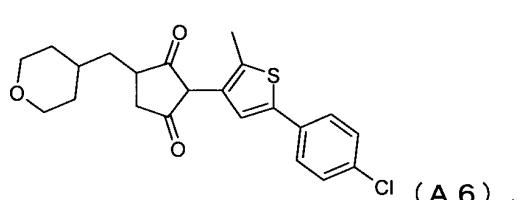
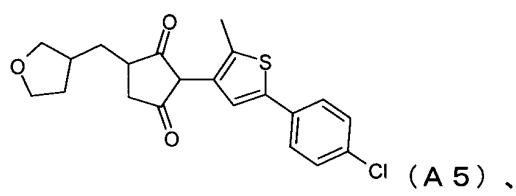
【請求項17】

以下に示される化合物A4～A10、A18、またはA23～A25：

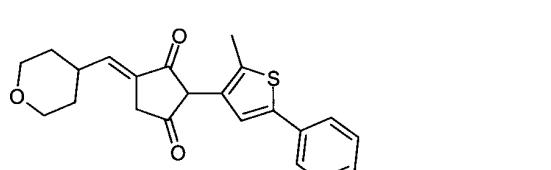
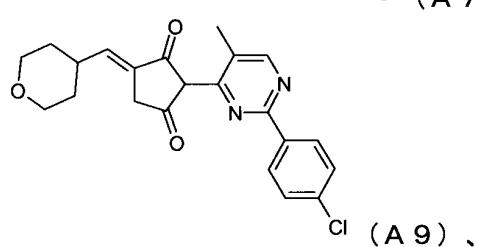
【化7】



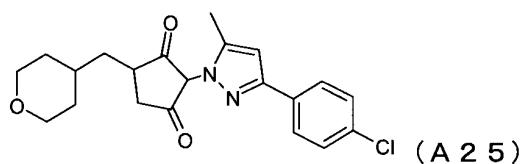
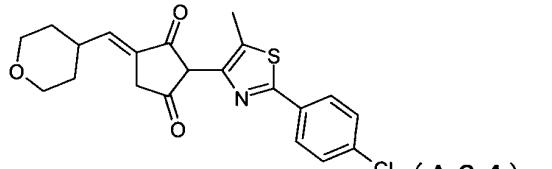
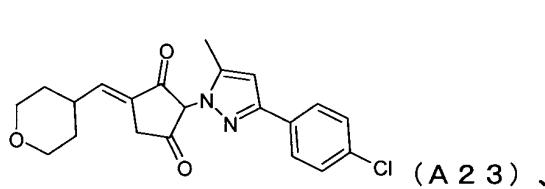
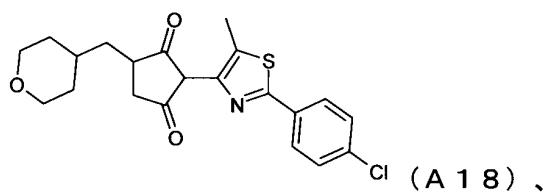
30



40



【化 8】



10

20

のうちの 1 つ、またはその農業的もしくは農学的に許容される塩である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 17 のうちのいずれか 1 項に定義される、除草剤として有効な量の式 I の化合物を含み、そして任意で、前記式 I の化合物のための混合パートナーとしてのさらなる除草剤を含むか、もしくは任意で、薬害軽減剤を含むか、またはそれらの両方を含む、除草組成物。

【請求項 19】

前記式 I の化合物のための混合パートナーとしての前記さらなる除草剤を含む、請求項 18 に記載の除草組成物。

30

【請求項 20】

請求項 1 ~ 17 のうちのいずれか 1 項に定義される、除草剤として有効な量の式 I の化合物と薬害軽減剤とを含み、そして任意で、前記式 I の化合物のための混合パートナーとしてのさらなる除草剤を含み、

ここで前記薬害軽減剤は、ベノキサコール、クロキントセットメキシル、シプロスルファミド、メフェンピルジエチル、または N - (2 - メトキシベンゾイル) - 4 - [(メチルアミノカルボニル) アミノ] ベンゼンスルホニアミドである、請求項 18 に記載の除草組成物。

【請求項 21】

有用な植物の作物における草および雑草を防除する方法であって、請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に定義される、除草剤として有効な量の式 I の化合物、または請求項 18、19、もしくは 20 に定義される化合物を含む、除草剤として有効な量の組成物を、前記植物またはその存在場所 (locus) に施用することを含む、前記方法。

40

【請求項 22】

前記有用な植物の作物は、穀類、米、トウモロコシ、または大豆である、請求項 21 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規の除草活性を有するヘテロアリールジオンまたはその誘導体、具体的に

50

は、除草活性を有するヘテロアリール置換環状ジオンまたはその誘導体、より具体的には、除草活性を有する2-ヘテロアリール-シクロペンタン-1,3-ジオンまたはその誘導体、これらの化合物または誘導体の調製の過程、これらの化合物または誘導体を含む組成物、および特に有用な植物の作物中の雑草の防除、あるいは望ましくない植物成長の阻害におけるそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

除草作用を有するヘテロアリール環状ジオン化合物が、米国特許第4,678,501号に記載されている。国際公開第96/16061号A1(Bayer AG)は、環状ジオンが、シクロペンタンジオンまたはシクロヘキサンジオン等の8つの複素環式もしくは炭素環式クラスのうちの1つから選択される、チオフェン置換環状ジオン、ならびに農薬および除草剤としてこれらのジオンの使用を開示する。国際公開第02/088098号A1(Bayer AG)は、チアゾリル置換炭素環1,3-ジオン、具体的には、2-(チアゾリル)-シクロペンタン-1,3-ジオン、2-(チアゾリル)-シクロヘキサン-1,3-ジオン、およびその誘導体、ならびに殺虫剤、除草剤、および殺菌剤としてのこれらのジオンの使用を開示する。国際公開第03/035643号A1(Bayer Cropscience AG)は、オキソによって置換され、かつN結合ピラゾリルまたはC結合ピラゾリルのいずれかによって置換される5員の複素環、ならびに植物衛生製品、殺菌剤、および除草剤としてのこれらのジオンの使用を開示する。国際公開第2009/000533号A1(Syngenta Limited)は、とりわけ、チオフェンまたはチアゾリル等の任意で置換される単環式もしくは二環式芳香族複素環によって置換される、ピランジオン、チオピランジオン、およびシクロヘキサントリオノン化合物、ならびに除草剤としてのこれらの使用を開示する。国際公開第2009/015877号A1(Syngenta Limited)は、チオフェンまたはチアゾリル等の任意で置換される単環式もしくは二環式芳香族複素環によって置換される、二環式(架橋炭素環式)ジオン、ならびに除草剤としてのこれらの使用を開示する。国際公開第2009/086041号A1(E.I.DuPont de Nemours & Co.)は、GおよびJが、それぞれ、独立して、任意で置換されるフェニル環または任意で置換される5もしくは6員芳香族複素環である、-G-Jによって置換される除草性ピリダジノン誘導体を開示し、国際公開第2009/086041号において、Gは、例えば、置換1H-ピラゾール-1-イルであり得る。

【0003】

米国特許第4,338,122号(Union Carbide Corp.)は、殺ダニおよび除草活性を呈する2-アリール-1,3-シクロペンタンジオン化合物を開示する。国際公開第96/01798号(Bayer AG)およびその派生米国特許第5,840,661号は、2-アリール-シクロペンタン-1,3-ジオン誘導体、ならびに農薬および除草剤としてのこれらの使用を開示する。国際公開第01/74770号(Bayer AG)、それに相当する米国特許第2003/0216260号A1、およびその派生豪州特許第782557号(AU200144215C)は、C₂-フェニル置換環状(複素環または炭素環)ケトエノール、ならびに農薬および除草剤としてのこれらの使用を開示する。国際公開第2008/071405号A1(Syngenta Limited et al.)は、とりわけ、任意で置換されるアリールまたは任意で置換されるヘテロアリールによって置換されるフェニル環によって置換される、ピランジオン、チオピランジオン、およびシクロヘキサントリオノン化合物、ならびに除草剤としてのこれらの使用を開示する。国際公開第2008/145336号A1(Syngenta Limited)は、置換フェニル環によって置換される二環式(架橋炭素環)ジオン、および除草剤としてのこれらの使用を開示する。

【0004】

2009年7月1日に出願され、2010年1月7日に国際公開第2010/000773号A1(Syngenta Limited)として公開された、同時係属特許出願

10

20

30

40

50

第PCT／欧州特許第2009/058250号は、除草剤として、5-(ヘテロシクリルアルキル)-3-ヒドロキシ-2-フェニル-シクロペント-2-エノン、およびそれらの2-フェニル-4-(ヘテロシクリルアルキル)-シクロペンタン-1,3-ジオン互変異性体、ならびにその誘導体を開示する。2009年12月9日に出願され、2010年6月24日に国際公開第2010/069834号A1(Syngenta Participations AGおよびSyngenta Limited)として公開された、同時係属特許出願第PCT／欧州特許第2009/066712号は、除草剤として、2-フェニル-4-(ヘテロアリールメチル)-シクロペンタン-1,3-ジオン、およびその誘導体を開示する。

【発明の概要】

10

【0005】

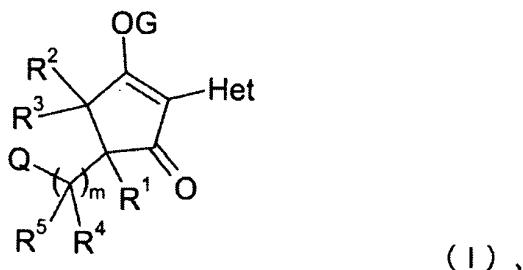
除草特性および／または植物成長阻害特性を有する新規のヘテロアリールジオン化合物ならびにその誘導体が、今般見出された。

【0006】

したがって、本発明は、式(I)：

【0007】

【化1】



20

【0008】

[式中、

30

Gは、水素、または農業的に許容される金属、スルホニウム、アンモニウム、もしくは潜在性基(latentating group)であり、

R¹、R²、R³、R⁴、およびR⁵は、独立して、水素、ハロゲン、C₁-C₆アルキル、C₁-C₆ハロアルキル、C₁-C₆アルコキシ、C₁-C₆ハロアルコキシ、C₂-C₆アルケニル、C₂-C₆ハロアルケニル、C₂-C₆アルキニル、C₃-C₆アルケニルオキシ、C₃-C₆ハロアルケニルオキシ、C₃-C₆アルキニルオキシ、C₃-C₆シクロアルキル、C₁-C₆アルキルチオ、C₁-C₆アルキルスルフィニル、C₁-C₆アルキルスルホニル、C₁-C₆ハロアルキルスルホニル、C₁-C₆アルコキシスルホニル、C₁-C₆ハロアルコキシスルホニル、シアノ、ニトロ、フェニル、C₁-C₄アルキル、C₁-C₃ハロアルキル、C₁-C₃アルコキシ、C₁-C₃ハロアルコキシ、シアノ、ニトロ、ハロゲン、C₁-C₃アルキルチオ、C₁-C₃アルキルスルフィニル、もしくはC₁-C₃アルキルスルホニルによって置換されるフェニルであるか、あるいはヘテロアリール、またはC₁-C₄アルキル、C₁-C₃ハロアルキル、C₁-C₃アルコキシ、C₁-C₃ハロアルコキシ、シアノ、ニトロ、ハロゲン、C₁-C₃アルキルチオ、C₁-C₃アルキルスルフィニル、もしくはC₁-C₃アルキルスルホニルによって置換されるヘテロアリールであるか、あるいはベンジル、またはC₁-C₄アルキル、C₁-C₃ハロアルキル、C₁-C₃アルコキシ、C₁-C₃ハロアルコキシ、シアノ、ニトロ、ハロゲン、C₁-C₃アルキルチオ、C₁-C₃アルキルスルフィニル、もしくはC₁-C₃アルキルスルホニルによって置換されるベンジルであるか、あるいは環もしくは鎖メチレン基が、任意で、酸素または硫黄原子によって置き換えられるC₃-C₆シクロアルキルC₁-C₃アルキルであり、かつ／あるいは

40

50

R^2 および R^3 または R^4 および R^5 は、それらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意で、酸素、硫黄、または窒素原子を含有する、任意で置換される 3 ~ 8 員環を形成し、かつ / あるいは

R^1 および R^4 は、一緒にになって、結合を形成し、

Q は、O、N、および S から選択される少なくとも 1 つのヘテロ原子を含有する、 $C_3 - C_8$ 飽和もしくは单不飽和ヘテロシクリルであって、非置換であるか、あるいは式 = O、 $= N - R^{10}$ の残基、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ $C_1 - C_2$ アルキル、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、フェニル、または $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、シアノ、ニトロ、ハロゲン、 $C_1 - C_3$ アルキルチオ、 $C_1 - C_3$ アルキルスルフィニル、もしくは $C_1 - C_3$ アルキルスルホニルによって置換されるフェニルによって置換され、 R^{10} は、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキル、 $C_3 - C_7$ シクロアルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ、 $C_1 - C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_6$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル、 $C_1 - C_6$ アルキルカルボニル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキルカルボニル、 $C_1 - C_6$ アルコキカルボニル、 $C_1 - C_6$ アルキルアミノカルボニル、 $C_2 - C_8$ ジアルキルアミノカルボニル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキルスルフィニル、または $C_1 - C_6$ ハロアルキルスルホニルであるか、あるいは Q は、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、シアノ、ニトロ、ハロゲン、 $C_1 - C_3$ アルキルチオ、 $C_1 - C_3$ アルキルスルフィニル、もしくは $C_1 - C_3$ アルキルスルホニルによって置換されるヘテロアリールまたはヘテロアリールであり、

m は、1、2、または 3 であり、

【0009】

Het は、任意で置換される单環式もしくは二環式芳香族複素環であり、

【0010】

Het である、任意で置換される单環式もしくは二環式芳香族複素環において、任意の置換基は、独立して、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ロダノ、イソチオシアナト、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ ($C_1 - C_6$) アルキル、 $C_2 - C_6$ アルケニル、 $C_2 - C_6$ ハロアルケニル、 $C_2 - C_6$ アルキニル、 $C_3 - C_7$ シクロアルキル（それ自体、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される）、 C_{5-7} シクロアルケニル（それ自体、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される）、ヒドロキシ、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ ($C_1 - C_{10}$) アルコキシ、トリ ($C_1 - C_4$) アルキルシリル ($C_1 - C_6$) アルコキシ、 $C_1 - C_6$ アルコキカルボニル ($C_1 - C_{10}$) アルコキシ、 $C_1 - C_{10}$ ハロアルコキシ、アリール ($C_1 - C_4$) アルコキシ（アリール基は、任意で、ハロゲンもしくは $C_1 - C_6$ アルキルで置換される）、 $C_3 - C_7$ シクロアルキルオキシ（シクロアルキル基は、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される）、 $C_3 - C_{10}$ アルケニルオキシ、 $C_3 - C_{10}$ アルキニルオキシ、メルカプト、 $C_1 - C_{10}$ アルキルチオ、 $C_1 - C_{10}$ ハロアルキルチオ、アリール ($C_1 - C_4$) アルキルチオ、 $C_3 - C_7$ シクロアルキルチオ（シクロアルキル基は、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される）、トリ ($C_1 - C_4$) - アルキルシリル ($C_1 - C_6$) アルキルチオ、アリールチオ、 $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキルスルホニル、 $C_1 - C_6$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキルスルフィニル、アリールスルホニル、トリ ($C_1 - C_4$) アルキルシリル、アリールジ ($C_1 - C_4$) アルキルシリル、 $C_1 - C_4$ アルキルジアリールシリル、トリアリールシリル、 $C_1 - C_{10}$ アルキルカルボニル、HO₂C、 $C_1 - C_{10}$ アルコキカルボニル、アミノカルボニル、 $C_1 - C_6$ アルキルアミノカルボニル、ジ ($C_1 - C_6$ アルキル) - アミノカルボニル、N - ($C_1 - C_3$ アルキル) - N - ($C_1 - C_3$ アルコキシ) アミノカルボニル、 $C_1 - C_6$ アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、ジ ($C_1 - C_6$) アルキルアミノカルボニルオキシ、アリール（それ自体、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される）、ヘテロアリール（それ自体、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される）、ヘテロシクリル（それ自体、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される）、アリールオキ

10

20

30

40

50

シ（アリール基は、任意で、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンで置換される）、ヘテロアリールオキシ（ヘテロアリール基は、任意で、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンで置換される）、ヘテロシクリルオキシ（ヘテロシクリル基は、任意で、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンで置換される）、アミノ、C₁ - C₆アルキルアミノ、ジ(C₁ - C₆)アルキルアミノ、C₁ - C₆アルキルカルボニルアミノ、N-(C₁ - C₆)アルキルカルボニル-N-(C₁ - C₆)アルキルアミノ、およびアリールカルボニル（アリール基は、それ自体、任意で、ハロゲンもしくはC₁ - C₆アルキルで置換される）から選択されるか、

【0011】

あるいは、Hett複素芳香族系上の2つの隣接部は、任意で、環化され、5、6、もしくは7員の炭素環または複素環を形成し、それ自体、任意で、ハロゲンまたはC₁ - C₆アルキルで置換されるか、

【0012】

あるいは、Hettである、任意で置換される単環式もしくは二環式芳香族複素環において、任意の置換基は、アリールカルボニルアミノ（アリール基は、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンによって置換される）、(C₁ - C₆)アルコキシカルボニルアミノ、(C₁ - C₆)アルコキシカルボニル-N-(C₁ - C₆)アルキルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ（アリール基は、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンによって置換される）、アリールオキシカルボニル-N-(C₁ - C₆)アルキルアミノ、（アリール基は、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンによって置換される）、アリールスルホニルアミノ（アリール基は、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンによって置換される）、アリールスルホニル-N-(C₁ - C₆)アルキルアミノ（アリール基は、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンによって置換される）、アリール-N-(C₁ - C₆)アルキルアミノ（アリール基は、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンによって置換される）、アリールアミノ（アリール基は、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンによって置換される）、ヘテロアリールアミノ（ヘテロアリール基は、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンによって置換される）、ヘテロシクリルアミノ（ヘテロシクリル基は、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンによって置換される）、アミノカルボニルアミノ、C₁ - C₆アルキルアミノカルボニルアミノ、ジ(C₁ - C₆)アルキルアミノカルボニルアミノ、アリールアミノカルボニルアミノ（アリール基は、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンによって置換される）、アリール-N-(C₁ - C₆)アルキルアミノカルボニルアミノ（アリール基は、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンによって置換される）、C₁ - C₆アルキルアミノカルボニル-N-(C₁ - C₆)アルキルアミノ、ジ(C₁ - C₆)アルキルアミノカルボニル-N-(C₁ - C₆)アルキルアミノ、アリールアミノカルボニル-N-(C₁ - C₆)アルキルアミノ（アリール基は、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンによって置換される）、およびアリール-N-(C₁ - C₆)アルキルアミノカルボニル-N-(C₁ - C₆)アルキルアミノ（アリールは、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンによって置換される）から選択され、

【0013】

R²およびR³またはR⁴およびR⁵が、それらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意で、酸素、硫黄、または窒素原子を含有する、任意で置換される3～8員環を形成する時、次いで、

【0014】

R²およびR³またはR⁴およびR⁵が、それらが結合される炭素原子と一緒にになって、炭素環を形成する時、炭素環上の任意の置換基は、独立して、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ロダノ、イソチオシアナト、C₁ - C₆アルキル、C₁ - C₆ハロアルキル、C₁ - C₆アルコキシ(C₁ - C₆)アルキル、C₂ - C₆アルケニル、C₂ - C₆ハロアルケニル、C₂ - C₆アルキニル、C₃ - C₇シクロアルキル（それ自体、任意で、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンで置換される）、C₅-₇シクロアルケニル（それ自体、任意で、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンで置換される）、ヒドロキシ、C₁ - C₁₀アルコキシ、C₁ - C₁₀アルコキシ(C₁ - C₁₀)アルコキシ、トリ(C₁ - C₄)アルキルシリル(C₁ - C₆)アルコキシ、C₁ - C₆アルコキシカルボニル(C₁ - C₁₀)アルコキシ、C₁ - C₁₀ハロアルコキシ、

10

20

30

40

50

アリール($C_1 - C_4$)アルコキシ(アリール基は、任意で、ハロゲンもしくは $C_1 - C_6$ アルキルで置換される)、 $C_3 - C_7$ シクロアルキルオキシ(シクロアルキル基は、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される)、 $C_3 - C_{10}$ アルケニルオキシ、 $C_3 - C_{10}$ アルキニルオキシ、メルカブト、 $C_1 - C_{10}$ アルキルチオ、 $C_1 - C_{10}$ ハロアルキルチオ、アリール($C_1 - C_4$)アルキルチオ、 $C_3 - C_7$ シクロアルキルチオ(シクロアルキル基は、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される)、トリ($C_1 - C_4$)-アルキルシリル($C_1 - C_6$)アルキルチオ、アリールチオ、 $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキルスルホニル、 $C_1 - C_6$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキルスルフィニル、アリールスルホニル、トリ($C_1 - C_4$)アルキルシリル、アリールジ($C_1 - C_4$)アルキルシリル、 $C_1 - C_4$ アルキルジアリールシリル、トリアリールシリル、 $C_1 - C_{10}$ アルキルカルボニル、 $H O_2 C$ 、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、 $C_1 - C_6$ アルキルアミノカルボニル、ジ($C_1 - C_6$ アルキル)-アミノカルボニル、N-($C_1 - C_3$ アルキル)-N-($C_1 - C_3$ アルコキシ)アミノカルボニル、 $C_1 - C_6$ アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、ジ($C_1 - C_6$)アルキルアミノカルボニルオキシ、アリール(それ自体、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される)、ヘテロアリール(それ自体、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される)、ヘテロシクリル(それ自体、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される)、アリールオキシ(アリール基は、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される)、ヘテロアリールオキシ(ヘテロアリール基は、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される)、ヘテロシクリルオキシ(ヘテロシクリル基は、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される)、アミノ、 $C_1 - C_6$ アルキルアミノ、ジ($C_1 - C_6$)アルキルアミノ、 $C_1 - C_6$ アルキルカルボニルアミノ、N-($C_1 - C_6$)アルキルカルボニル-N-($C_1 - C_6$)アルキルアミノ、およびアリールカルボニル(アリール基は、それ自体、任意で、ハロゲンもしくは $C_1 - C_6$ アルキルで置換される)から選択され、

【0015】

R^2 および R^3 または R^4 および R^5 は、それらが結合される炭素原子と一緒にになって、酸素、硫黄、または窒素原子を含有する、任意で置換される3~8員環を形成する時、得られたヘテロシクリル基において、1つ以上の任意の置換基は、独立して、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ、 $C_1 - C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_6$ アルキルチオ、 $C_1 - C_6$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル、ニトロ、およびシアノから選択され、

【0016】

潜在性基Gは、 $C_1 - C_8$ アルキル、 $C_2 - C_8$ ハロアルキル、フェニル $C_1 - C_8$ アルキル(フェニルは、任意で、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_3$ アルキルチオ、 $C_1 - C_3$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、ヘテロアリール $C_1 - C_8$ アルキル(ヘテロアリールは、任意で、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_3$ アルキルチオ、 $C_1 - C_3$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、 $C_3 - C_8$ アルケニル、 $C_3 - C_8$ ハロアルケニル、 $C_3 - C_8$ アルキニル、 $C(X^a) - R^a$ 、 $C(X^b) - X^c - R^b$ 、 $C(X^d) - N(R^c) - R^d$ 、 $- SO_2 - R^e$ 、 $- P(X^e)(R^f) - R^g$ 、および $C_2 - X^f - R^h$ の基から選択され、

【0017】

X^a 、 X^b 、 X^c 、 X^d 、 X^e 、および X^f は、相互に独立して、酸素または硫黄であり、

【0018】

R^a は、 H 、 $C_1 - C_{18}$ アルキル(例えば、tert-ブチルもしくはイソプロピル等の $C_1 - C_6$ アルキルもしくは $C_1 - C_4$ アルキル)、 $C_2 - C_{18}$ アルケニル、 $C_2 - C_{18}$ アルキニル、 $C_1 - C_{10}$ ハロアルキル(例えば、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル)、 $C_1 - C_{10}$ シア

ノアルキル、 $C_1 - C_{10}$ ニトロアルキル、 $C_1 - C_{10}$ アミノアルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルアミノ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_2 - C_8$ ジアルキルアミノ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_3 - C_7$ シクロアルキル($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルコキシ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_3 - C_5$ アルケニルオキシ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルチオ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルスルフィニル($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルスルホニル($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_2 - C_8$ アルキリデンアミノキシ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルカルボニル($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルコキシカルボニル($C_1 - C_5$)アルキル、アミノカルボニル($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルアミノカルボニル($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_2 - C_8$ ジアルキルアミノカルボニル($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルカルボニルアミノ($C_1 - C_5$)アルキル、 $N - (C_1 - C_5)$ アルキルカルボニル- $N - (C_1 - C_5)$ アルキルアミノ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_3 - C_6$ トリアルキルシリル($C_1 - C_5$)アルキル、フェニル($C_1 - C_5$)アルキル(フェニルは、任意で、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、 $C_1 - C_3$ アルキルチオ、 $C_1 - C_3$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、ヘテロアリール($C_1 - C_5$)アルキル(ヘテロアリールは、任意で、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_3$ アルキルチオ、 $C_1 - C_3$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、 $C_2 - C_5$ ハロアルケニル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキルであるか、あるいはフェニル、または $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるフェニルであるか、あるいはヘテロアリール、または $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるヘテロアリールであり、

【0019】

R^b は、 $C_1 - C_{18}$ アルキル(例えば、 $C_1 - C_2$ アルキル等の $C_1 - C_6$ アルキルもしくは $C_1 - C_4$ アルキル)、 $C_3 - C_{18}$ アルケニル、 $C_3 - C_{18}$ アルキニル、 $C_2 - C_{10}$ ハロアルキル(例えば、 $C_2 - C_{10}$ フルオロアルキル)、 $C_1 - C_{10}$ シアノアルキル、 $C_1 - C_{10}$ ニトロアルキル、 $C_2 - C_{10}$ アミノアルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルアミノ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_2 - C_8$ ジアルキルアミノ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_3 - C_7$ シクロアルキル($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルコキシ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_3 - C_5$ アルケニルオキシ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルチオ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルスルフィニル($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルスルホニル($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_2 - C_8$ アルキリデンアミノキシ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルカルボニル($C_1 - C_5$)アルキル、アミノカルボニル($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルアミノカルボニル($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルカルボニルアミノ($C_1 - C_5$)アルキル、 $N - (C_1 - C_5)$ アルキルカルボニル- $N - (C_1 - C_5)$ アルキルアミノ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_3 - C_6$ トリアルキルシリル($C_1 - C_5$)アルキル、フェニル($C_1 - C_5$)アルキル(フェニルは、任意で、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_3$ アルキルチオ、 $C_1 - C_3$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、ヘテロアリール $C_1 - C_5$ アルキル、(ヘテロアリールは、任意で、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_3$ アルキル-チオ、 $C_1 - C_3$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、 $C_3 - C_5$ ハロアルケニル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキルであるか、あるいはフェニル、または $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるフェニルであるか、あるいはヘテロアリール、または $C_1 - C_3$ アル

10

20

30

40

50

キル、C₁ - C₃ハロアルキル、C₁ - C₃アルコキシ、C₁ - C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるヘテロアリールであり、

【0020】

R°およびR°dは、それぞれ、相互に独立して、水素、C₁ - C₁₀アルキル（例えば、C₁ - C₂アルキル等のC₁ - C₆アルキルもしくはC₁ - C₄アルキル）、C₃ - C₁₀アルケニル、C₃ - C₁₀アルキニル、C₂ - C₁₀ハロアルキル（例えば、C₂ - C₁₀フルオロアルキル）、C₁ - C₁₀シアノアルキル、C₁ - C₁₀ニトロアルキル、C₁ - C₁₀アミノアルキル、C₁ - C₅アルキルアミノ（C₁ - C₅）アルキル、C₂ - C₈ジアルキルアミノ（C₁ - C₅）アルキル、C₃ - C₇シクロアルキル（C₁ - C₅）アルキル、C₁ - C₅アルコキシ（C₁ - C₅）アルキル、C₃ - C₅アルケニルオキシ（C₁ - C₅）アルキル、C₃ - C₅アルキニルオキシ（C₁ - C₅）アルキル、C₁ - C₅アルキルチオ（C₁ - C₅）アルキル、C₁ - C₅アルキルスルフィニル（C₁ - C₅）アルキル、C₁ - C₅アルキルスルホニル（C₁ - C₅）アルキル、C₂ - C₈アルキリデンアミノキシ（C₁ - C₅）アルキル、C₁ - C₅アルキルカルボニル（C₁ - C₅）アルキル、C₁ - C₅アルコキシカルボニル（C₁ - C₅）アルキル、アミノカルボニル（C₁ - C₅）アルキル、C₁ - C₅アルキルアミノカルボニル（C₁ - C₅）アルキル、C₂ - C₈ジアルキルアミノカルボニル（C₁ - C₅）アルキル、C₁ - C₅アルキルカルボニルアミノ（C₁ - C₅）アルキル、N - (C₁ - C₅)アルキルカルボニル - N - (C₂ - C₅)アルキルアミノアルキル、C₃ - C₆トリアルキルシリル（C₁ - C₅）アルキル、フェニル（C₁ - C₅）アルキル（フェニルは、任意で、C₁ - C₃アルキル、C₁ - C₃ハロアルキル、C₁ - C₃アルコキシ、C₁ - C₃ハロアルコキシ、C₁ - C₃アルキルチオ、C₁ - C₃アルキルスルフィニル、C₁ - C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される）、ヘテロアリール（C₁ - C₅）アルキル（ヘテロアリールは、任意で、C₁ - C₃アルキル、C₁ - C₃ハロアルキル、C₁ - C₃アルコキシ、C₁ - C₃ハロアルコキシ、C₁ - C₃アルキルチオ、C₁ - C₃アルキルスルフィニル、C₁ - C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される）、C₂ - C₅ハロアルケニル、C₃ - C₈シクロアルキルであるか、あるいはフェニル、またはC₁ - C₃アルキル、C₁ - C₃ハロアルキル、C₁ - C₃アルコキシ、C₁ - C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるフェニルであるか、あるいはヘテロアリール、またはC₁ - C₃アルキル、C₁ - C₃ハロアルキル、C₁ - C₃アルコキシ、C₁ - C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるヘテロアリールアミノであるか、あるいはジヘテロアリールアミノ、またはC₁ - C₃アルキル、C₁ - C₃ハロアルキル、C₁ - C₃アルコキシ、C₁ - C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるジヘテロアリールアミノであるか、あるいはフェニルアミノ、またはC₁ - C₃アルキル、C₁ - C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるフェニルアミノであるか、あるいはジフェニルアミノ、またはC₁ - C₃アルキル、C₁ - C₃ハロアルキル、C₁ - C₃アルコキシ、C₁ - C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるジフェニルアミノであるか、あるいは、C₃ - C₇シクロアルキルアミノ、ジ - C₃ - C₇シクロアルキルアミノ、またはC₃ - C₇シクロアルコキシであるか、

【0021】

あるいは、R°およびR°dは、ともに結合して、任意で、OまたはSから選択される1個のヘテロ原子を含有する、3~7員環を形成し、

【0022】

R°は、C₁ - C₁₀アルキル（例えば、C₁ - C₂アルキル等のC₁ - C₆アルキルもしくはC₁ - C₄アルキル）、C₂ - C₁₀アルケニル、C₂ - C₁₀アルキニル、C₁ - C₁₀ハロアルキル（例えば、C₁ - C₁₀フルオロアルキル）、C₁ - C₁₀シアノアルキル、C₁ - C₁₀ニトロアルキル、C₁ - C₁₀アミノアルキル、C₁ - C₅アルキルアミノ（C₁ - C₅）アルキル

10

20

30

40

50

ル、C₂-C₈ジアルキルアミノ(C₁-C₅)アルキル、C₃-C₇シクロアルキル(C₁-C₅)アルキル、C₁-C₅アルコキシ(C₁-C₅)アルキル、C₃-C₅アルケニルオキシ(C₁-C₅)アルキル、C₁-C₅アルキルチオ(C₁-C₅)アルキル、C₁-C₅アルキルスルフィニル(C₁-C₅)アルキル、C₁-C₅アルキルスルホニル(C₁-C₅)アルキル、C₂-C₈アルキリデンアミノキシ(C₁-C₅)アルキル、C₁-C₅アルキルカルボニル(C₁-C₅)アルキル、C₁-C₅アルコキシカルボニル(C₁-C₅)アルキル、アミノカルボニル(C₁-C₅)アルキル、C₁-C₅アルキルアミノカルボニル(C₁-C₅)アルキル、C₁-C₅アルキルカルボニルアミノ(C₁-C₅)アルキル、N-(C₁-C₅)アルキルカルボニル-N-(C₁-C₅)アルキルアミノ(C₁-C₅)アルキル、C₃-C₆トリアルキルシリル(C₁-C₅)アルキル、フェニル(C₁-C₅)アルキル(フェニルは、任意で、C₁-C₃アルキル、C₁-C₃ハロアルキル、C₁-C₃アルコキシ、C₁-C₃ハロアルコキシ、C₁-C₃アルキルチオ、C₁-C₃アルキルスルフィニル、C₁-C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、ヘテロアリール(C₁-C₅)アルキル(ヘテロアリールは、任意で、C₁-C₃アルキル、C₁-C₃ハロアルキル、C₁-C₃アルコキシ、C₁-C₃ハロアルコキシ、C₁-C₃アルキルチオ、C₁-C₃アルキルスルフィニル、C₁-C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、C₂-C₅ハロアルケニル、C₃-C₈シクロアルキルであるか、あるいはフェニル、またはC₁-C₃アルキル、C₁-C₃ハロアルキル、C₁-C₃アルコキシ、C₁-C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるフェニルであるか、あるいはヘテロアリール、またはC₁-C₃アルキル、C₁-C₃ハロアルキル、C₁-C₃アルコキシ、C₁-C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるヘテロアリール、あるいはヘテロアリールアミノ、またはC₁-C₃アルキル、C₁-C₃ハロアルキル、C₁-C₃アルコキシ、C₁-C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるヘテロアリールアミノであるか、あるいはジヘテロアリールアミノ、またはC₁-C₃アルキル、C₁-C₃ハロアルキル、C₁-C₃アルコキシ、C₁-C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるジヘテロアリールアミノであるか、あるいはフェニルアミノ、またはC₁-C₃アルキル、C₁-C₃ハロアルキル、C₁-C₃アルコキシ、C₁-C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるフェニルアミノであるか、あるいはジフェニルアミノ、またはC₁-C₃アルキル、C₁-C₃ハロアルキル、C₁-C₃アルコキシ、C₁-C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるジフェニルアミノであるか、あるいは、C₃-C₇シクロアルキルアミノ、ジ-C₃-C₇シクロアルキルアミノ、C₃-C₇シクロアルコキシ、C₁-C₁₀アルコキシ、C₁-C₁₀ハロアルコキシ、C₁-C₅アルキルアミノ、またはC₂-C₈ジアルキルアミノであり、

【0023】

R^fおよびR^gは、それぞれ、相互に独立して、C₁-C₁₀アルキル(例えば、C₁-C₂アルキル等のC₁-C₆アルキルもしくはC₁-C₄アルキル)、C₂-C₁₀アルケニル、C₂-C₁₀アルキニル、C₁-C₁₀アルコキシ、C₁-C₁₀ハロアルキル(例えば、C₁-C₁₀フルオロアルキル)、C₁-C₁₀シアノアルキル、C₁-C₁₀ニトロアルキル、C₁-C₁₀アミノアルキル、C₁-C₅アルキルアミノ(C₁-C₅)アルキル、C₂-C₈ジアルキルアミノ(C₁-C₅)アルキル、C₃-C₇シクロアルキル(C₁-C₅)アルキル、C₁-C₅アルコキシ(C₁-C₅)アルキル、C₃-C₅アルケニルオキシ(C₁-C₅)アルキル、C₁-C₅アルキルチオ(C₁-C₅)アルキル、C₁-C₅アルキルスルフィニル(C₁-C₅)アルキル、C₁-C₅アルキルスルホニル(C₁-C₅)アルキル、C₂-C₈アルキリデンアミノキシ(C₁-C₅)アルキル、C₁-C₅アルキルカルボニル(C₁-C₅)アルキル、アミノカルボニル(C₁-C₅)アルキル、C₁-C₅アルキルアミノカルボニル(C₁-C₅)アルキル、C₂-C₈ジアルキルアミノカルボニル(C₁-C₅)アルキル、

10

20

30

40

50

ル、 $C_1 - C_5$ アルキルカルボニルアミノ($C_1 - C_5$)アルキル、 $N - (C_1 - C_5)$ アルキルカルボニル-N-($C_2 - C_5$)アルキルアミノアルキル、 $C_3 - C_6$ トリアルキルシリル($C_1 - C_5$)アルキル、フェニル($C_1 - C_5$)アルキル(フェニルは、任意で、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_3$ アルキルチオ、 $C_1 - C_3$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、ヘテロアリール($C_1 - C_5$)アルキル(ヘテロアリールは、任意で、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_3$ アルキルチオ、 $C_1 - C_3$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、 $C_2 - C_5$ ハロアルケニル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキルであるか、あるいはフェニル、または $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるフェニルであるか、あるいはヘテロアリール、または $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるヘテロアリールであるか、あるいはヘテロアリールアミノ、または $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるヘテロアリールアミノであるか、あるいはジヘテロアリールアミノ、または $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるジヘテロアリールアミノであるか、あるいはフェニルアミノ、または $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるフェニルアミノであるか、あるいはジフェニルアミノ、または $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるジフェニルアミノであるか、あるいは、 $C_3 - C_7$ シクロアルキルアミノ、ジ-C₃-C₇シクロアルキルアミノ、 $C_3 - C_7$ シクロアルコキシ、 $C_1 - C_{10}$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_5$ アルキルアミノ、または $C_2 - C_8$ ジアルキルアミノ、あるいはベンジルオキシまたはフェノキシであり、ベンジル基およびフェニル基は、任意で、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって順に置換され、

【0024】

R^hは、 $C_1 - C_{10}$ アルキル(例えば、 $C_1 - C_2$ アルキル等の $C_1 - C_6$ アルキルもしくは $C_1 - C_4$ アルキル)、 $C_3 - C_{10}$ アルケニル、 $C_3 - C_{10}$ アルキニル、 $C_1 - C_{10}$ ハロアルキル(例えば、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル)、 $C_1 - C_{10}$ シアノアルキル、 $C_1 - C_{10}$ ニトロアルキル、 $C_2 - C_{10}$ アミノアルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルアミノ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_2 - C_8$ ジアルキルアミノ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_3 - C_7$ シクロアルキル($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルコキシ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_3 - C_5$ アルケニルオキシ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_3 - C_5$ アルキニルオキシ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルチオ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルスルフィニル($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルスルホニル($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_2 - C_8$ ジアルキルアミノカカルボニル($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルカルボニルアミノ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_1 - C_5$ アルキルカルボニル-N-($C_1 - C_5$)アルキルアミノ($C_1 - C_5$)アルキル、 $C_3 - C_6$ トリアルキルシリル($C_1 - C_5$)アルキル、フェニル($C_1 - C_5$)アルキル(フェニルは、任意で、 $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_3$ ハロアルキル、 $C_1 - C_3$ アルコキシ、 $C_1 - C_3$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_3$ アルキルチオ、 $C_1 - C_3$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、ヘテロアリール($C_1 - C_5$)アルキル(ヘテロアリールは、任意で、 $C_1 - C_3$ アル

10

20

30

40

50

キル、C₁ - C₃ハロアルキル、C₁ - C₃アルコキシ、C₁ - C₃ハロアルコキシ、C₁ - C₃アルキルチオ、C₁ - C₃アルキルスルフィニル、C₁ - C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、フェノキシ(C₁ - C₅)アルキル(フェニルは、任意で、C₁ - C₃アルキル、C₁ - C₃ハロアルキル、C₁ - C₃アルコキシ、C₁ - C₃ハロアルコキシ、C₁ - C₃アルキルチオ、C₁ - C₃アルキルスルフィニル、C₁ - C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、ヘテロアリールオキシ(C₁ - C₅)アルキル(ヘテロアリールは、任意で、C₁ - C₃アルキル、C₁ - C₃ハロアルキル、C₁ - C₃アルコキシ、C₁ - C₃ハロアルコキシ、C₁ - C₃アルキルチオ、C₁ - C₃アルキルスルフィニル、C₁ - C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換される)、C₃ - C₅ハロアルケニル、C₃ - C₈シクロアルキルであるか、あるいはフェニル、またはC₁ - C₃アルキル、C₁ - C₃ハロアルキル、C₁ - C₃アルコキシ、C₁ - C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、もしくはニトロによって置換されるフェニルであるか、あるいはヘテロアリール、またはC₁ - C₃アルキル、C₁ - C₃ハロアルキル、C₁ - C₃アルコキシ、C₁ - C₃ハロアルコキシ、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換されるヘテロアリールである] 10

の化合物に関し、ここで当該化合物は、場合により、その農学的に許容される塩である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

式Iの化合物の置換基の定義において、各々のアルキル部分は、単独で、またはより大きな基(アルコキシ、アルキルチオ、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、またはシクロアルキルアルキル等)の1部としてのいずれかで、直鎖もしくは分枝鎖であり、かつ例えれば、独立して、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシリル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、またはネオペンチルである。アルキル基は、好適には、C₁ - C₆アルキル基であるが、好ましくは、C₁ - C₄アルキルまたはC₁ - C₃アルキル基であり、より好ましくは、C₁ - C₂アルキル基である。 20

【0026】

アルケニル部分およびアルキニル部分は、直鎖または分枝鎖の形態であり得、アルケニル部分は、適切な場合、(E)-もしくは(Z)-配置のいずれかであり得る。例として、ビニル、アリル、およびプロパルギルが挙げられる。アルケニル部分およびアルキニル部分は、任意の組み合わせで、二重結合および/または三重結合を含有し得る。アレニルがこれらの用語に含まれることを理解する。 30

【0027】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素であり、好ましくは、フッ素、塩素、または臭素である。

【0028】

ハロアルキル(例えば、フルオロアルキル)基は、同一もしくは異なるハロゲン(例えば、フッ素)原子のうちの1個以上で置換され、かつ好適に、独立して、CF₃、CF₂C₁、CF₂H、CCl₂H、FC₂H₂、ClCH₂、BrCH₂、CH₃CHF、(CH₃)₂CF、CF₃CH₂、またはCHF₂CH₂であり、好ましくは、独立して、CF₃、CF₂H、FC₂H₂、CH₃CHF、(CH₃)₂CF、CF₃CH₂、またはCHF₂CH₂である、アルキル基である。 40

【0029】

「ヘテロアリール」および/または「複素芳香族」という用語は、好ましくは、少なくとも1つのヘテロ原子を含有し、かつ单一の環または2つ以上の縮合環のいずれかから成る複素芳香族系を指す。好ましくは、単一の環は、最大で3個のヘテロ原子を含有し、かつ二環系は、好ましくは、窒素、酸素、および硫黄から選択される、最大で4個のヘテロ原子を含有する。そのような基の例には、独立して、フリル、チエニル、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、1,2,3-トリアゾリル、1,2,4-トリアゾリル、オキサゾリル、イソキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、1,2,4-オキサジアゾリル 50

、 1 , 3 , 4 - オキサジアゾリル、 1 , 2 , 5 - オキサジアゾリル、 1 , 2 , 3 - チアジアゾリル、 1 , 2 , 4 - チアジアゾリル、 1 , 3 , 4 - チアジアゾリル、 1 , 2 , 5 - チアジアゾリル、 ピリジル、 ピリミジニル、 ピリダジニル、 ピラジニル、 1 , 2 , 3 - トリアジニル、 1 , 2 , 4 - トリアジニル、 1 , 3 , 5 - トリアジニル、 ベンゾフリル、 ベンズイソフリル、 ベンゾチエニル、 ベンズイソチエニル、 インドリル、 イソインドリル、 インダゾリル、 ベンゾチアゾリル、 ベンズイソチアゾリル、 ベンズオキサゾリル、 ベンズイソキサゾリル、 ベンズイミダゾリル、 2 , 1 , 3 - ベンズオキサジアゾール、 キノリニル、 イソキノリニル、 シンノリニル、 フタラジニル、 キナゾリニル、 キノキサリニル、 ナフチリジニル、 ベンゾトリアジニル、 プリニル、 プテリジニル、 またはインドリジニルが挙げられる。

10

【0030】

複素芳香族ラジカルの好ましい例には、独立して、ピリジル、ピリミジニル、トリアジニル、チエニル、フリル、オキサゾリル、イソキサゾリル、2 , 1 , 3 - ベンゾオキサジアゾリル、またはチアゾリルが挙げられる。

【0031】

好ましいヘテロアリールの別の基には、独立して、ピラゾリル、1 , 2 , 3 - トリアゾリル、1 , 2 , 4 - トリアゾリル、ピリダジニル、ピラジニル、キノリニル、イソキノリニル、シンノリニル、キナゾリニル、またはキノキサリニルが挙げられる。

【0032】

「ヘテロシクリル」という用語は、好ましくは、O、S、およびNから選択される1個以上（好ましくは、1個または2個）のヘテロ原子を含む、7個の原子を含有する非芳香族、好ましくは単環式もしくは二環式環系を指す。そのような環の例には、1 , 3 - ジオキソラン、オキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、モルホリン、チオモルホリン、およびピペラジンが挙げられる。存在する時、ヘテロシクリル上の任意の置換基は、C₁ - C₆アルキルおよびC₁ - C₆ハロアルキル、ならびにアルキル部分に関して上で定められたそれらの任意の置換基を含む。

20

【0033】

シクロアルキルは、好ましくは、独立して、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、またはシクロヘキシルを含む。シクロアルキルアルキルは、優先的に、シクロプロピルメチルである。

30

【0034】

炭素環は、独立して、アリール、シクロアルキル、または炭素環基、およびシクロアルケニル基を含む。式Iの化合物において、各々のアリール基は、単独で、またはより大きな基（例えば、アリールオキシ等）の一部としてのいずれかで、独立して、好ましくは、フェニルである。

【0035】

存在する時、アリール（好ましくは、フェニル）、ヘテロアリール、および/または炭素環上の任意の置換基は、好ましくは、独立して、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ロダノ、イソチオシアナト、C₁ - C₆アルキル、C₁ - C₆ハロアルキル、C₁ - C₆アルコキシ（C₁ - C₆）アルキル、C₂ - C₆アルケニル、C₂ - C₆ハロアルケニル、C₂ - C₆アルキニル、C₃ - C₇シクロアルキル（それ自体、任意で、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンで置換される）、C₅-₇シクロアルケニル（それ自体、任意で、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンで置換される）、ヒドロキシ、C₁ - C₁₀アルコキシ、C₁ - C₁₀アルコキシ（C₁ - C₁₀）アルコキシ、トリ（C₁ - C₄）アルキルシリル（C₁ - C₆）アルコキシ、C₁ - C₆アルコキシカルボニル（C₁ - C₁₀）アルコキシ、C₁ - C₁₀ハロアルコキシ、アリール（C₁ - C₄）アルコキシ（アリール基は、任意で、ハロゲンもしくはC₁ - C₆アルキルで置換される）、C₃ - C₇シクロアルキルオキシ（シクロアルキル基は、任意で、C₁ - C₆アルキルもしくはハロゲンで置換される）、C₃ - C₁₀アルケニルオキシ、C₃ - C₁₀アルキニルオキシ、メルカプト、C₁ - C₁₀アルキルチオ、C₁ - C₁₀ハロアルキルチオ、アリール（C₁ - C₄）アルキルチオ、C₃ - C₇シクロアルキルチオ（シクロアルキル基は

40

50

、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される)、トリ($C_1 - C_4$) - アルキルシリル($C_1 - C_6$)アルキルチオ、アリールチオ、 $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキルスルホニル、 $C_1 - C_6$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキルスルフィニル、アリールスルホニル、トリ($C_1 - C_4$)アルキルシリル、アリールジ($C_1 - C_4$)アルキルシリル、 $C_1 - C_4$ アルキルジアリールシリル、トリアリールシリル、 $C_1 - C_{10}$ アルキルカルボニル、 H_2O_2C 、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、 $C_1 - C_6$ アルキルアルミノカルボニル、ジ($C_1 - C_6$ アルキル) - アミノカルボニル、 $N - (C_1 - C_3$ アルキル) - $N - (C_1 - C_3$ アルコキシ)アミノカルボニル、 $C_1 - C_6$ アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、ジ($C_1 - C_6$)アルキルアルミノカルボニルオキシ、アリール(それ自体、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される)、ヘテロアリール(それ自体、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される)、ヘテロシクリル(それ自体、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される)、アリールオキシ(アリール基は、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される)、ヘテロアリールオキシ(ヘテロアリール基は、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンで置換される)、ヘテロシクリルオキシ(ヘテロシクリル基は、任意で、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲン)、アミノ、 $C_1 - C_6$ アルキルアルミノ、ジ($C_1 - C_6$)アルキルアルミノ、 $C_1 - C_6$ アルキルカルボニルアミノ、 $N - (C_1 - C_6$)アルキルカルボニル - $N - (C_1 - C_6$)アルキルアルミノ、およびアリールカルボニル(アリール基は、それ自体、任意で、ハロゲンもしくは $C_1 - C_6$ アルキルで置換される)から選択されるか、あるいはアリールまたはヘテロアリール系上の2つの隣接部を環化して、それ自体、任意で、ハロゲンもしくは $C_1 - C_6$ アルキルで置換される、5、6、もしくは7員の炭素環または複素環を形成することができる。アリールまたはヘテロアリールにおけるさらなる置換基は、アリールカルボニルアルミノ(アリール基は、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンによって置換される)、($C_1 - C_6$)アルコキシカルボニルアルミノ、($C_1 - C_6$)アルコキシカルボニル - $N - (C_1 - C_6$)アルキルアルミノ、アリールオキシカルボニルアルミノ(アリール基は、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンによって置換される)、アリールオキシカルボニル - $N - (C_1 - C_6$)アルキルアルミノ、(アリール基は、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンによって置換される)、アリールスルホニルアルミノ(アリール基は、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンによって置換される)、アリール - $N - (C_1 - C_6$)アルキルアルミノ(アリール基は、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンによって置換される)、アリールアルミノ(アリール基は、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンによって置換される)、ヘテロアリールアルミノ(ヘテロアリール基は、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンによって置換される)、ヘテロシクリルアルミノ(ヘテロシクリル基は、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンによって置換される)、アミノカルボニルアルミノ、 $C_1 - C_6$ アルキルアルミノカルボニルアルミノ、ジ($C_1 - C_6$)アルキルアルミノカルボニルアルミノ、アリールアルミノカルボニルアルミノ(アリール基は、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンによって置換される)、アリール - $N - (C_1 - C_6$)アルキルアルミノカルボニルアルミノ(アリール基は、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンによって置換される)、 $C_1 - C_6$ アルキルアルミノカルボニル - $N - (C_1 - C_6$)アルキルアルミノ、ジ($C_1 - C_6$)アルキルアルミノカルボニル - $N - (C_1 - C_6$)アルキルアルミノ、アリールアルミノカルボニル - $N - (C_1 - C_6$)アルキルアルミノ(アリール基は、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンによって置換される)およびアリール - $N - (C_1 - C_6$)アルキルアルミノカルボニル - $N - (C_1 - C_6$)アルキルアルミノ(アリール基は、 $C_1 - C_6$ アルキルもしくはハロゲンによって置換される)を含む。

【0036】

置換ヘテロシクリル基において、1つ以上の置換基は、独立して、ハロゲン、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ、 $C_1 - C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_6$ アルキルチオ、 $C_1 - C_6$ アルキルスルフィニル、 $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル、二

10

20

30

40

50

トロ、およびシアノから選択されるのが好ましい。ジアルキルアミノ置換基には、ジアルキル基が、それらが結合されるN原子と一緒にになって、O、N、またはSから選択される1個もしくは2個のさらなるヘテロ原子を含有することができ、かつ任意で、1個もしくは2個の独立して選択されるC₁ - C₆アルキル基によって置換される、5、6、もしくは7員の複素環を形成するものが含まれることを理解すべきである。複素環が、N原子上の2個の基を結合することによって形成される時に、得られた環は、好適に、ピロリジン、ピペリジン、チオモルホリン、およびモルホリンであり、それぞれ、1個もしくは2個の独立して選択されるC₁ - C₆アルキル基によって置換される場合もある。

【0037】

本発明は、式Iの化合物が、遷移金属、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属塩基と共に、アミン、第4級アンモニウム塩基、または第3級スルホニウム塩基を形成することができる、農学的に許容される塩にも関する。10

【0038】

遷移金属、アルカリ金属、もしくはアルカリ土類金属塩（すなわち、Gが金属である）を形成することができる遷移金属、アルカリ金属、もしくはアルカリ土類金属塩のうち、銅、鉄、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、またはカルシウムの水酸化物、および好ましくは、ナトリウムまたはカリウムの水酸化物、重炭酸塩、または炭酸塩に関して、特記すべきである。

【0039】

アンモニウム塩形成（すなわち、Gがアンモニウムである）に好適なアミンの例として、アンモニア、または第1級、第2級、もしくは第3級C₁ - C₁₈アルキルアミン、C₁ - C₄ヒドロキシアルキルアミンまたはC₂ - C₄アルコキシアルキル-アミン、例えば、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、4個のブチルアミン異性体、n-アミルアミン、イソアミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、メチルエチルアミン、メチルイソプロピルアミン、メチルヘキシルアミン、メチルノニルアミン、メチルペンタデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、エチルブチルアミン、エチルヘプチルアミン、エチルオクチルアミン、ヘキシルヘプチルアミン、ヘキシルオクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-イソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-アミルアミン、ジ-イソアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、エタノールアミン、n-プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、N,N-ジエタノールアミン、N-エチルプロパノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、アリルアミン、n-ブタ-2-エニルアミン、n-ペント-2-エニルアミン、2,3-ジメチルブタ-2-エニルアミン、ジブタ-2-エニルアミン、n-ヘキサ-2-エニルアミン、プロピレンジアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-イソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-イソブチルアミン、トリ-s e c-ブチルアミン、トリ-n-アミルアミン、メトキシエチルアミンまたはエトキシエチルアミンであるか、あるいは複素環アミン、例えば、ピリジン、キノリン、イソキノリン、モルホリン、ピペリジン、ピロリジン、インドリン、キヌクリジン、またはアゼピンであるか、あるいは第1級アリールアミン、例えば、アニリン、メトキシアニリン、エトキシアニリン、o-、m-、もしくはp-トルイジン、フェニレンジアミン、ベンジジン、ナフチルアミン、またはo-、m-、もしくはp-クロロアニリンであるが、特に、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、またはジ-イソプロピルアミンが挙げられる。3040

【0040】

（すなわち、Gがアンモニウムである）塩形成に好適な好ましい第4級アンモニウム塩基は、例えば、式[N(R_aR_bR_cR_d)]OHに相当し、R_a、R_b、R_c、およびR_dは、それぞれ、相互に独立して、水素またはC₁ - C₄アルキルである。他のアニオンを有するさらなる好適なテトラアルキルアンモニウム塩基は、例えば、アニオン交換反応によって50

得ることができる。

【0041】

(すなわち、Gは、スルホニウムである)塩形成に好適な好ましい第3級スルホニウム塩基は、例えば、式[$S R_e R_f R_g$]OHに相当し、 R_e 、 R_f 、および R_g は、それぞれ、独立して、 $C_1 - C_4$ アルキルである。トリメチルスルホニウムヒドロキシドが、特に好ましい。好適なスルホニウム塩基を、チオエーテルの反応、とりわけ、ハロゲン化アルキルとのジアルキルスルフィドの反応から得ることができ、その後、アニオン交換反応による好適な塩基、例えば、水酸化物への変換が続く。

【0042】

Gが上述の金属、アンモニウム、またはスルホニウムであり、それ自体が、カチオンを表す、式Iのそれらの化合物において、対応する負電荷は、 $O - C = C - C = O$ ユニットにわたって大きく非局在化されることを理解すべきである。10

【0043】

本発明に記載の式Iの化合物は、水和物、例えば、塩形成中に形成される場合もある水和物も含む。

【0044】

潜在性基Gは、Gが、処理される領域または植物への施用前、施用中、または施用後(好ましくは、施用中または施用後)にHである、式Iの化合物を得るための生化学的、化学的、または物理的過程のうちの1つまたはそれらの組み合わせによるその除去を可能にするように選択される。これらの過程の例として、酵素的開裂(例えば、エステルの酵素的開裂)、化学的加水分解、および光分解が挙げられる。そのような基Gを担持する化合物は、時には、処理される植物のクチクラの浸透性の改善、作物の耐性の増加、他の除草剤、除草剤薬害軽減剤、植物成長調節剤、殺菌剤、および/もしくは殺虫剤を含有する製剤混合物の適合性もしくは安定性の改善、ならびに/または土壤中の浸出の低下等、とりわけ、処理される植物のクチクラの浸透性の改善のある特定の利点を提供し得る。20

【0045】

潜在性基Gにおいて、好ましくは、 X^a 、 X^b 、 X^c 、 X^d 、 X^e 、および/または X^f は、酸素である。より好ましくは、 X^a 、 X^b 、 X^c 、 X^d 、 X^e 、および X^f の全ては、酸素である。

【0046】

好ましくは、潜在性基Gは、 $-C(X^a)-R^a$ または $-C(X^b)-X^c-R^b$ の基である。30

【0047】

より好ましくは、潜在性基Gは、 $-C(X^a)-R^a$ または $-C(X^b)-X^c-R^b$ の基であり、 R^a は、水素または $C_1 - C_{18}$ アルキル(より好ましくは、水素または $C_1 - C_6$ アルキル、さらにより好ましくは、 $C_1 - C_6$ アルキル、最も好ましくは、tert-ブチルまたはイソプロピル等の $C_1 - C_4$ アルキル)であり、 R^b は、 $C_1 - C_{18}$ アルキル(より好ましくは、 $C_1 - C_6$ アルキル、さらにより好ましくは、 $C_1 - C_2$ アルキル等の $C_1 - C_4$ アルキル)であり、 X^a 、 X^b 、および X^c の意味は、上で定義されるとおりである(より好ましくは、 X^a 、 X^b 、および X^c は、酸素である)。40

【0048】

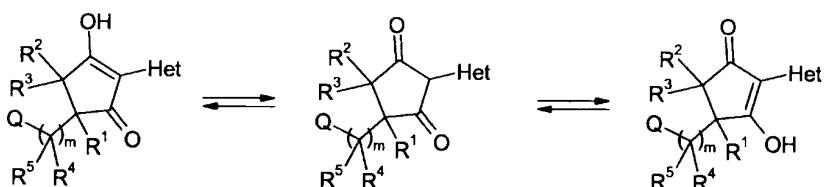
Gが、水素、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属であることが好ましく、水素が、特に好ましい。

【0049】

置換基の性質により、式Iの化合物は、異なる異性体形態で存在し得る。Gが水素である時、例えば、式Iの化合物は、以下のスキームに示されるように、異なる互変異性体形態(1つのジオン互変異性体および2つの異なるケト-エノール互変異性体)で存在し得る。

【0050】

【化2】



10

【0051】

本発明は、あらゆる割合で、全てのそのような異性体および互変異性体ならびにそれらの混合物を包含する。同様に、置換基が、二重結合を含有する場合、シスおよびトランス異性体が存在し得る。これらの異性体も、特許請求の範囲に記載の式Iの化合物の範囲内である。

【0052】

式(I)の化合物の好ましい基において、R¹は、水素、ハロゲン、C₁-C₆アルキル、C₁-C₆ハロアルキル、C₁-C₆アルコキシ、またはC₁-C₆ハロアルコキシであり、より好ましくは、R¹は、水素またはメチルである。

【0053】

20

式(I)の化合物の別の好ましい基において、R²およびR³は、独立して、水素、ハロゲン、C₁-C₆アルキル、C₁-C₆ハロアルキル、C₁-C₆アルコキシ、またはC₁-C₆ハロアルコキシであり、より好ましくは、R²およびR³は、独立して、水素またはメチルである。

【0054】

好ましくは、式(I)の化合物において、R⁴およびR⁵は、独立して、水素、ハロゲン、C₁-C₆アルキル、C₁-C₆ハロアルキル、C₁-C₆アルコキシ、またはC₁-C₆ハロアルコキシであり、より好ましくは、R⁴およびR⁵は、独立して、水素またはメチルである。

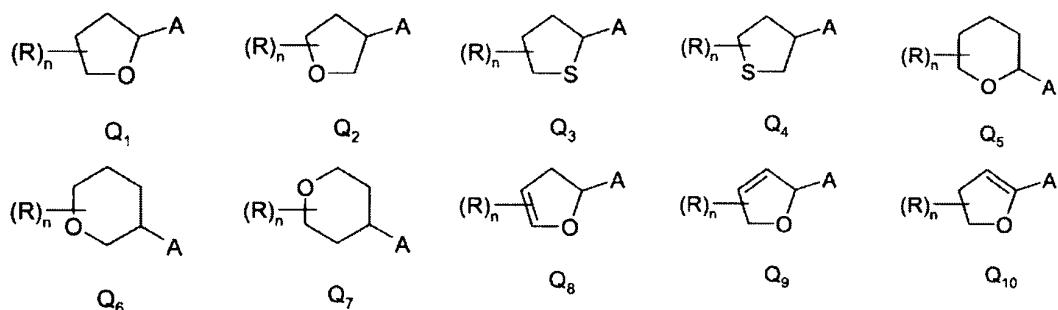
【0055】

30

好ましい飽和もしくは単不飽和環Qは、式Q₁~Q₁₀の基：

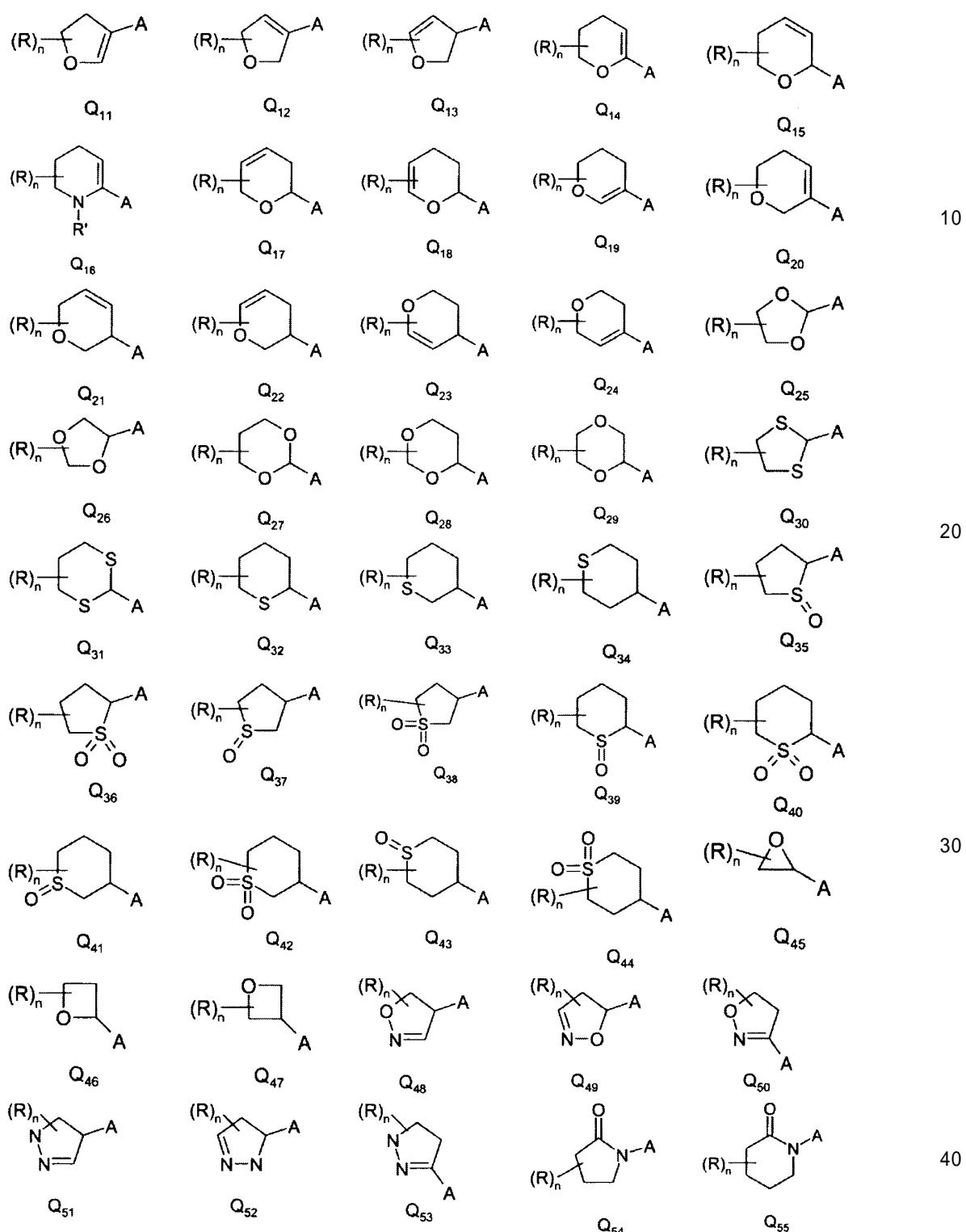
【0056】

【化3】

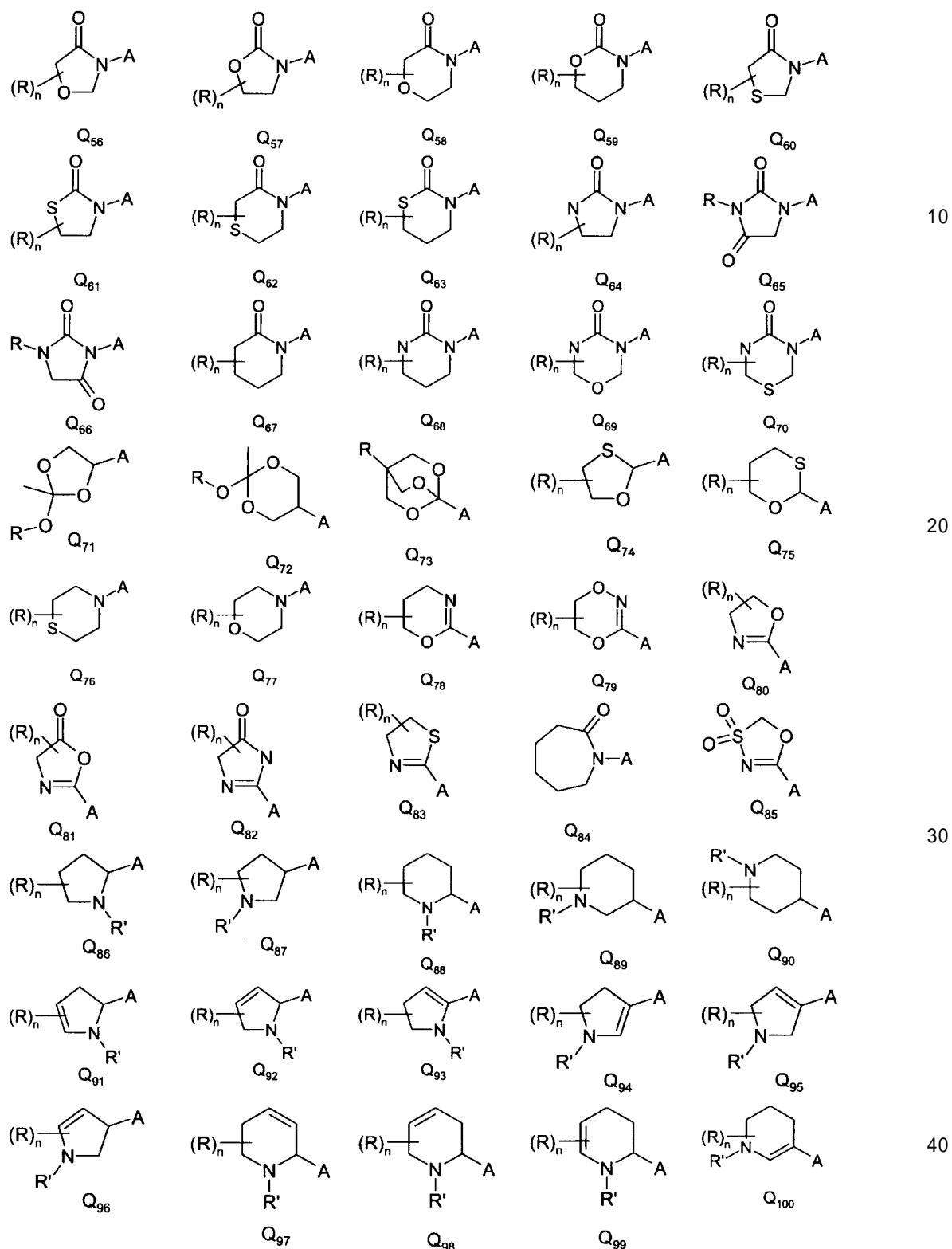


40

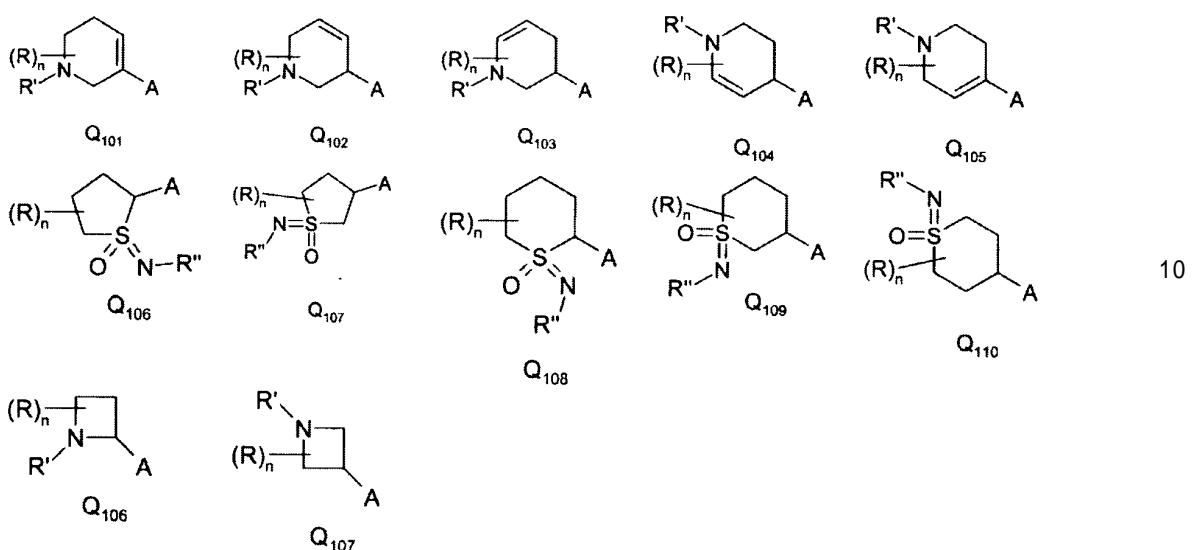
【化 4】



【化 5】



【化6】



10

【0057】

20

[式中、

Rは、水素、ハロゲン、C₁ - C₆アルキル、C₁ - C₆ハロアルキル、C₁ - C₆アルコキシ、C₁ - C₆ハロアルコキシ、C₂ - C₆アルケニル、C₂ - C₆ハロアルケニル、C₂ - C₆アルキニル、C₂ - C₆ハロアルキニル、C₃ - C₆アルケニルオキシ、C₃ - C₆ハロアルケニルオキシ、C₃ - C₆アルキニルオキシ、C₃ - C₆シクロアルキル、C₁ - C₆アルキルチオ、C₁ - C₆アルキルスルフィニル、C₁ - C₆アルキルスルホニル、C₁ - C₆アルコキシスルホニル、C₁ - C₆ハロアルコキシスルホニル、シアノ、ニトロであるか、あるいはフェニル、またはC₁ - C₄アルキル、C₁ - C₃ハロアルキル、C₁ - C₃アルコキシ、C₁ - C₃ハロアルコキシ、シアノ、ニトロ、ハロゲン、C₁ - C₃アルキルチオ、C₁ - C₃アルキルスルフィニル、もしくはC₁ - C₃アルキルスルホニルによって置換されるフェニルであるか、あるいはヘテロアリール、またはC₁ - C₄アルキル、C₁ - C₃ハロアルキル、C₁ - C₃アルコキシ、C₁ - C₃ハロアルコキシ、シアノ、ニトロ、ハロゲン、C₁ - C₃アルキルチオ、C₁ - C₃アルキルスルフィニル、もしくはC₁ - C₃アルキルスルホニルによって置換されるヘテロアリールであり、

R'は、水素、C₁ - C₆アルキル、C₁ - C₆ハロアルキル、C₃ - C₇シクロアルキル、C₁ - C₆アルコキシ、C₁ - C₆ハロアルコキシ、C₁ - C₆アルキルスルフィニル、C₁ - C₆アルキルスルホニル、C₁ - C₆アルキルカルボニル、C₁ - C₆ハロアルキルカルボニル、C₁ - C₆アルコキシカルボニル、C₁ - C₆アルキルアミノカルボニル、C₂ - C₈ジアルキルアミノカルボニル、C₆ - C₁₀アリールスルホニル、C₆ - C₁₀アリールカルボニル、C₆ - C₁₀アリールアミノカルボニル、C₇ - C₁₆アリールアルキルアミノカルボニル、C₁ - C₉ヘテロアリールスルホニル、C₁ - C₉ヘテロアリールカルボニル、C₁ - C₉ヘテロアリールアミノカルボニル、C₂ - C₁₅ヘテロアリールアルキルアミノカルボニルであり、

30

R''は、水素、C₁ - C₆アルキル、C₁ - C₆ハロアルキル、C₃ - C₇シクロアルキル、C₁ - C₆アルコキシ、C₁ - C₆ハロアルコキシ、C₁ - C₆アルキルスルフィニル、C₁ - C₆アルキルスルホニル、C₁ - C₆アルキルカルボニル、C₁ - C₆アルコキシカルボニル、C₁ - C₆アルキルアミノカルボニル、C₂ - C₈ジアルキルアミノカルボニル、C₁ - C₆ハロアルキルスルフィニル、またはC₁ - C₆ハロアルキルスルホニルであり、

nは、0、1、2、3、もしくは4であり、

40

50

Aは、- (C R⁴ R⁵)_m部分への結合点を示す]

である。

【0058】

Q₁、Q₂、Q₃、Q₄、Q₅、Q₆、Q₇、Q₂₅、Q₂₆、Q₂₇、Q₂₈、Q₂₉、Q₈₆、Q₈₇、Q₈₈、Q₈₉、Q₉₀の基がより好ましく、Q₁～Q₇の基が、特に好ましい。

【0059】

好ましくは、RおよびR'は、独立して、水素、C₁-C₄アルキル、C₁-C₄ハロアルキル、C₁-C₄アルコキシ、またはC₁-C₄ハロアルコキシであり、R''は、水素、C₁-C₄アルキル、C₁-C₄ハロアルキル、C₁-C₄アルコキシ、C₁-C₄ハロアルコキシ、またはC₁-C₆ハロアルキルカルボニルである。 10

【0060】

好ましくは、nは、0、1、もしくは2である。より好ましくは、nは、0である。

【0061】

式(I)の化合物の別の好ましい基において、Qは、5もしくは6員ヘテロアリールであるか、あるいはフルオロ、クロロ、ブロモ、メチル、メトキシ、シアノ、またはトリフルオロメチルによって、1～3回置換される、5もしくは6員ヘテロアリールである。

【0062】

好ましくは、これらのQ部分におけるヘテロ原子は、1個もしくは2個の窒素、酸素、または硫黄原子から選択される。

【0063】

具体的には、Qは、チエニル、フリル、オキサゾリル、イソキサゾリル、ベンゾフリル、チアゾリル、オキサゾリル、イソチアゾリル、ベンゾチエニル、ベンゾイソチエニル、ベンゾチアゾリル、ベンズイソチアゾリル、ベンズオキサゾリル、またはベンズイソキサゾリルであり、これらの環は、任意で、フルオロ、クロロ、ブロモ、メチル、メトキシ、シアノ、またはトリフルオロメチルによって、1回もしくは2回置換される。

【0064】

具体的には、Qは、ピリジル、ピリミジニル、ピリダジニル、キノリニル、イソキノリニル、シンノリニル、フタラジニル、キナゾリニル、またはキノキサリニルであり、これらの環は、任意で、フルオロ、クロロ、ブロモ、メチル、メトキシ、シアノ、またはトリフルオロメチルによって、1回もしくは2回置換される。 30

【0065】

好ましくは、式(I)の化合物において、mは、1もしくは2であり、最も好ましくは、mは、1である。

【0066】

好ましくは、H_etは、任意で置換される、単環式6員の、窒素を含有する芳香族複素環であるか、あるいは好ましくは、任意で置換される、単環式5員の、硫黄または(好ましくは)窒素を含有する芳香族複素環である。より好ましくは、H_etは、単環式5員の硫黄および窒素を含有する芳香族複素環である。

【0067】

さらにより好ましくは、H_etは、式H_et₁～H_et₁₂から選択される基：

【0068】

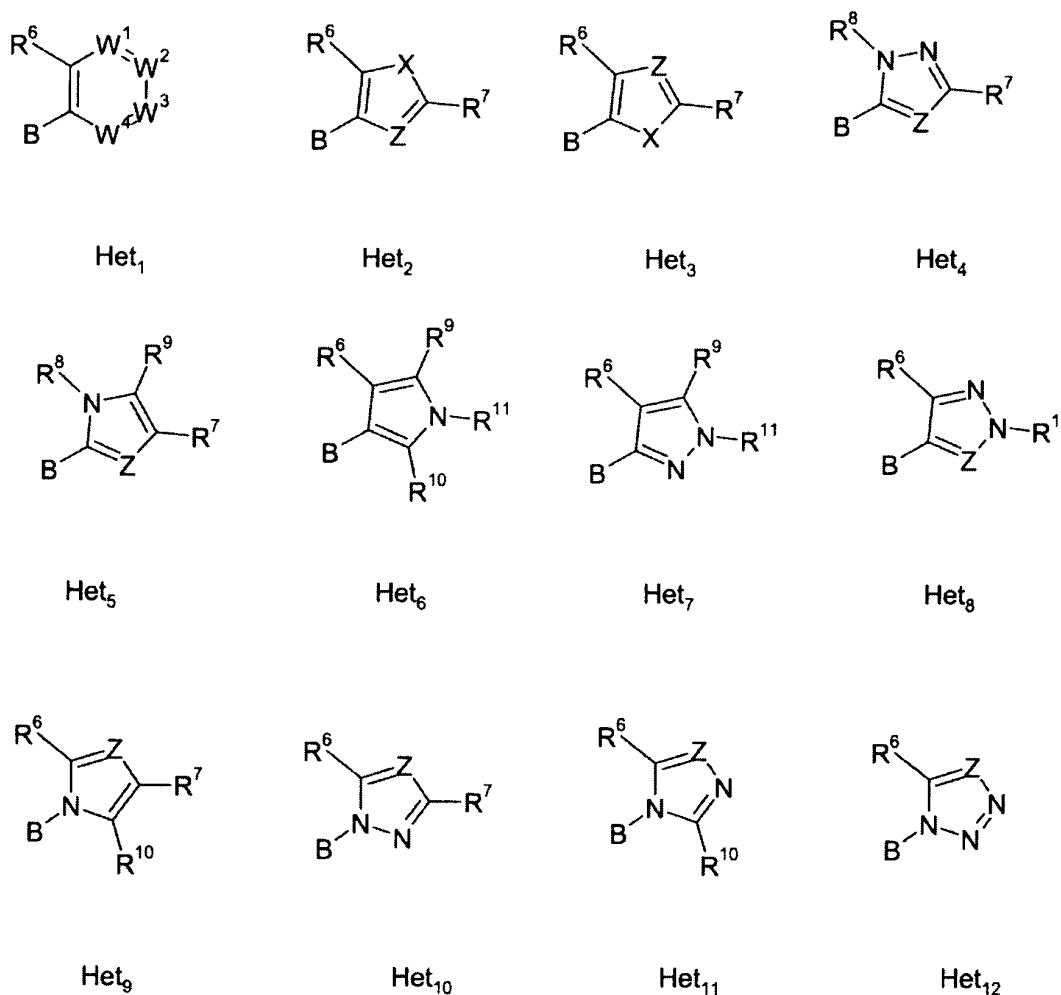
10

20

30

40

【化7】



【0069】

[式中、

Bは、ケトエノール部分への結合点を指定し、

W¹は、NまたはCR⁹であり、

W²およびW³は、相互に独立して、NまたはCR⁷であり、

W⁴は、NまたはCR¹⁰であるが、

但し、W¹、W²、W³、またはW⁴のうちの少なくとも1つは、Nであることを条件とし、

Xは、O、S、またはNR¹²であり、

Zは、NまたはCR¹³であり、

【0070】

[式中、

R⁶は、水素、ハロゲン、C₁-C₄アルキル、C₁-C₄ハロアルキル、C₂-C₄アルケニル、C₂-C₄ハロアルケニル、C₂-C₄アルキニル、C₁-C₄アルコキシ、C₁-C₄ハロアルコキシ、C₁-C₄アルキルチオ、C₁-C₄アルキルスルフィニル、C₁-C₄アルキルスルホニル、ニトロ、またはシアノであり、好ましくは、ハロゲン、C₁-C₂アルキル、C₁-C₂ハロアルキル(例えば、CF₃、CF₂Cl、CF₂H、CCl₂H、FCCH₂、ClCH₂、BrCH₂、CH₃CHF、CF₃CH₂、もしくはCHF₂CH₂)、ビニル、エチニル、またはメトキシであり、さらにより好ましくは、メチルまたはエチルであり、

R⁷は、水素、C₁-C₆アルキル、C₁-C₆ハロアルキル(例えば、CF₃、CF₂Cl、CF₂H、CCl₂H、FCCH₂、ClCH₂、BrCH₂、CH₃CHF、CF₃CH₂、もし

40

50

くは CHF_2CH_2)、 $\text{C}_2 - \text{C}_6$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_6$ ハロアルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_6$ アルキニル、 $\text{C}_3 - \text{C}_6$ シクロアルキル、 $\text{C}_5 - \text{C}_6$ シクロアルケニル、 ハロゲン、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルコキシ - $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ ハロアルコキシ、 任意で置換されるアリール(例えば、任意で置換されるフェニル)、任意で置換されるアリールオキシ(例えば、任意で置換されるフェノキシ)、任意で置換されるヘテロアリール、または任意で置換されるヘテロアリールオキシであり、好ましくは、任意で置換されるアリール(例えば、任意で置換されるフェニル)または任意で置換されるヘテロアリールであって、任意の置換基は、ハロゲン、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ ハロアルキル(例えば、 CF_3 、 CF_2Cl 、 CF_2H 、 CCl_2H 、 FCH_2 、 ClCH_2 、 BrCH_2 、 CH_3CHF 、 CF_3CH_2 、 もしくは CHF_2CH_2)、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ ハロアルコキシ、シアノ、もしくはニトロから選択され、さらにより好ましくは、ハロゲン、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ ハロアルキル(例えば、 CF_3 、 CF_2Cl 、 CF_2H 、 CCl_2H 、 FCH_2 、 ClCH_2 、 BrCH_2 、 CH_3CHF 、 CF_3CH_2 、 もしくは CHF_2CH_2)、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ ハロアルコキシ、またはシアノによって、1回、2回、もしくは3回置換されるフェニルであり、

R^8 は、水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_3$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_3$ アルキニル、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ハロアルキル(例えば、 CF_3 、 CF_2Cl 、 CF_2H 、 CCl_2H 、 FCH_2 、 ClCH_2 、 BrCH_2 、 CH_3CHF 、 CF_3CH_2 、 もしくは CHF_2CH_2)、または $\text{C}_2 - \text{C}_3$ ハロアルケニルであり、好ましくは、メチルまたはエチルであり、

R^9 は、水素、メチル、ハロメチル(例えば、 CF_3 、 CF_2Cl 、 CF_2H 、 CCl_2H 、 FCH_2 、 ClCH_2 、 もしくは BrCH_2)、またはハロゲンであり、好ましくは、水素であり、

R^{10} は、水素、ハロゲン、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ハロアルキル(例えば、 CF_3 、 CF_2Cl 、 CF_2H 、 CCl_2H 、 FCH_2 、 ClCH_2 、 BrCH_2 、 CH_3CHF 、 CF_3CH_2 、 もしくは CHF_2CH_2)、 $\text{C}_2 - \text{C}_4$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_4$ ハロアルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_4$ アルキニル、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ハロアルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルチオ、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルスルフィニル、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルスルホニル、またはシアノであり、好ましくは、水素、ハロゲン、メチル、またはエチルであり、

R^{11} は、水素、メチル、エチル、ハロメチル(例えば、 CF_3 、 CF_2Cl 、 CF_2H 、 CCl_2H 、 FCH_2 、 ClCH_2 、 もしくは BrCH_2)、ハロエチル(例えば、 CH_3CHF 、 CF_3CH_2 、 もしくは CHF_2CH_2)、任意で置換されるアリール(例えば、任意で置換されるフェニル)、または任意で置換されるヘテロアリールであり、好ましくは、任意で置換されるアリール(例えば、任意で置換されるフェニル)または任意で置換されるヘテロアリールであって、任意の置換基は、ハロゲン、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ ハロアルキル(例えば、 CF_3 、 CF_2Cl 、 CF_2H 、 CCl_2H 、 FCH_2 、 ClCH_2 、 BrCH_2 、 CH_3CHF 、 CF_3CH_2 、 もしくは CHF_2CH_2)、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ ハロアルコキシ、シアノ、もしくはニトロから選択され、さらにより好ましくは、ハロゲン、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ ハロアルキル(例えば、 CF_3 、 CF_2Cl 、 CF_2H 、 CCl_2H 、 FCH_2 、 ClCH_2 、 BrCH_2 、 CH_3CHF 、 CF_3CH_2 、 もしくは CHF_2CH_2)、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ ハロアルコキシ、またはシアノによって、1回、2回、もしくは3回置換されるフェニルであり、

R^{12} は、水素、メチル、エチル、またはハロメチル(例えば、 CF_3 、 CF_2Cl 、 CF_2H 、 CCl_2H 、 FCH_2 、 ClCH_2 、 もしくは BrCH_2)であり、かつ

R^{13} は、水素、メチル、エチル、ハロメチル(例えば、 CF_3 、 CF_2Cl 、 CF_2H 、 CCl_2H 、 FCH_2 、 ClCH_2 、 もしくは BrCH_2)、ハロエチル(例えば、 CH_3CHF 、 CF_3CH_2 、 もしくは CHF_2CH_2)、ハロゲン、シアノ、またはニトロであり、好ましくは、水素である。]

である。

【0071】

より好ましくは、 Het は、式 Het_2 の基であり、式中、 X は、 S であり、 Z は、 N

50

であり、R⁶およびR⁷は、上で定義されるとおりである。好ましくは、本実施形態において、R⁶は、メチルまたはエチルである。好ましくは、本実施形態において、R⁷は、ハロゲン、C₁-C₂アルキル、C₁-C₂アルコキシ、C₁-C₂ハロアルキル、C₁-C₂ハロアルコキシ、またはシアノによって、1回、2回、もしくは3回置換されるフェニルであり、より好ましくは、R⁷は、ハロゲン（例えば、塩素）によって、1回、2回、もしくは3回（例えば、1回）置換されるフェニルであり、さらにより好ましくは、R⁷は、4-クロロフェニルである。

【0072】

Het₁₀は、式Het₁₀の基であり、式中、Zは、CR¹³であり、R⁶、R⁷およびR¹³は、上で定義されるとおりであることも好ましい。好ましくは、本実施形態において、R¹³は、水素またはメチルであり、より好ましくは、水素である。好ましくは、本実施形態において、R⁶は、メチルまたはエチルである。好ましくは、本実施形態において、R⁷は、ハロゲン、C₁-C₂アルキル、C₁-C₂アルコキシ、C₁-C₂ハロアルキル、C₁-C₂ハロアルコキシ、またはシアノによって、1回、2回、もしくは3回置換されるフェニルであり、より好ましくは、R⁷は、ハロゲン（例えば、塩素）によって、1回、2回、もしくは3回（例えば、1回）置換されるフェニルであり、さらにより好ましくは、R⁷は、4-クロロフェニルである。

【0073】

Het₂は、式Het₂の基であり、式中、Xは、Sであり、Zは、CR¹³であり、R⁶、R⁷およびR¹³は、上で定義されるとおりであることも好ましい。好ましくは、本実施形態において、R¹³は、水素である。好ましくは、本実施形態において、R⁶は、メチルまたはエチルである。好ましくは、本実施形態において、R⁷は、ハロゲン、C₁-C₂アルキル、C₁-C₂アルコキシ、C₁-C₂ハロアルキル、C₁-C₂ハロアルコキシ、またはシアノによって、1回、2回、もしくは3回置換されるフェニルである。

【0074】

Het₁は、式Het₁の基であり、式中、W¹は、CR⁹であり、W²は、Nであり、W³は、CR⁷であり、W⁴は、Nであり、かつR⁶、R⁷およびR⁹は、上で定義されるとおりであることも好ましい。好ましくは、本実施形態において、R⁹は、水素である。好ましくは、本実施形態において、R⁶は、メチルまたはエチルである。好ましくは、本実施形態において、R⁷は、ハロゲン、C₁-C₂アルキル、C₁-C₂アルコキシ、C₁-C₂ハロアルキル、C₁-C₂ハロアルコキシ、またはシアノによって、1回、2回、もしくは3回置換されるフェニルである。

【0075】

好ましい式Iの化合物の基において、

R¹は、水素またはメチルであり、

R²およびR³は、独立して、水素またはメチルであり、

R⁴およびR⁵は、独立して、水素またはメチルであり、

Qは、ピリジル、ピリミジニル、ピリダジニル、キノリニル、イソキノリニル、シンノリニル、フタラジニル、キナゾリニル、またはキノキサリニルであって、これらの環は、任意で、フルオロ、クロロ、ブロモ、メチル、メトキシ、シアノ、またはトリフルオロメチルによって、1回もしくは2回置換されるか、あるいは、Qは、チエニル、フリル、オキサゾリル、イソキサゾリル、ベンゾフリル、チアゾリル、オキサゾリル、イソチアゾリル、ベンゾチエニル、ベンゾイソチエニル、ベンゾチアゾリル、ベンズイソチアゾリル、ベンズオキサゾリル、またはベンズイソキサゾリルであって、これらの環は、任意で、フルオロ、クロロ、ブロモ、メチル、メトキシ、シアノ、またはトリフルオロメチルによって、1回もしくは2回置換され、

mは、1であり、

Het₁は、Het₂の基であり、

【0076】

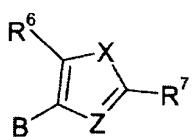
10

20

30

40

【化8】

 Het_2

10

【0077】

式中、Xは、Sであり、Zは、Nであり、R⁶は、メチルまたはエチルであり、R⁷は、4 - クロロフェニルまたは4 - ブロモフェニルであり、Bは、ケトエノール部分への結合点を指定し、

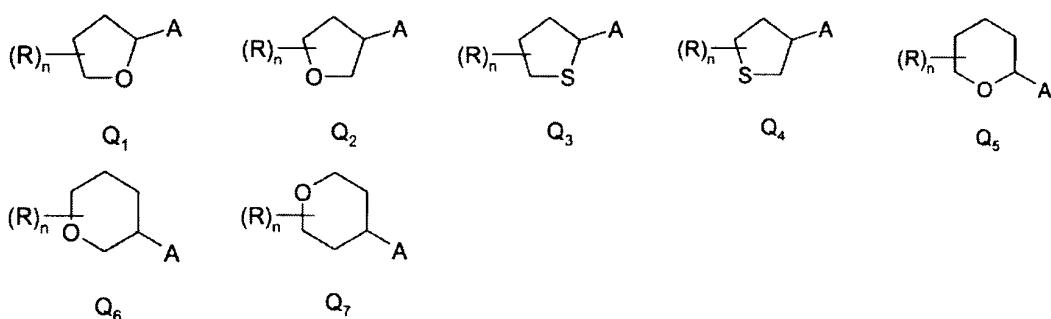
Gは、水素、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属である。好ましい式Iの化合物のこの基の範囲内で、式Iの化合物の特に好ましい基は、R¹ ~ R⁵およびGが、水素であり、Q、H e t、およびmが、定義されるとおりである基である。

【0078】

式Iの化合物の特に好ましい基において、R¹ ~ R⁵は、水素であり、Gは、水素、アルカリ、またはアルカリ土類金属であり、mは、1であり、Qは、

【0079】

【化9】



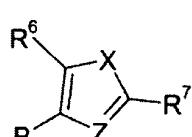
30

【0080】

から選択される基であり、式中、nは、0であり、Aは、-(CR⁴R⁵)_m部分への結合点を指定するか、あるいはQは、ピリジルであり、H e tは、本式の基であり、

【0081】

【化10】

 Het_2

40

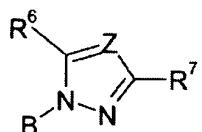
【0082】

50

式中、Xは、Sであり、Zは、Nであり、R⁶は、メチルまたはエチルであり、R⁷は、ハロゲンによって置換されるフェニルであり、Bは、ケトエノール部分への結合点を指定するか、あるいはHetは、本式の基であり、

【0083】

【化11】



10

Het₁₀

【0084】

式中、Zは、CHまたはC - CH₃であり、R⁶は、メチルまたはエチルであり、R⁷は、ハロゲンによって置換されるフェニルであり、Bは、ケトエノール部分への結合点を指定する。

【0085】

20

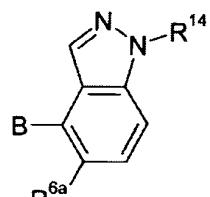
さらにより好ましくは、Qは、式Q⁷の基またはピリジン-2-イルであり、Hetは、式Het₂またはHet₁₀の基であり、式中、R⁷は、4-クロロフェニルである。

【0086】

好適な代替実施形態において、Hetは、式Het₁₃の基であり、

【0087】

【化12】



30

Het₁₃

【0088】

式中、

Bは、ケトエノール部分への結合点を指定し、

R^{6a}は、ハロゲン、C₁-C₂アルキル、C₁-C₂フルオロアルキル、ビニル、エチニル、またはメトキシ、好ましくは、メチルまたはエチルであり、かつ

R¹⁴は、水素またはC₁-C₄アルキルである。

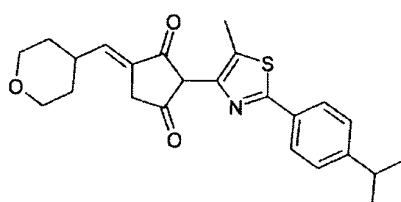
40

【0089】

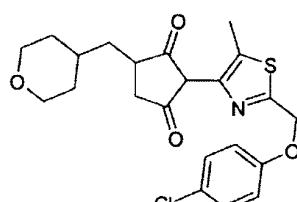
好ましくは、式Iの化合物は、以下に示される化合物A1～A25のうちの1個、またはその農業的もしくは農学的に許容される塩（例えば、農業的に許容される金属またはアンモニウム塩、例えば、そのアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩）である。

【0090】

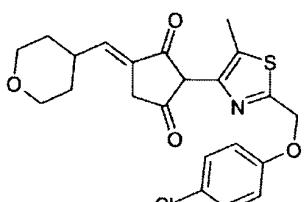
【化 1 3】



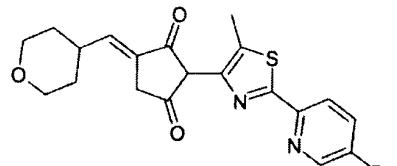
(A 1)、



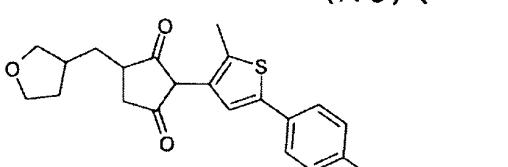
(A 2)、



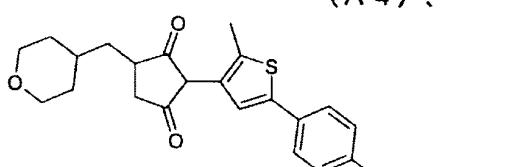
(A 3)、



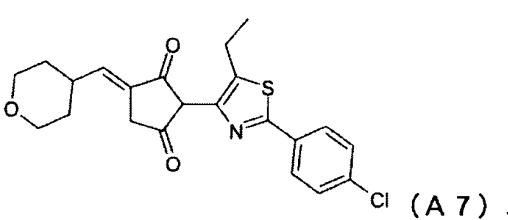
(A 4)、



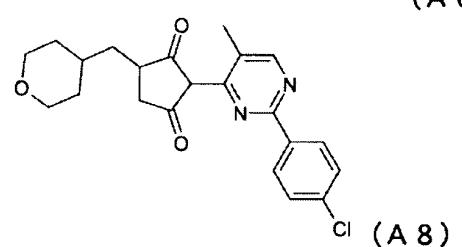
(A 5)、



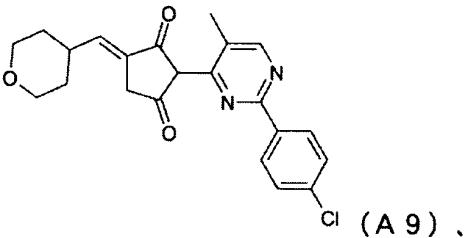
(A 6)、



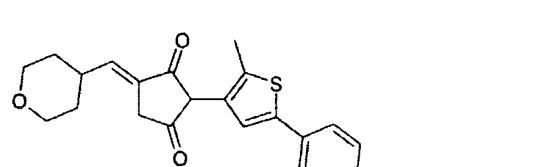
(A 7)、



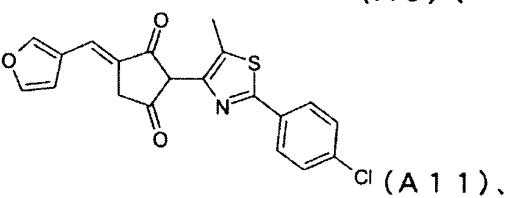
(A 8)、



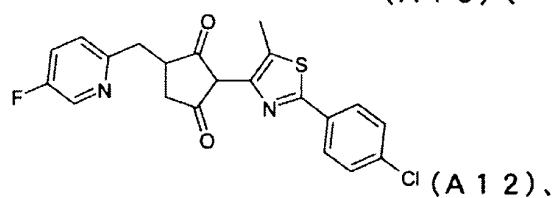
(A 9)、



(A 10)、



(A 11)、



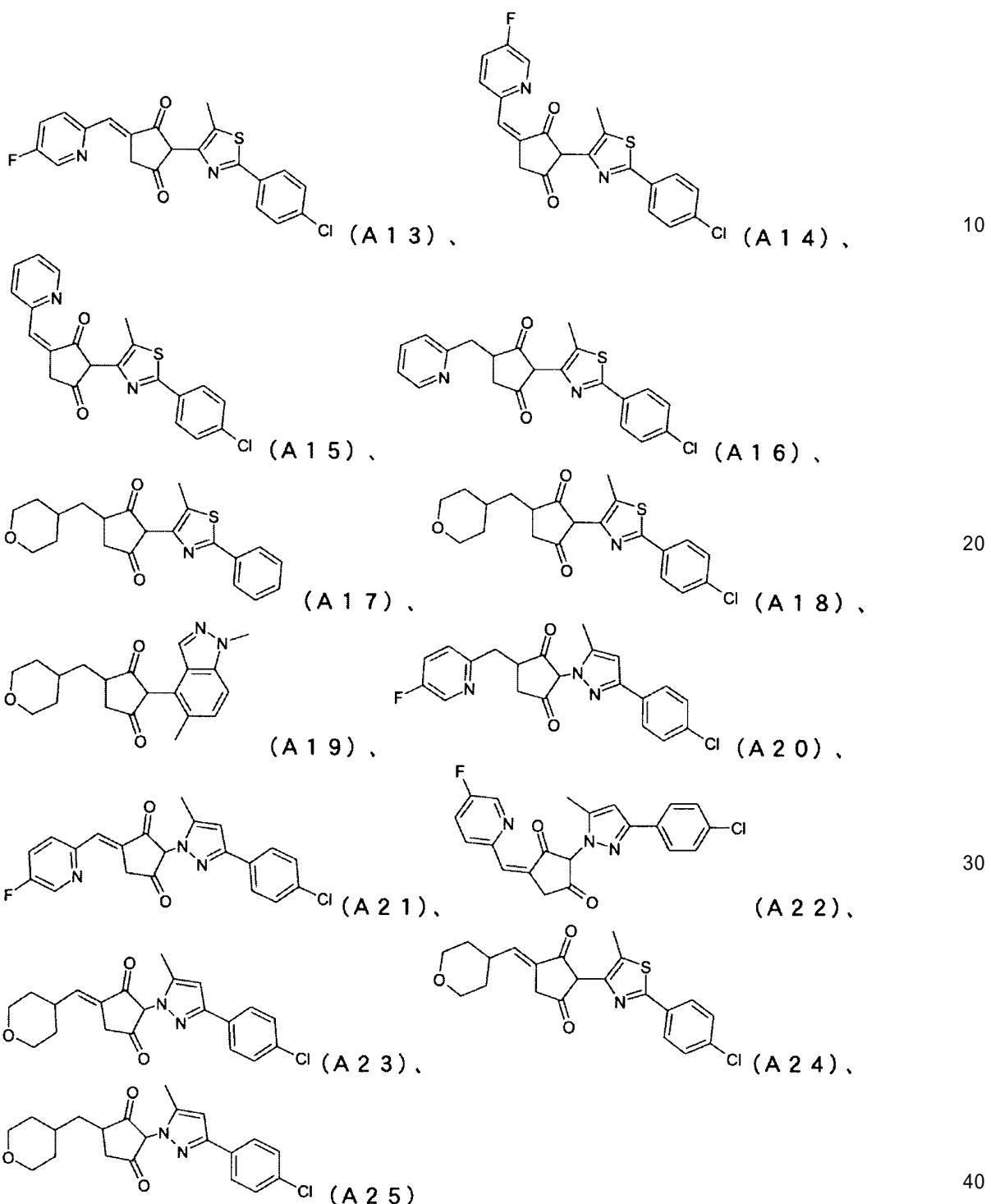
(A 12)、

10

20

30

【化14】



【0091】

より好ましくは、式Iの化合物は、上に示される、化合物A7、A12、A16、A17、A18、A20、A23、A24、またはA25のうちの1個、またはその農業的もしくは農学的に許容される塩（例えば、農業的に許容される金属またはアンモニウム塩、例えば、そのアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩）である。

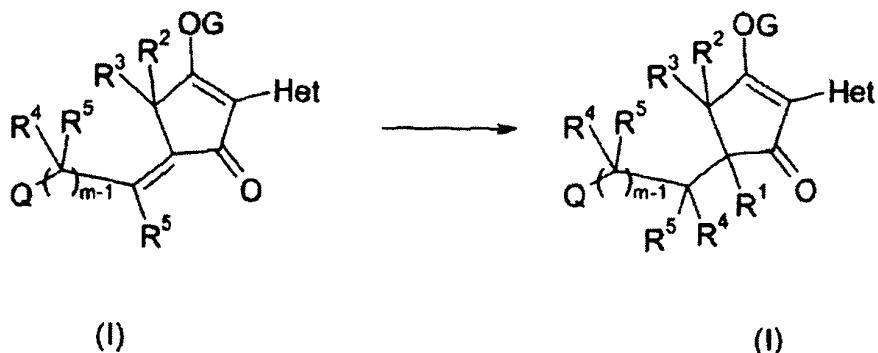
【0092】

ある特定の式(I)の化合物は、アルケンであり、それ自体が、既知の手順に従って、アルケンの典型であるさらなる反応を経て、さらなる式(I)の化合物を得る。そのよう

な反応の例として、ハロゲン化または水素化を含むが、それらに限定されない。

(0 0 9 3)

【化 1 5】



10

【 0 0 9 4 】

[式中、 R^1 及び R^4 は、結合を形成する。]

[0 0 9 5]

20

式中、R¹およびR⁴が結合を形成し、R⁵がハロゲン（好ましくは、塩化物もしくは臭化物）であるか、あるいはR⁵がC₁ - C₆アルキルスルホネート（好ましくは、メシラート）またはC₁ - C₆ハロアルキルスルホネート（好ましくは、トリフラート）またはアリールスルホネート（好ましくは、トシレート）である、式（I）の化合物は、さらなる式（I）の化合物を得るために、鈴木・宮浦、菌頭、および関連するクロスカップリング反応における文献に記載される条件下で、好適なカップリングパートナーとのクロスカップリング反応を経ることができる（例えば、O'Brien, C. J. and Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2007), 46, 2768 - 2813、Suzuki, A. *Journal of Organometallic Chemistry* (2002), 653, 83、Miyaura N. and Suzuki, A. *Chem. Rev.* (1995), 95, 2457 - 2483を参照のこと）。

30

【 0 0 9 6 】

当業者は、式(I)の化合物が、既知の条件下で、代替置換基に変換されることができ、1つ以上の置換基を担持する複素芳香族部分を含有し得ること、およびこれらの化合物が、さらなる式(I)の化合物の調製において、それら自身が中間体としての機能を果たし得ることを理解する。

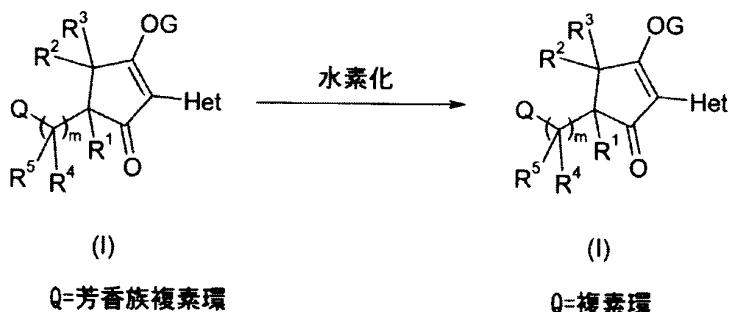
[0 0 9 7]

さらなる式(Ⅰ)の化合物を、選択的に還元する式(Ⅰ)の化合物によって調製することができ、Qは、芳香族複素環であり、好ましくは、好適な触媒の存在下で、かつ好適な溶媒中で、フランまたはピロールである。

40

[0 0 9 8]

【化 1 6】



10

【 0 0 9 9 】

例えば、R⁶、R⁷、R⁸、もしくはR¹⁰が、アルケニルまたはアルキニルである、式(I)の化合物を、R⁶、R⁷、R⁸、もしくはR¹⁰が、既知の条件下でアルキルである、式(I)の化合物に還元することができ、かつR⁷が、ハロゲン、好ましくは、臭化物またはヨウ素である式(I)の化合物は、さらなる式(I)の化合物を得るために、鈴木・宮浦、菌頭、および関連するクロスカップリング反応における文献に記載される条件下で、好適なカップリングパートナーとのクロスカップリング反応を経ることができる(例えば、O'Brien, C. J. and Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2007), 46, 2768-2813; Suzuki, A. *Journal of Organometallic Chemistry* (2002), 653, 83; Miyaura N. and Suzuki, A. *Chem. Rev.* (1995), 95, 2457-2483を参照のこと)。

20

【 0 1 0 0 】

Gが、C₁ - C₈アルキル、C₂ - C₈ハロアルキル、フェニルC₁ - C₈アルキル(フェニルを、任意で、C₁ - C₃アルキル、C₁ - C₃ハロアルキル、C₁ - C₃アルコキシ、C₁ - C₃ハロアルコキシ、C₁ - C₃アルキルチオ、C₁ - C₃アルキルスルフィニル、C₁ - C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換することができる)、ヘテロアリールC₁ - C₈アルキル(ヘテロアリールを、任意で、C₁ - C₃アルキル、C₁ - C₃ハロアルキル、C₁ - C₃アルコキシ、C₁ - C₃ハロアルコキシ、C₁ - C₃アルキルチオ、C₁ - C₃アルキルスルフィニル、C₁ - C₃アルキルスルホニル、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロによって置換することができる)、C₃ - C₈アルケニル、C₃ - C₈ハロアルケニル、C₃ - C₈アルキニル、C(X^a) - R^a、C(X^b) - X^c - R^b、C(X^d) - N(R^c) - R^d、-SO₂ - R^e、-P(X^e)(R^f) - R^g、またはCH₂ - X^f - R^hであって、X^a、X^b、X^c、X^d、X^e、X^f、R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f、R^g、およびR^hが、上で定義されるとおりである、式(I)の化合物を、GがHの式(I)の化合物である式(A)の化合物を、好ましくは、塩基の少なくとも1つの同等物の存在下で、G ~ Zが、ハロゲン化アルキル等のアルキル化剤(ハロゲン化アルキルの定義には、ヨウ化メチルおよびヨウ化チル等の単純C₁ - C₈ハロゲン化アルキル、クロロメチルアルキルエーテル等の置換ハロゲン化アルキル、X^fが酸素であるC - CH₂ - X^f - R^h、X^fが硫黄であるクロロメチルアルキルスルフィドCH₂ - X^f - R^hが含まれる)、C₁ - C₈アルキルスルホネート、またはジ-C₁ - C₈アルキル硫酸塩である、試薬G ~ Zで処理、あるいはC₃ - C₈ハロゲン化アルケニルで、またはC₃ - C₈ハロゲン化アルキニルで、またはカルボン酸等のアシル化剤、X^aが酸素であるHO - C(X^a)R^a、酸塩化物、X^aが酸素であるC1 - C(X^a)R^a、またはX^aが酸素である酸無水物、[R^aC(X^a)]₂O、またはイソシアネート、R^cN = C = O、または塩化カルバモイル、C1 - C(X^d) - N(R^c) - R^d(X^dは酸素であり、R^cもR^dも水素ではないことを条件とする)、または塩化チオカルバモイルC1 - C(X^d) - N(R^c) - R^d(X^dは硫黄であり、R^cも

20

40

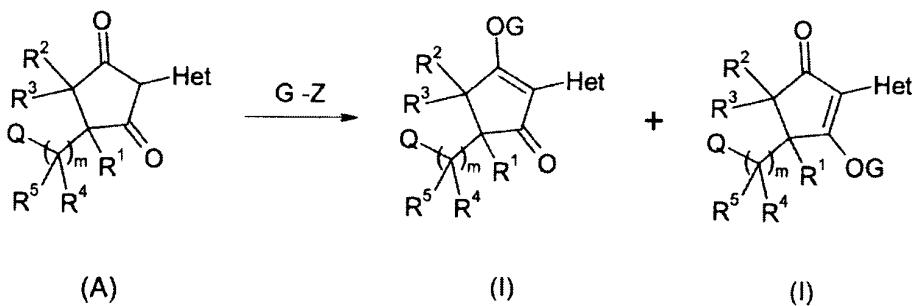
R^d も水素ではないことを条件とする)、またはクロロギ酸エステル $C_1 - C(X^b) - X^c - R^b$ (X^b および X^c は、酸素である)、またはクロロチオギ酸エステル $C_1 - C(X^b) - X^c - R^b$ (X^b は、酸素である mX^c は、硫黄である)、またはクロロジチオギ酸エステル $C_1 - C(X^b) - X^c - R^b$ (X^b および X^c は、硫黄である)、またはイソチオシアネート、 $R^cN = C = S$ で処理することによって、あるいは二硫化炭素およびアルキル化剤での連続処理、または塩化ホスホリル $C_1 - P(X^e)$ (R^f) - R^g 等のリン酸化剤もしくは塩化スルホニル $C_1 - SO_2 - R^e$ 等のスルホニル化剤での連続処理によって、好ましくは、少なくとも1当量の塩基の存在下で、調製することができる。

【 0 1 0 1 】

式(I)の異性体化合物を、形成することができる。例えば、式(A)の化合物は、式(I)の2個の異性体化合物、または式(I)の化合物の異性体混合物を生み出し得る。本発明は、任意の比率のこれらの化合物の混合物とともに、式(I)の異性体化合物の両方を包含する。

[0 1 0 2]

【化 1 7】



【 0 1 0 3 】

環状1,3-ジオンのO-アルキル化が既知であり、好適な方法は、例えば、米国特許第443666号に記載されている。代替手順が、Pizzorno, M.T. and Albonico, S.M. Chem. Ind. (London) (1972), 425、Born, H. et al. J. Chem. Soc. (1953), 1779、Constantino, M.G. et al. Synth. Commun. (1992), 22(19), 2859、Tian, Y. et al. Synth. Commun. (1997), 27(9), 1577、Chandra Roy, S. et al., Chem. Lett. (2006), 35(1), 16、Zubaidha, P.K. et al. Tetrahedron Lett. (2004), 45, 7187、およびZwanenburg, B. et al. Tetrahedron (2005), 45(22), 7109によって報告されている。

【 0 1 0 4 】

環状1,3-ジオンのアシル化を、例えば、米国特許第4551547号、米国特許第4175135号、米国特許第4422870号、米国特許第4659372号、および米国特許第4436666号に記載される手順に類似した手順でもたらすことができる。典型的には、式(A)のジオンを、少なくとも1当量の好適な塩基の存在下で、任意で、好適な溶媒の存在下で、アシル化剤で処理することができる。塩基は、アルカリ金属炭酸塩もしくは水酸化物等の無機、または金属水素化物、あるいは第3級アミンもしくは金属アルコキシド等の有機塩基であってもよい。好適な無機塩基の例として、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウム、水素化ナトリウムが挙げられ、好適な有機塩基には、トリメチルアミンおよびトリエチルアミン等のトリアルキルアミン、ピリジン、または1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンおよび1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン等の他のアミン塩基が挙げられる。好ましい塩基には

、トリエチルアミンおよびピリジンが挙げられる。本反応における好適な溶媒は、試薬に適合するよう選択され、かつテトラヒドロフランおよび1，2-ジメトキシエタン等のエーテル、ならびにジクロロメタンおよびクロロホルム等のハロゲン化溶媒を含む。ピリジンおよびトリエチルアミン等のある特定の塩基を、塩基および溶媒の両方として成功裏に採用することができる。アシル化剤がカルボン酸である場合において、アシル化は、好ましくは、2-クロロ-1-メチルピリジニウムヨージド、N,N'-ジシクロヘキシリカルボジイミド、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド、およびN,N'-カルボジイミダゾール等のカップリング剤、任意で、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、またはアセトニトリル等の好適な溶媒中のトリエチルアミンもしくはピリジン等の塩基の存在下でもたらされる。好適な手順は、例えば、Zhang, w. and Pugh, G. *Tetrahedron Lett.* (1999), 40 (43), 7595、およびIsobe, T. and Ishikawa, T. *J. Org. Chem.* (1999), 64 (19) 6984によって説明されている。

[0 1 0 5]

環状-1,3-ジオンのホスホリル化を、ハロゲン化ホスホリルまたはハロゲン化チオホスホリルおよび塩基を用いて、米国特許第4409153号に記載される手順に類似した手順によって、もたらすことができる。

[0 1 0 6]

式(A)の化合物のスルホニル化を、ハロゲン化アルキルもしくはアリールスルホニルを用いて、好ましくは、塩基の少なくとも1つの同等物の存在下で、例えば、Kowalski, C. J. and Fields, K. W. J. Org. Chem. (1981), 46, 197の手順によって、達成することができる。

[0 1 0 7]

式(A)の化合物を、加水分解によって、好ましくは、塩酸等の酸触媒の存在下で、かつ任意で、テトラヒドロフランもしくはアセトン等の好適な溶媒の存在下で、好ましくは、25~150の従来の加熱下またはマイクロ波照射下で、式(I)の化合物から調製することができる。

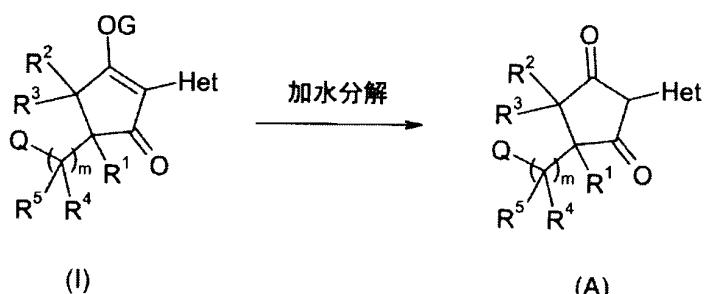
[0 1 0 8]

【化 1 8】

10

20

30



(0 1 0 9)

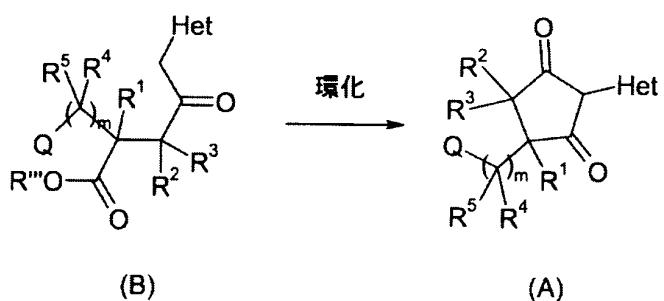
さらなる取り組みにおいて、好ましくは、酸または塩基の存在下で、かつ任意で、好適な溶媒の存在下で、T. N. Wheeler、米国特許第4209532号に記載される方法に類似の方法で、式(A)の化合物を、式中、R'、が水素またはアルキル基である式(B)の化合物もしくは式(C)の化合物の環化によって調製することができる。式中、R'、が水素である、式(B)の化合物もしくは式(C)の化合物を、酸性条件下で、好ましくは、硫酸、ポリリン酸またはイートン試薬等の強酸の存在下で、任意で、酢酸、トルエン、またはジクロロメタン等の好適な溶媒の存在下で、環化することができる。

◦ [0 1 1 0 1]

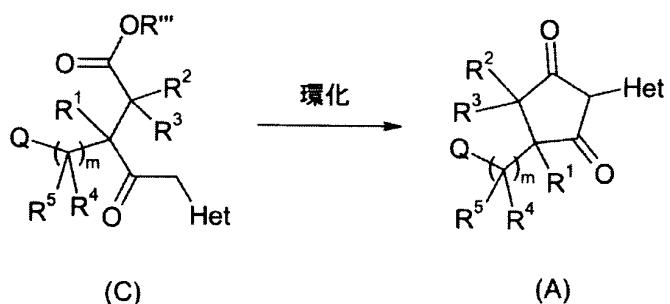
40

50

【化19】



10



20

【0111】

式中、R'、'がアルキル（好ましくは、メチルまたはエチル）である、式（B）の化合物もしくは式（C）の化合物を、酸性もしくは塩基性条件下で、好ましくは、カリウムtert-ブトキシド、リチウムジイソプロピルアミド、または水素化ナトリウム等の強塩基の少なくとも1つの同等物の存在下で、かつテトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルスルホキシド、またはN,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒中で環化することができる。

【0112】

式中、R'、'がHである、式（B）の化合物および式（C）の化合物を、標準条件下、例えば、アルキルアルコール、ROHとの加熱によって、酸触媒の存在下で、それぞれ、式中、R'、'がアルキルである、式（B）の化合物および式（C）の化合物にエステル化することができる。

30

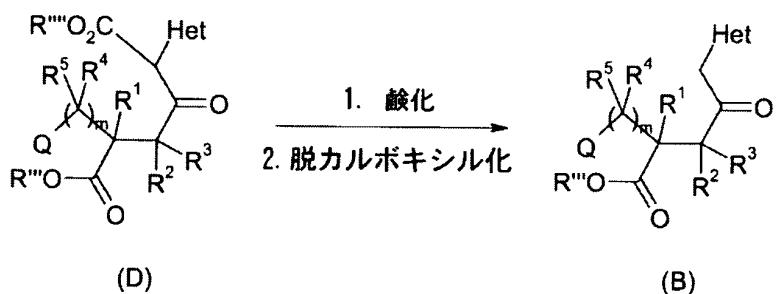
【0113】

式中、R'、'がHである、式（B）の化合物および式（C）の化合物を、例えば、T.N.Wheeler、米国特許第4209532号に記載される過程に類似の過程で、標準条件下で、それぞれ、式中、R'、'がアルキル（好ましくは、メチルまたはエチル）である、式（D）の化合物および式（E）の化合物の鹼化によって調製し、その後、反応混合物の酸性化が続き、脱炭酸化をもたらすことができる。

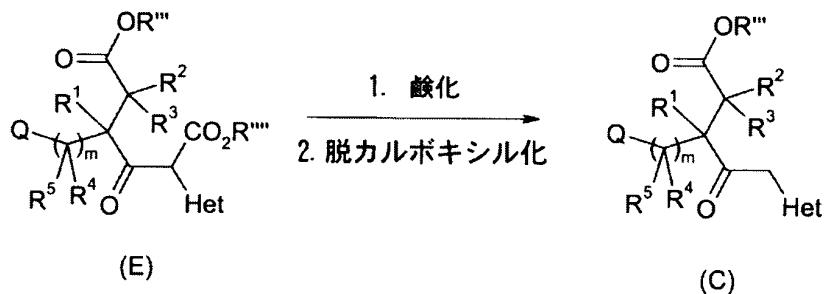
【0114】

40

【化 2 0】



10



20

【 0 1 1 5 】

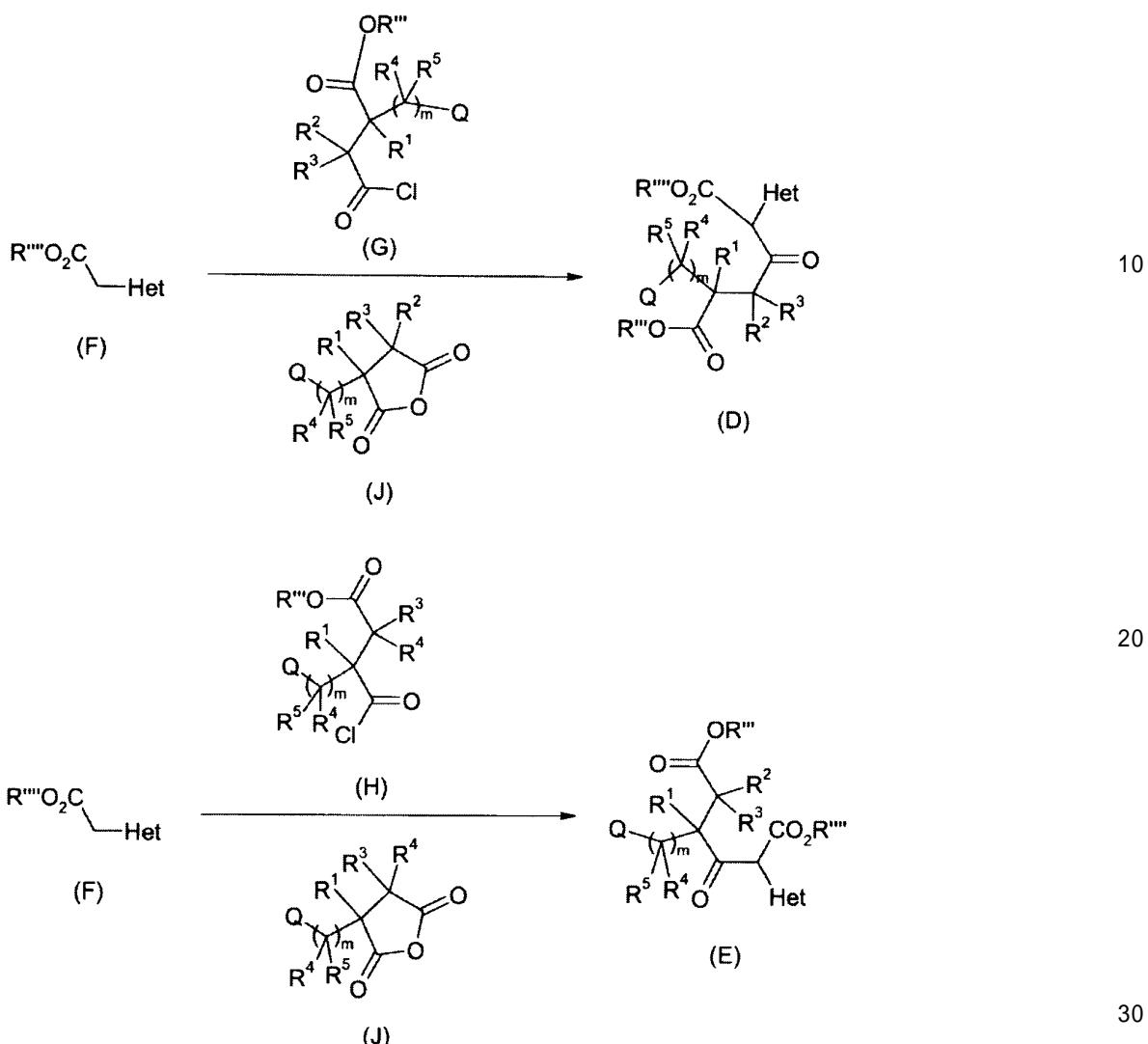
式中、R'、'、'がアルキルである、式(D)の化合物および式(E)の化合物を、塩基性条件下で、それぞれ、式(F)の化合物を、式(G)の好適なカルボン酸塩化物または式(H)の好適なカルボン酸塩化物で処理することによって調製することができる。好適な塩基には、カリウムtert-ブトキシド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミドおよびリチウムジイソプロピルアミドが含まれ、反応は、好ましくは、-80~-30

の温度の好適な溶媒（テトラヒドロフランまたはトルエン等）中で行われる。あるいは、式中、R'、'、'がHである、式(D)の化合物および式(E)の化合物を、好適な温度(-80～30)の好適な溶媒（テトラヒドロフランまたはトルエン等）中で、式(F)の化合物を、好適な塩基（カリウムtert-ブトキシド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、およびリチウムジイソプロピルアミド等）で処理し、かつ得られたアニオンを、好適な式(J)の無水物に反応させることによって調製することができる。

30

[0 1 1 6]

【化21】



【0117】

式(F)の化合物は、既知の化合物であるか、あるいは既知の方法によって、既知の化合物から調製されてもよい。

【0118】

式(J)の化合物を、例えば、Ballini, R. et al. *Synthesis* (2002), (5), 681-685、Bergmeier, S. C. and Ismail, K. A. *Synthesis* (2000), (10), 1369-1371、Groutas, W. C. et al. *J. Med. Chem.* (1989), 32(7), 1607-11、およびBernhard, K. and Lincke, H. *Helv. Chim. Acta* (1946), 29, 1457-1466によって説明される方法に類似の方法で調製することができる。

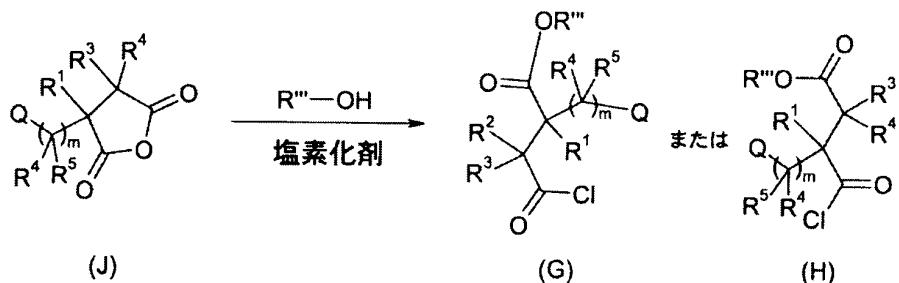
【0119】

式(G)の化合物もしくは式(H)の化合物を、ジメチルアミノピリジンまたはアルカリ金属アルコキシド等の塩基の存在下で、アルキルアルコール、R' '-OHでの処理によって、式(J)の化合物から調製することができ（例えば、Buser, S. and Vassel, A. *Helv. Chim. Acta*, (2005), 88, 3151 およびM. Hart et al. *Bioorg. Med. Chem. Letters*, (2004), 14, 1969を参照のこと）、その後、既知の条件下で、塩化オキサリ

ルまたは塩化チオニル等の塩素化試薬での得られた酸の処理が続く（例えば、Santelli - Rouver . C . Tetrahedron Lett . (1984) , 25 (39) , 4371、Walba D. and Wand , M . Tetrahedron Lett . (1982) , 23 (48) , 4995、Cason , J . Org . Synth . Coll . Vol . III , (169) , 1955を参照のこと）。

[0 1 2 0]

【化 2 2】



[0 1 2 1]

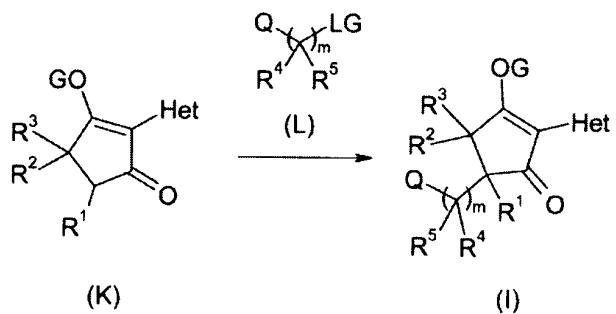
式 (G) の化合物および式 (H) の化合物を、既知の方法によって、既知の化合物から作製されてもよい。例えば、式 (G) の化合物および式 (H) の化合物を得るための類似の方法は、Bergmeier, S. C. and Ismail, K. A. Synthesis (2000), (10), 1369-1371 によって説明される。

(0 1 2 2)

式(I)の化合物へのさらなる取り組みにおいて、塩基性条件で、式(K)の化合物を、式中、LGがハロゲン(好ましくは、ヨウ化、臭化物、もしくは塩化物)または活性アルコール(好ましくは、メシラートもしくはトシレート)等の離脱基である、式(L)の化合物で処理することによって調製することができる。好適な塩基には、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムヘキサメチルジシラジン、カリウムtert-ブトキシドが含まれ、反応は、好ましくは、-80 ~ 30 の温度の好適な溶媒(テトラヒドロフラン等)中で行われる。

[0 1 2 3]

【化 2.3】



【 0 1 2 4 】

式(L)の化合物は、既知であるか、あるいは既知の方法によって、既知の化合物から作製することができる(例えば、国際公開第2006016178号、Ueno, H. et al. J. Med. Chem. (2005), 48(10), 3586-3604; Kanoh, S. et al. Tetrahedron (2002), 58(35), 7049-7064; Strachan, J. -P. et al. J. Org. Chem.

(2 0 0 6) , 7 1 (2 6) , 9 9 0 9 - 9 9 1 1 を参照のこと)。

[0 1 2 5]

式 (K) の化合物は、既知の化合物であるか、あるいは既知の方法によって、既知の化合物から作製することができる（例えば、Song, Y. S. S. et al. Tetrahedron Lett. (2005), 46 (46), 5987-5990 および国際公開第09030450号を参照のこと）。

[0 1 2 6]

あるいは、式中、G が C₁ - C₆ アルキルである、式 (K) の化合物を、既知の条件下で、式中、G が水素である、式 (K) の化合物のアルキル化によって調製することができる。式中、G が水素である、式 (K) の化合物は、既知であるか、あるいは既知の方法によって、既知の化合物から調製することができる（例えば、DE 1 0 1 1 8 3 1 0 を参照のこと）。

10

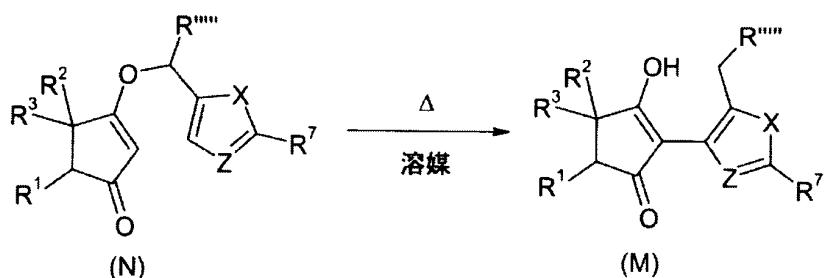
[0 1 2 7]

あるいは、式(K)の化合物へのさらなる取り組みにおいて、式中、 R^6 が C_6H_5R' 、
 ' ' ' であり、かつ R' ' ' ' ' が水素またはメチルである時に、G が水素であり、かつ
 H_{et} が $(H_{et})_2$ である、式(K)の化合物である式(M)の化合物を、任意で、好
 適な溶媒の存在下にて、かつ任意で、マイクロ波照射下で、式(AN)の化合物の熱転位
 によって調製することができる。

[0 1 2 8]

【化 2 4】

20



30

[0 1 2 9]

好ましくは、転位は、任意で、1，2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールメチルエーテル、トリグライム、テトラグライム、キシレン、メシチレン、またはDowtherm（登録商標）等の好適な溶媒中で、かつ任意で、マイクロ波照射下で、式(AN)の化合物を120~300℃の温度で加熱することによってもたらされる。

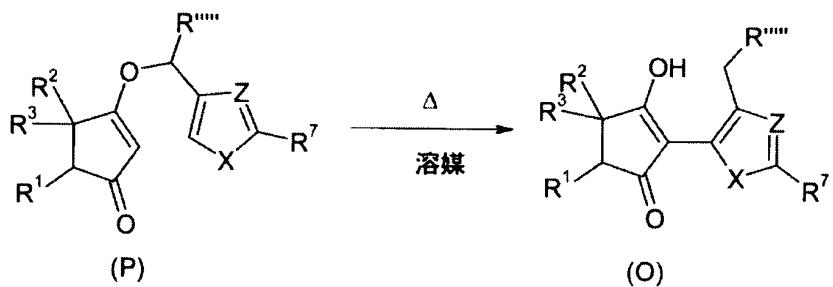
(0 1 3 0)

同様に、式中、 R^6 が C_2H_5R 、 $\cdot\cdot\cdot$ であり、かつ R 、 $\cdot\cdot\cdot$ が水素またはメチルである時に、Gが水素であり、かつ Het が(Het_3)である、式(K)の化合物である式(O)の化合物は、類似の方法を用いて、式(P)の化合物から調製することができる。

40

[0 1 3 1]

【化25】



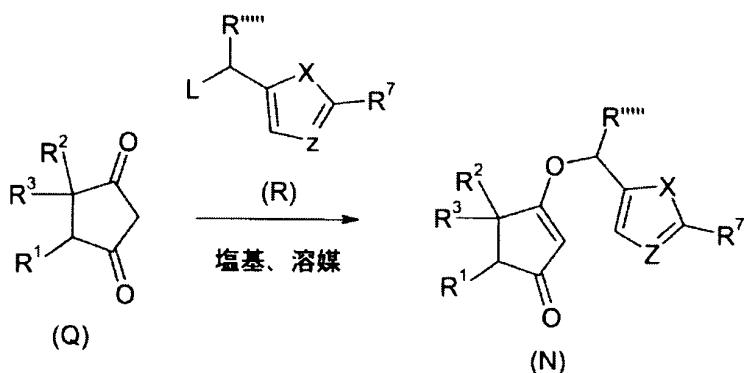
10

【0132】

式(N)の化合物は、式中、Lがハロゲンまたはアルキルスルホネートもしくはアリールスルホネート等の好適な離脱基である、式(R)の化合物とのアルキル化によって、任意で、好適な塩基の存在下で、かつ任意で、式(A)の化合物のアルキル化に関して上で説明されたような好適な溶媒中で、式(Q)の化合物から調製することができる。

【0133】

【化26】



20

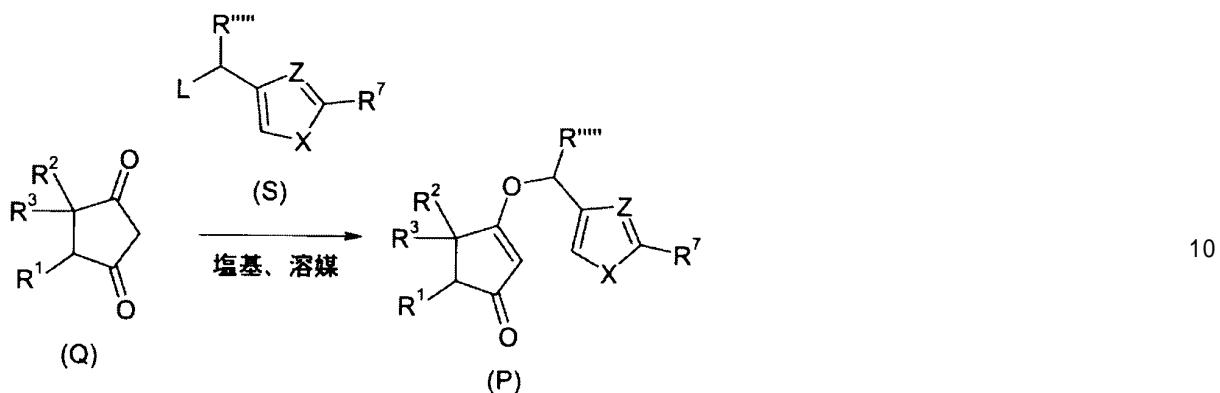
30

【0134】

同様に、式(P)の化合物を、式中、Lがハロゲンまたはアルキルスルホネートもしくはアリールスルホネート等の好適な離脱基である、式(S)の化合物とのアルキル化によって、類似の条件下で、式(Q)の化合物から調製することができる。

【0135】

【化27】



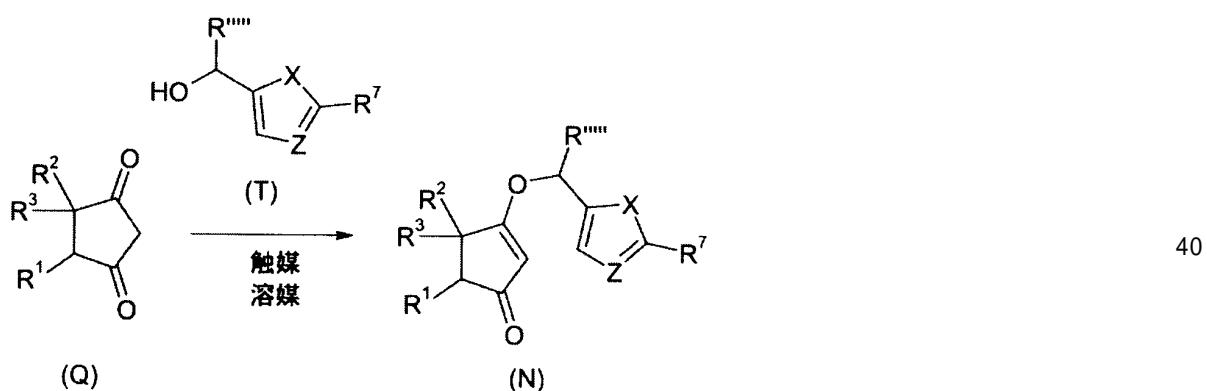
【0136】

代替の取り組みにおいて、式 (N) の化合物を、式 (T) のアルコールとの濃縮によつて、任意で、p - トルエンスルホン酸またはルイス酸触媒、例えば、イッテルビウム (I I I) トリフルオロメタンスルホネート、ランタン (I I I) トリフルオロメタンスルホネート、テトラクロロ金ナトリウム (I I I) 二水和物、塩化チタニウム (I V) 、塩化インジウム (I I I) 、または塩化アルミニウム等の好適な酸触媒の存在下で、かつ任意で、好適な溶媒中で、式 (Q) の化合物から調製することができる。好適な溶媒は、使用される試薬に適合するよう選択され、例えば、トルエン、エタノール、またはアセトニトリルを含む。類似の取り組みは、例えば、M. Curini ; F. Epifano , S. Genovese , Tetrahedron Lett. (2006) , 47 , 4697 - 700 、 A. Arcadi , G. Bianchi , S. Di Giuseppe , F. Marinelli , Green Chemistry (2003) , 5 , 64 - 7 に記載されている。

【0137】

【化28】

20



【0138】

あるいは、濃縮を、2 - クロロ - 1 - ヨウ化メチルピリジニウム、N , N' - ジシクロヘキシリカルボジイミド、1 , (3 -ジメチルアミノプロピル) - 3 - エチルカルボジイミド、およびN , N - カルボジイミダゾール等の好適なカップリング試薬ならびにトリエチルアミンまたはピリジン等の好適な塩基の存在下で、かつテトラヒドロフラン、アセト

40

50

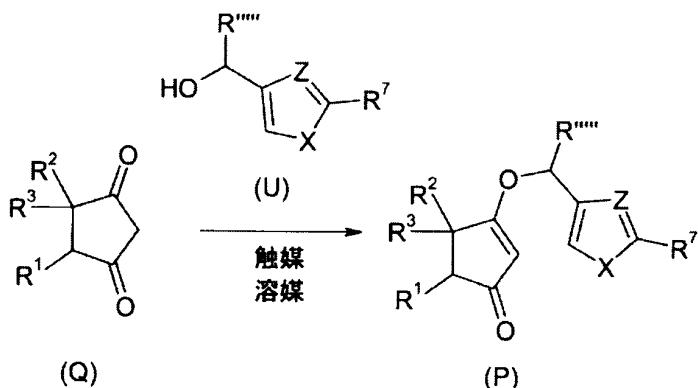
ニトリル、またはジクロロメタン等の好適な溶媒中で、あるいはトリアリールホスフィン（トリフェニルホスフィン等）およびジアルキルアジドジカルボキシレート（好ましくは、ジエチルアジドジカルボキシレートもしくはジイソプロピルアジドジカルボキシレート）の存在下で、かつ例えば、O. Mitsunobu, Synthesis (1981), 1, 1 - 28 によって説明されるジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、または1, 4-ジオキサン等の好適な溶媒中で、もたらすことができる。

【0139】

類似の過程を用いて、式 (Q) の化合物を、式 (U) の化合物と反応させることによって、式 (P) の化合物を調製することができる。

【0140】

【化29】

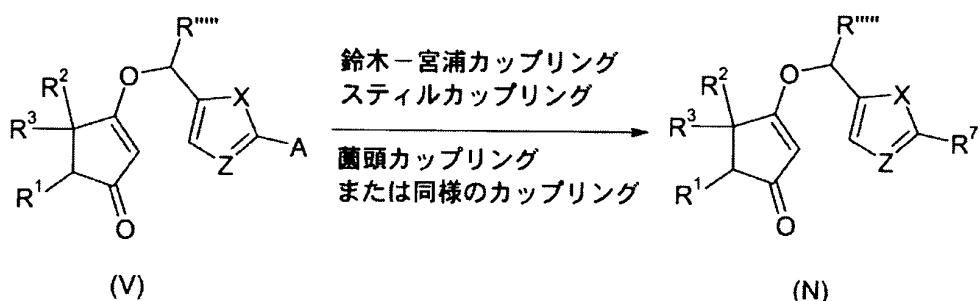


【0141】

式中、R⁷が芳香族部分もしくは複素芳香族部分であるか、あるいはアルキル、アルケニル、またはアルキニル基である、さらなる式 (N) の化合物を、鈴木・宮浦、薦頭、スタイル、および関連するクロスカップリング反応に関する文献に記載される条件下で、式中、Aが原子またはクロスカップリング反応を経るのに好適な基であり（例えば、Aが、塩素、臭素、もしくはヨウ素、またはトリフルオロメタンスルホネート等のハロアルキルスルホネートである）、かつR¹～R⁴が式 (O) の化合物において定義されるとおりである、式 (V) の化合物を、好適なカップリングパートナーと反応させることによって調製することができる。

【0142】

【化30】



【0143】

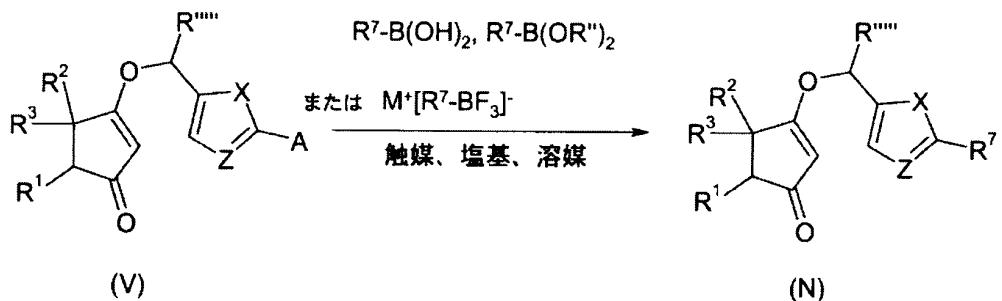
例えば、式中、R¹～R⁴がC₁～C₆アルキルであるか、あるいはR⁷-B(OR)

50

’ ’ ’ ’)₂がC₁-C₆ジオール由来の環状ボロン酸エステル(特に、好ましくは、ピナコール由来の環状ボロン酸エステル)、または金属(特に、カリウム)アリールトリフルオロホウ酸塩、ヘテロアリールトリフルオロホウ酸塩、アルキルトリフルオロホウ酸塩、アルケニルトリフルオロホウ酸塩、およびアルキニルトリフルオロホウ酸塩、M⁺[R⁷-BF₃]⁻を表す、式(V)の化合物を、好適な溶媒の存在下における、好適なパラジウム触媒、好適な配位子、および好適な塩基の存在下にて、鈴木-宮浦条件下で、アリールボロン酸、ヘテロアリールボロン酸、アルキルボロン酸、アルケニルボロン酸、またはアルキニルボロン酸、R⁷-B(OH)₂、ボロン酸エステル、R⁷-B(OR’’’’)₂で処理することができる(例えば、K. Billingsley and S. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. (2007), 129, 3358-3366、H. Stefani, R. Cella and A. Vieira, Tetrahedron (2007), 63, 3623-3658、N. Kudo, M. Persegiani and G. Fu, Angew. Chem. Int. Ed. (2006), 45, 1282-1284、A. Roglans, A. Pla-Quintana and M. Moreno-Manas, Chem. Rev. (2006), 106, 4622-4643、J.-H. Li, Q.-M. Zhu and Y.-X. Xie, Tetrahedron (2006), 10888-10895、S. Nolan et al., J. Org. Chem. (2006), 71, 685-692、M. Lysen and K. Kohler, Synthesis (2006), 4, 692-698、K. Anderson and S. Buchwald, Angew. Chem. Int. Ed. (2005), 44, 6173-6177、Y. Wang and D. Sauer, Org. Lett. (2004), 6(16), 2793-2796、I. Kondolff, H. Doucet and M. Santelli, Tetrahedron, (2004), 60, 3813-3818、F. Bellina, A. Carpita and R. Rossi, Synthesis (2004), 15, 2419-2440、H. Stefani, G. Molander, C.-S. Yun, M. Ribagorda and B. Biolatto, J. Org. Chem. (2003), 68, 5534-5539、A. Suzuki, Journal of Organometallic Chemistry (2002), 653, 83、G. Molander and C.-S. Yun, Tetrahedron (2002), 58, 1465-1470、G. Zou, Y. K. Reddy and J. Falck, Tetrahedron Lett. (2001), 42, 4213-7215、S. Darses, G. Michaud and J.-P. Genet, Eur. J. Org. Chem. (1999), 1877-1883を参照のこと)。

【 0 1 4 4 】

【化 3 1】



【 0 1 4 5 】

あるいは、式中、 R^7 が任意で置換されるアセチレンである、式(N)の化合物を、好適なパラジウム触媒の存在下にて、かつ任意で、好適な銅共触媒、好適な配位子、好適な

塩基、および好適な添加剤の存在下にて、菌頭カップリングをもたらすことで既知の条件下で、末端アルキン、R⁷-Hに反応させることによって、式(V)の化合物から調製することができる(例えば、U. Sorenson and E. Pombo-Villalobos, Tetrahedron (2005), 2697-2703、N. Leadbeater and B. Tominack, Tetrahedron Lett. (2003), 44, 8653-8656、K. 菌頭, J. Organomet. Chem. (2002), 653, 46-49を参照のこと)。

【 0 1 4 6 】

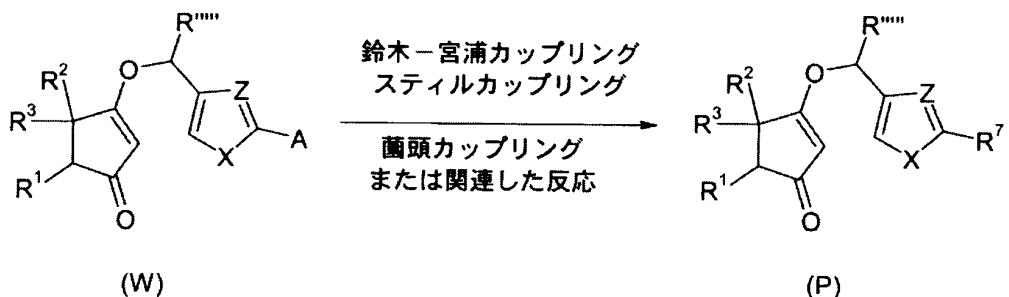
さらなる取り組みにおいて、式中、R⁷がアルキル、任意で置換されるビニル、任意で置換されるエチニル、任意で置換されるアリール、または任意で置換されるヘテロアリールである、式(N)の化合物を、スタイル条件下で、好適なオルガノスタンナンとの反応によって、式(V)の化合物から調製することができる(例えば、R. Bedford, C. Cazin and S. Hazlewood (2002), 22, 2608-2609、S. Ley et al., Chem. Commun. (2002), 10, 1134-1135、G. Grasa and S. Nolan, Org. Lett. (2001), 3(1), 119-122、T. Weskamp, V. Boehm, J. Org. anom. Chem. (1999), 585(2), 348-352、A. Littke and G. Fu, Angew. Chem. Int. Ed. (1999), 38(16), 2411-2413、J. Stille et al., Org. Synth. (1992), 71, 97を参照のこと)。

〔 0 1 4 7 〕

式 (P) の化合物を、適切な出発原料を用いる類似の方法で、式中、A および R' , ' , ' が式 (V) の化合物において定義されるとおりである、式 (W) の化合物から調製することができる。

【 0 1 4 8 】

【化 3 2】

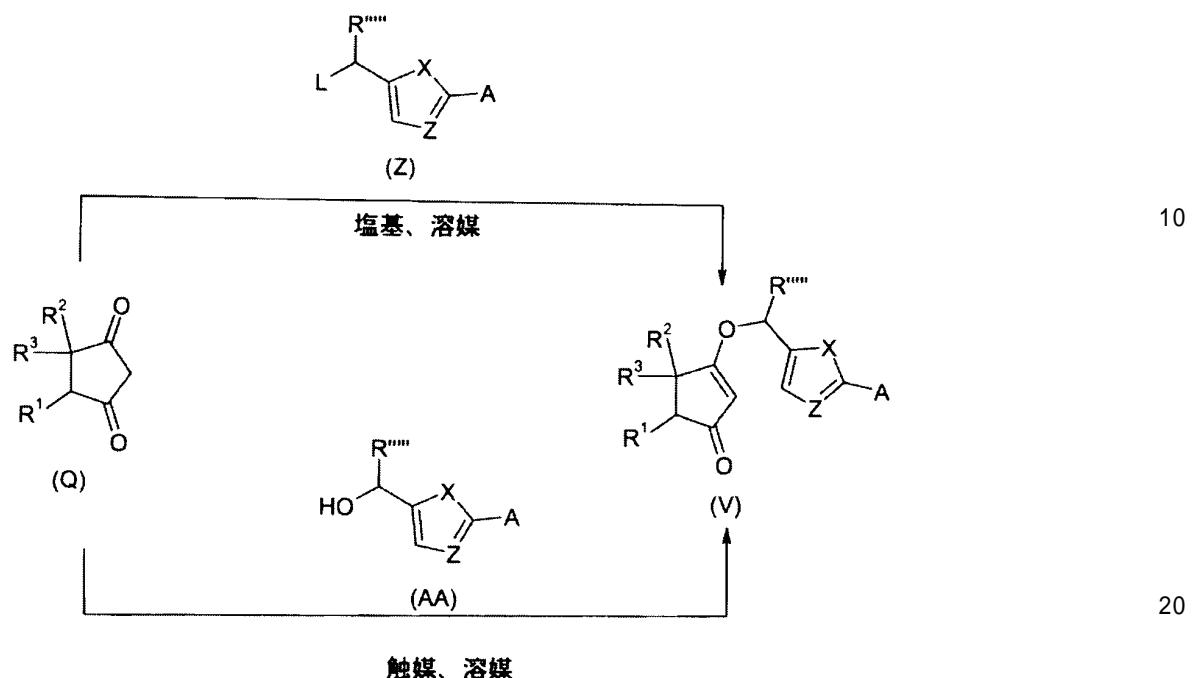


【 0 1 4 9 】

式(V)の化合物を、式(Q)の化合物からの式(N)の化合物の調製に関して上で説明された過程に類似した過程で、式中、Lがハロゲンまたはアルキルスルホネートもしくはアリールスルホネート等の好適な離脱基である、式(Z)の化合物との反応によって、式(Q)の化合物から調製することができる。あるいは、式(V)の化合物を、式(Q)の化合物からの式(N)の化合物の調製に関して上で説明された過程に類似した過程で、式(Q)の化合物の式(AA)を、化合物と反応させることによって調製することができる。

【 0 1 5 0 】

【化33】



【0151】

式(W)の化合物を、式(Q)の化合物からの式(N)の化合物の調製に関して上で説明された過程に類似した過程で、式中、Lがハロゲンまたはアルキルスルホネートもしくはアリールスルホネート等の好適な離脱基である、式(AB)の化合物との反応によって、式(Q)の化合物から調製することができる。あるいは、式(W)の化合物を、式(Q)の化合物からの式(N)の化合物の調製に関して上で説明された過程に類似した過程で、式(Q)の化合物を、式(AB)の化合物と反応させることによって調製することができる。

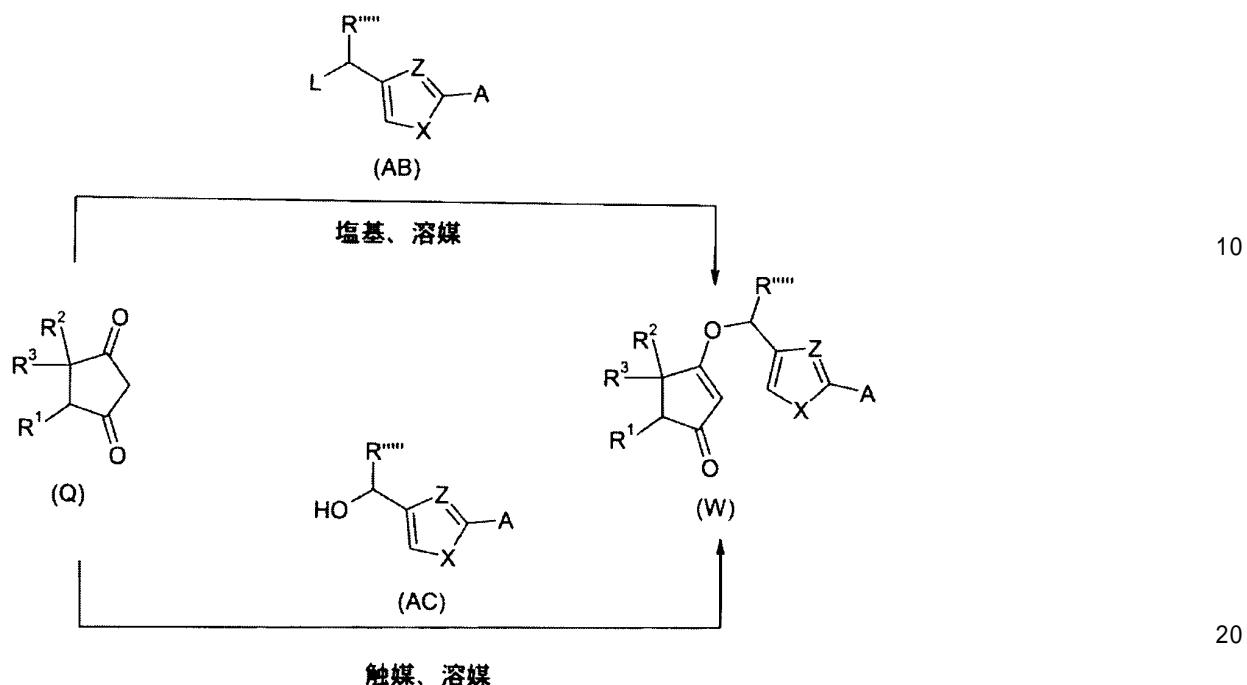
【0152】

10

20

30

【化 3 4】

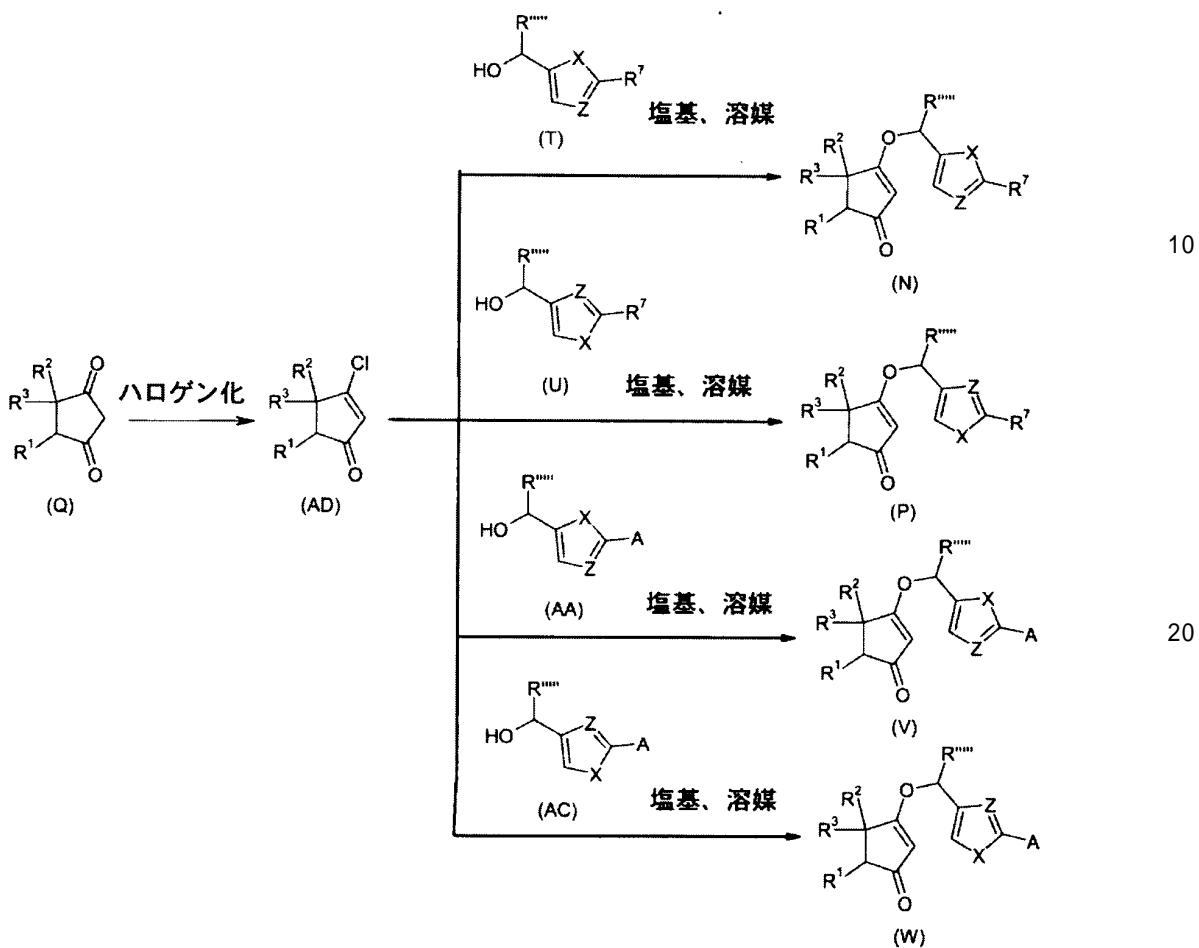


【0153】

代替の取り組みにおいて、式 (Q) の化合物を、任意で、ジメチルホルムアミドが存在するトルエン、クロロホルム、ジクロロメタン等の好適な溶媒中で、オキシ塩化リン、五塩化リン、五臭化リン、オキシ臭化リン、塩化オキサリル、または臭化オキサリル等のハロゲン化剤で処理することができ、式中、H a l が塩素または臭素である、得られた式 (A D) のハロゲン化ビニルを、任意で、水素化ナトリウム、ナトリウム t e r t - プトキシド、カリウム t e r t - プトキシド等の好適な塩基、ならびにテトラヒドロフラン、1 , 4 - ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等の好適な溶媒の存在下で、式 (T)、または式 (U)、または式 (A A)、または式 (A C) のアルコールとの反応によって変換し、それぞれ、式 (N)、式 (P)、式 (V)、および式 (W) の化合物を得ることができる。

【0154】

【化 3 5】



【 0 1 5 5 】

式 (Q) の化合物は、既知の化合物であるか、あるいは既知の方法によって、既知の化合物から作製することができる。

【 0 1 5 6 】

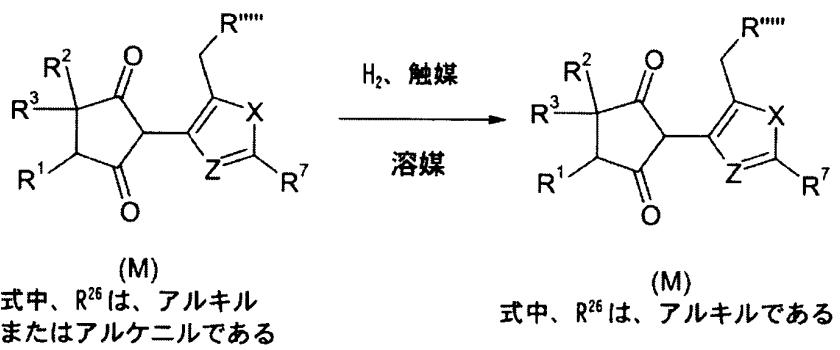
当業者は、式(K)の化合物が、既知の条件下で、代替置換基に变换されることができる、1つ以上の置換基を担持する複素芳香族部分を含有し得ること、およびこれらの化合物が、さらなる式(K)の化合物の調製において、それら自身が中間体としての機能を果たし得ることを理解する。例えば、式中、R⁷がアルケニルまたはアルキニルである、式(M)の複素環を、既知の条件下で、式中、R⁷がアルキルである、式(M)の化合物に還元することができる。

【 0 1 5 7 】

30

40

【化36】

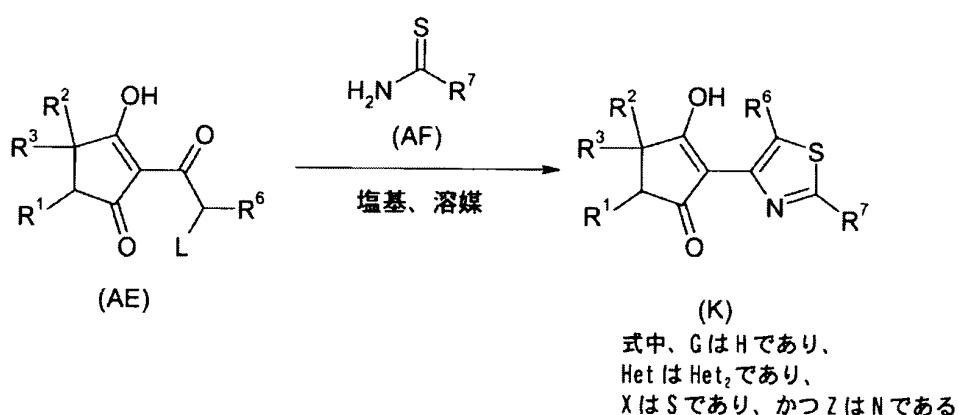


【0158】

式中、H e t が式 (H e t₂) の基であり、X が S であり、Z が N である、式 (M) の化合物へのさらなる取り組みにおいて、式中、L がハロゲンまたはアルキルスルホネートもしくはハロアルキルスルホネート等の好適な離脱基である、式 (A E) の化合物を、好適な塩基 (トリエチルアミンまたはピリジン等) の存在下で、かつ任意で、好適な溶媒 (水、アセトン、エタノール、またはイソプロパノール等) 中で、既知の手順に従って、式 (A F) の化合物で処理することができる (例えば、E. Knott, J. Chem. Soc. (1945), 455; H. Brederick, R. Gompper, Chem. Ber. (1960), 93, 723; B. Friedman, M. Sparks and R. Adams, J. Am. Chem. Soc. (1937), 59, 2262 を参考のこと)。

【0159】

【化37】



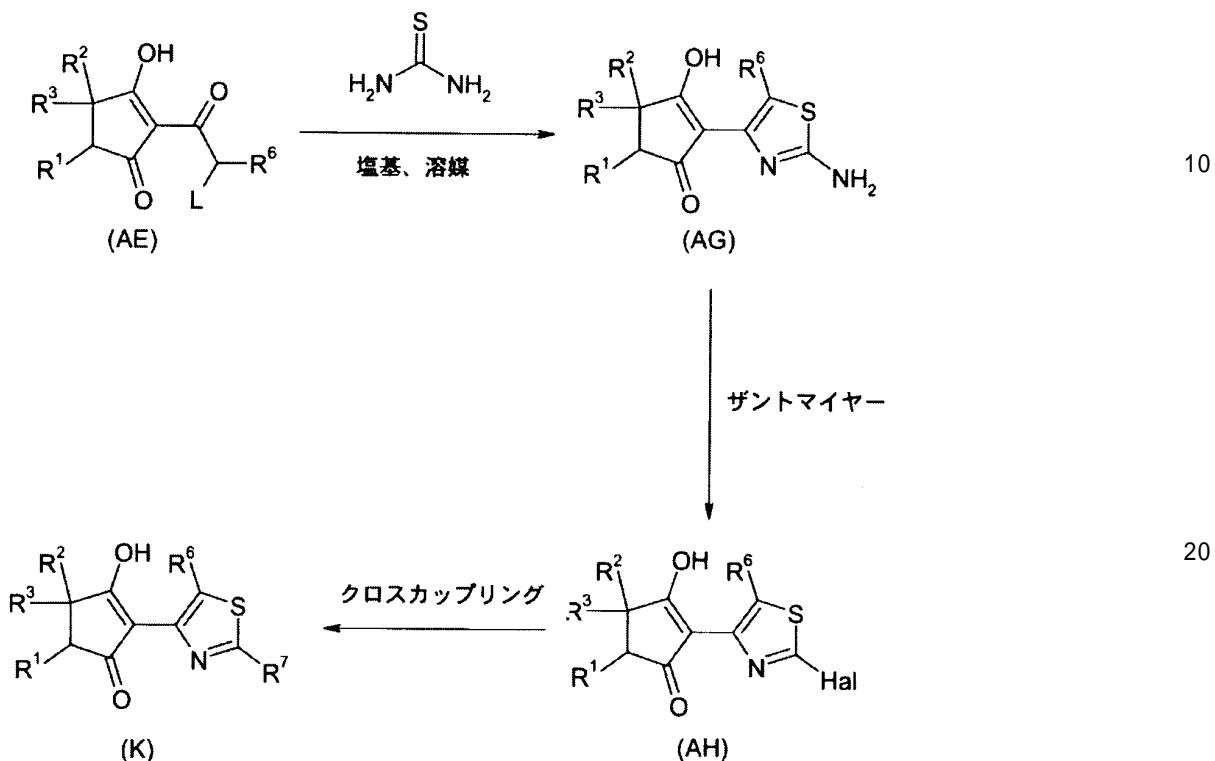
【0160】

あるいは、式 (A E) の化合物を、既知の手順によって、チオ尿素で処理することができ (例えば、V. Pshenichniya, O. Gulyakevich and V. Kripach, Chemistry of Heterocyclic Compounds (1990), 10, 1409 - 1412 を参考のこと)、得られた式 (A G) の生成物を、ザントマイヤー条件下で、式中、Hal が塩素、臭素、またはヨウ素である、式 (A H) のハロゲン化物への変換によって、さらなる式 (K) の化合物に変換することができ、かつ式 (A H) の化合物を、先に説明された鈴木 - 宮浦、菌頭、スティル、および関連する反応における既知の条件下で、クロスカップリングによって、式 (K) の化

合物に変換することができる。

【0161】

【化38】



式中、GはHであり、
HetはHet₂であり、
XはSであり、かつZはNである

【0162】

式(AE)の化合物を、既知の条件下で、式(Q)の化合物から調製することができる（例えば、V. Pshenichniya, O. Gulyakevich and V. Kripach, Chemistry of Heterocyclic Compounds (1990), 10, 1409 - 1412、V. Pshenichniya, O. Gulyakevich and V. Kripach, Russian Journal of Organic Chemistry (1989), 25 (9), 1882 - 1888を参照のこと）。

【0163】

式(R)、式(S)、式(T)、式(U)、式(Z)、式(AA)、式(AB)、および式(AC)の化合物は、既知であるか、あるいは既知の方法によって、既知の化合物から調製することができる（例えば、T. T. Denton, X. Zhang, J. R. C. ashman, J. Med. Chem. (2005), 48, 224 - 239、J. Reinhard, W. E. Hull, C. - W. von der Lieth, U. Eic hhorn, H. - C. Kliem, J. Med. Chem. (2001), 44, 4050 - 4061、H. Kraus and H. Fiege, DE 19547076、M. L. Boys, L. A. Schretzman, N. S. Chandrakumar, M. B. Tollefson, S. B. Mohler, V. L. Downs, T. D. Penning, M. A. Russell, J. A. Wendt, B. B. Chen, H. G. Stenmark, H. Wu, D. P. Spangler, M. Clare, B. N. Desai, I. K. Khanna, M. N. Nguyen, T. Duffin, V.

10

20

30

40

50

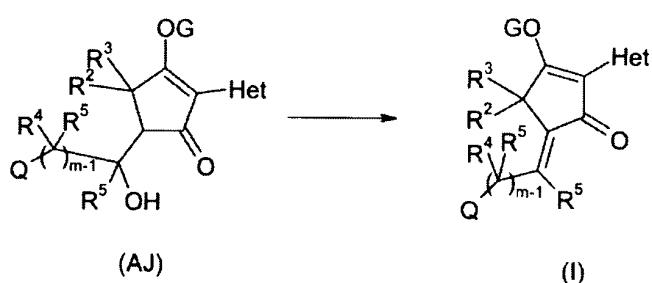
W. Engleman, M. B. Finn, S. K. Freeman, M. L. Hann
eke, J. L. Keene, J. A. Kloover, G. A. Nickols, M. A.
. Nickols, C. N. Steininger, M. Westlin, W. West
lin, Y. X. Yu, Y. Wang, C. R. Dalton, S. A. Norring
, Bioorg. Med. Chem. Lett. (2006), 16, 839-844、
A. Silberg, A. Benko, G. Csavassy, Chem. Ber. (1
964), 97, 1684-1687、K. Brown and R. Newbury,
Tetrahedron Lett. (1969), 2797、A. Jansen an
d M. Szelke, J. Chem. Soc. (1961), 405、R. Diaz-
Cortes, A. Silva and L. Maldonado, Tetrahedr
on Lett. (1997), 38(13), 2007-2210、M. Friedr
ich, A. Waechtler and A. De Meijure, Synlett
. (2002), 4, 619-621、F. Kerdesky and L. Seif,
Synth. Commun. (1995), 25(17), 2639-2645、Z. Z
hao, G. Scarlato and R. Armstrong., Tetrahed
ron Lett. (1991), 32(13), 1609-1612、K-T. Kan
g and S. Jong, Synth. Commun. (1995), 25(17),
2647-2653、M. Altamura and E. Perrotta, J. Org.
Chem. (1993), 58(1), 272-274を参照のこと)。

[0 1 6 4]

あるいは、R¹およびR⁴が結合由来である、式(I)の化合物を、既知の方法によって、式(AJ)の化合物から調製することができる(例えば、Nagaoka, H. et al. *Tetrahedron Letters* (1985), 26(41), 5053-5056、Nagaoka, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* (1986), 108(16), 5019-5021、Zuki, M. et al. *Bull. Chem. Soc. Japan* (1988), 61(4), 1299-1312、Enholm, E. J. et al. *J. Org. Chem.* (1996), 61(16), 5384-5390、Clive, D. L. J. et al. *Tetrahedron* (2001), 57(18), 3845-3858、Bartoli, G. et al. *J. Org. Chem.* (2002), 67(25), 9111-9114. Jung, M. E. et al. *Chem. Comm.* (2003), (2), 196-197、欧州特許第1433772号、日本特許第2004203844号、インド特許第194295号を参照のこと)。

[0 1 6 5]

【化 3 9】



式中、 R^1 および R^4 は結合を形成する

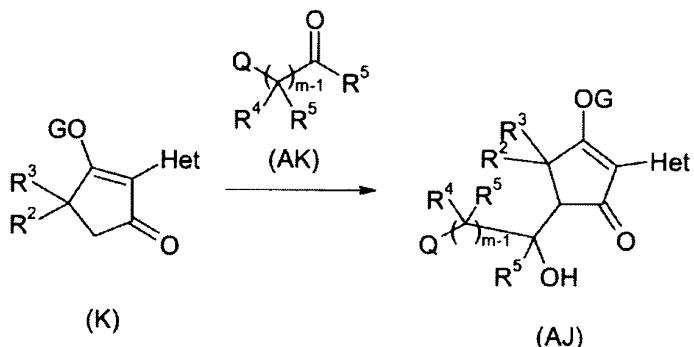
[0 1 6 6]

式（A'J）の化合物を、塩基性条件下で、式（K）の化合物を、式（AK）の化合物で

処理することによって調製することができる。好適な塩基には、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムヘキサメチルジシラジン、カリウムtert-ブトキシドが含まれ、反応は、好ましくは、-80 ~ 30 の温度の好適な溶媒（テトラヒドロフラン等）中で行われる。

【0167】

【化40】



【0168】

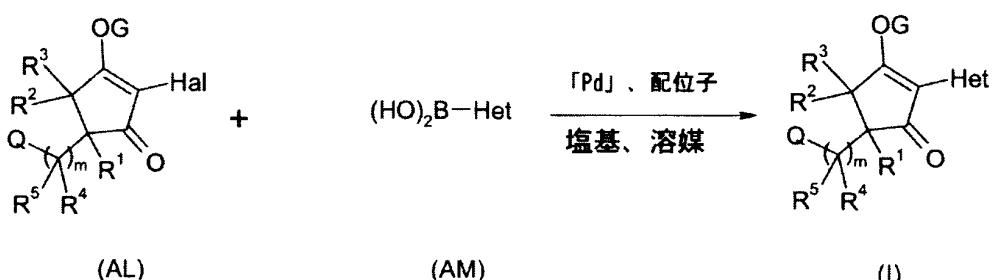
式(AK)の化合物は、既知であるか、あるいは既知の方法によって、既知の化合物から作製することができる。

【0169】

式(I)の化合物（式中、GがC₁ - C₄アルキルである）は、式(AL)の化合物（式中、GがC₁ - C₄アルキルであり、Halがハロゲン、好ましくは、臭素またはヨウ素である）を、好適なパラジウム触媒（例えば、化合物(AL)に対して、0.001 ~ 50 %の酢酸パラジウム(II)）および塩基（例えば、化合物(AL)に対して、リン酸カリウムの1 ~ 10個の同等物）の存在下にて、ならびに好ましくは、好適な配位子（例えば、化合物(AL)に対して、0.001 ~ 50 %の(2-ジシクロヘキシルホスフィノ)-2',6'-ジメトキシビフェニル）の存在下にて、かつ好ましくは、25 ~ 200 の好適な溶媒（例えば、トルエンまたは1,2-ジメトキシエタン）中で、従来の加熱下またはマイクロ波照射下で、ヘテロアリールボロン酸、式(AM)のHet-B(OH)₂、またはヘテロアリールボロン酸エステルに反応させることによって調製することができる（例えば、Song, Y. S. S. et al. Tetrahedron Lett. (2005), 46 (46), 5987 - 5990を参照のこと）。

【0170】

【化41】



【0171】

好ましいカップリングパートナーには、式中、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、X、

20

30

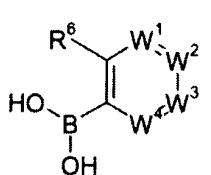
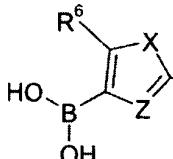
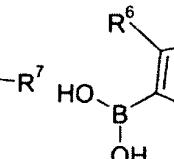
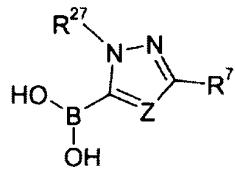
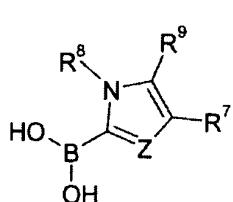
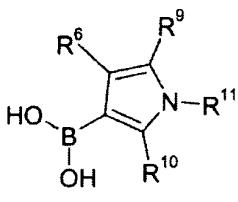
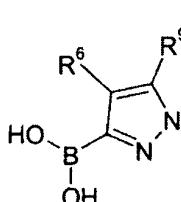
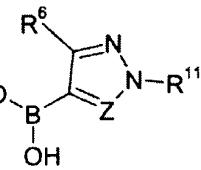
40

50

W^1 、 W^2 、 W^3 、 W^4 、および Z が上で定義されるとおりである、ヘテロアリールボロン酸、(P₁)～(P₈)が含まれる。

【0172】

【化42】

(AM₁)(AM₂)(AM₃)(AM₄)(AM₅)(AM₆)(AM₇)(AM₈)

【0173】

式(AM)のヘテロアリールボロン酸は、既知の化合物であるか、あるいは既知の方法によって、既知の化合物から調製することができる（例えば、A. Voisine et al., Tetrahedron (2005), 1417-1421、A. Thompson et al., Tetrahedron (2005), 61, 5131-5135、K. Billingsley and S. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. (2007), 129, 3358-3366、N. Kudo, M. Pauro and G. Fu, Angew. Chem. Int. Ed. (2006), 45, 1282-1284、A. Ivachchenko et al., J. Heterocyclic Chem. (2004), 41(6), 931-939、H. Matondono et al., Synth. Commun. (2003), 33(5) 795-800、A. Bouillon et al., Tetrahedron (2003), 59, 10043-10049、W. Li et al., J. Org. Chem. (2002), 67, 5394-5397、C. Enguehard et al., J. Org. Chem. (2000), 65, 6572-6575、H-N Nguyen, X. Huang and S. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. (2003), 125, 11818-11819、ならびにそれらの中の参考文献を参照のこと）。

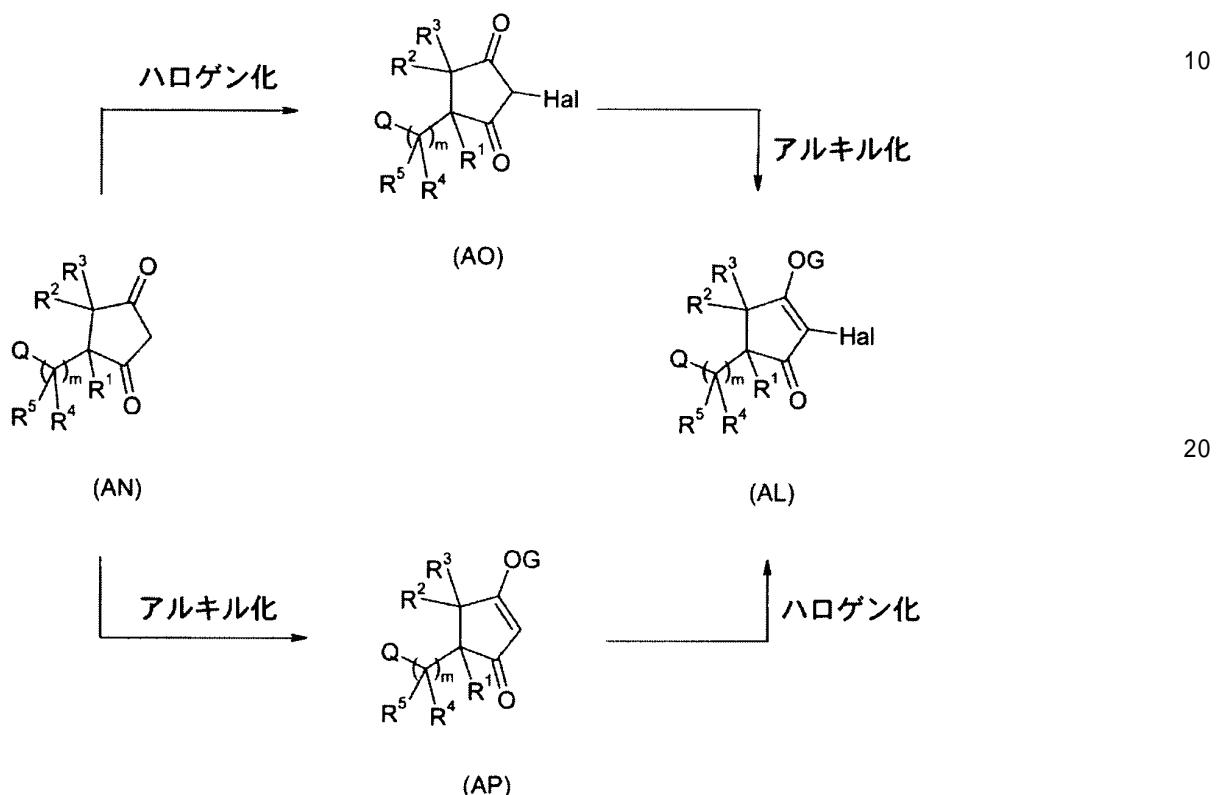
【0174】

式(AL)の化合物は、式(AN)の化合物をハロゲン化することによって調製することができ、その後、既知の条件下で、例えば、Shepherd R. G. et al. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1987), 2153-2155およびLin Y.-L. et al. Bioorg. Med. Chem. (2002), 10, 685-690の手順で、式(AO)の得られたハロゲン化物の、C₁-C₄ハロゲン化アルキルまたはトリ-C₁-C₄アルキルオルトゴ酸エステルでのアルキル化が続く。あるいは、式(AL)の化合物を、式(AN)の化合物の、C₁₋₄ハロゲン化アルキルまたはトリ-C₁₋₄-アルキルオルトゴ酸エステルでのアルキル化、および既知の条件下で、得られた式(AP)のエノンのハロゲン化によって調製することができる（例えば、Song, Y. S. et al. Tetrahedron Lett. (2005), 50

46(36), 5987-5990, Kueethe, J.T. et al. J. Org. Chem. (2002), 67(17), 5993-6000, Belmont, D.T. et al. J. Org. Chem. 1985, 50(21), 4102-4107を参照のこと)。

【0175】

【化43】



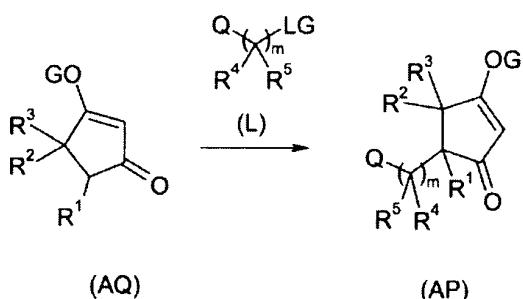
【0176】

式(AP)の化合物を、式(AQ)の化合物を、塩基性条件下で、式中、LGがハロゲン(好ましくは、ヨウ化ハロゲンもしくは臭化ハロゲン)または活性アルコール(好ましくは、メシラートもしくはトシレート)等の離脱基である、式(L)の化合物で処理することによって調製することができる。好適な塩基には、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムヘキサメチルジシラジン、カリウムtert-ブトキシドが含まれ、反応は、好ましくは、温度-80~30の好適な溶媒(テトラヒドロフラン等)中で行われる(例えば、Guliaas, M. et al. Org. Lett. (2003), 5(11), 1975-1977, Altenbach, R. J. et al. J. Med. Chem. (2006), 49(23), 6869-6887, Snowden, R. L. Tetrrahedron (1986), 42(12), 3277-90, Oppolzer, W. et al. Helv. Chim. Acta (1980), 63(4), 788-92, Mellor, M. et al. Synth. Commun. 1979, 9(1), 1-4を参照のこと)。

【0177】

40

【化44】



10

【0178】

式(AQ)の化合物は、既知であるか、あるいは既知の方法によって、既知の化合物から作製することができる。

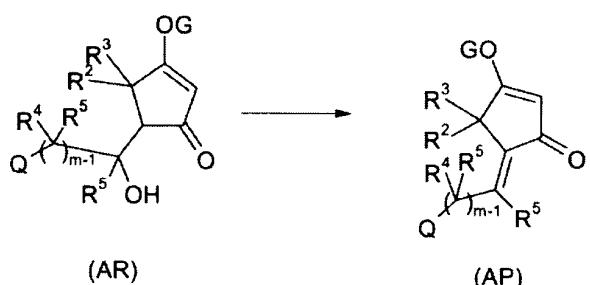
【0179】

あるいは、R¹およびR⁴が結合由来である、式(AP)の化合物を、既知の方法によつて、式(AR)の化合物から調製することができる（例えば、Nagaoka, H. et al. *Tetrahedron Letters* (1985), 26 (41), 5053-5056、Nagaoka, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* (1986), 108 (16), 5019-5021、zuki, M. et al. *Bull. Chem. Soc. Japan* (1988), 61 (4), 1299-1312、Enhōlm, E. J. et al. *J. Org. Chem.* (1996), 61 (16), 5384-5390、Clive, D. L. J. et al. *Tetrahedron* (2001), 57 (18), 3845-3858、Bartoli, G. et al. *J. Org. Chem.* (2002), 67 (25), 9111-9114、Jung, M. E. et al. *Chem. Comm.* (2003), (2), 196-197、欧洲特許第1433772号、日本特許第2004203844号、インド特許第194295号を参照のこと）。

【0180】

30

【化45】



40

式中、R¹およびR⁴は、結合を形成する

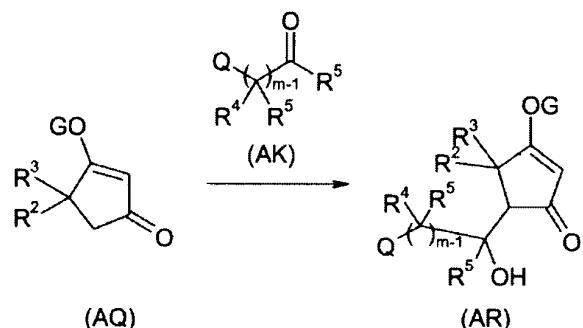
【0181】

式(AR)の化合物を、式中、R¹が水素である、式(AQ)の化合物を、塩基性条件下、式(AK)の化合物で処理することによって調製することができる。好適な塩基には、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムヘキサメチルジシラジン、カリウムtert-ブトキシドが含まれ、反応は、好ましくは、温度-80 ~ 30 の好適な（テトラヒドロフラン等）中で行われる（例えば、Aleman, J. et al. *Chem. Comm.* (2007), (38), 3921-3923を参照のこと）。

50

【 0 1 8 2 】

【化 4 6】



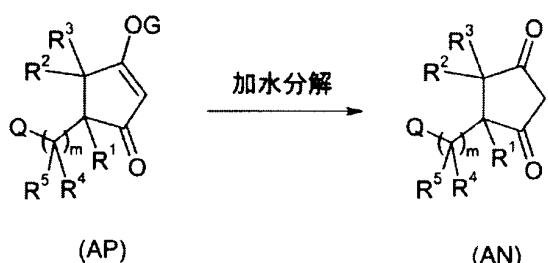
式中、 R^1 は、水素である

【 0 1 8 3 】

式(AN)の化合物を、好ましくは、塩酸等の酸触媒の存在下にて、かつ任意で、好ましくは、25～150のテトラヒドロフランまたはアセトン等の好適な溶媒の存在下にて、従来の加熱下またはマイクロ波照射下で、加水分解によって、式(AP)の化合物から調製することができる。

(0 1 8 4)

【化 4.7】



【 0 1 8 5 】

あるいは、式(AN)の化合物を、既知の方法によって、既知の化合物から作製することができる(例えば、Manukina, T. A. et al. Zhurnal Organicheskoi Khimii (1986), 22(4), 873-4、Mellor, M. et al. Synth. Commun. 1979, 9(1), 1-4を参照のこと)。

【 0 1 8 6 】

さらなる取り組みにおいて、式(AN)の化合物を、好適なパラジウム触媒(例えば、化合物(AN)に対して、0.001~50%の酢酸パラジウム(II))および塩基(例えば、化合物(AN)に対して、リン酸カリウムの1~10個の同等物)の存在下にて、ならびに好ましくは、好適な配位子(例えば、化合物(AN)に対して、0.001~50%(2-ジシクロヘキシルホスフィノ)-2', 4', 6'-トリイソプロピルビフェニル)の存在下にて、かつ好ましくは、25~200の好適な溶媒(例えば、1,4-ジオキサン)中で、式(AN)の化合物を、好適なハロゲン化ヘテロアリール(Halが、例えば、ヨウ化物または臭化物である、Het-Hal)に反応させることによって調製することができる。類似のカップリングは、文献において既知である(例えば、J

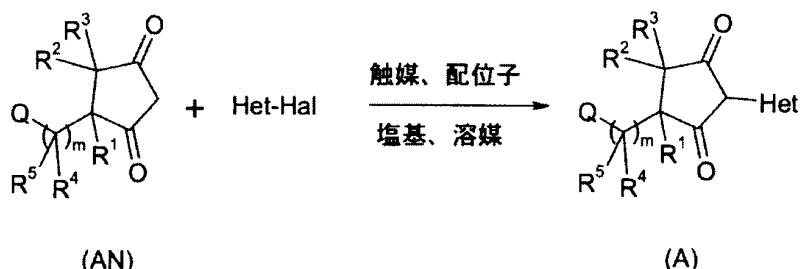
. M. Fox, X. Huang, A. Chieffo, and S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 1360-1370、B. Hwang et al. 国際公開第2005/000233号を参照のこと)。

[0 1 8 7]

あるいは、式(AN)の化合物を、好適な銅触媒(例えば、化合物(AN)に対して、0.001~50%のヨウ化銅(I))および塩基(例えば、化合物(AN)に対して、炭酸カリウムの1~10個の同等物)の存在下にて、ならびに好ましくは、好適な配位子(例えば、化合物(AN)に対して、0.001~50%のL-プロリン)の存在下にて、かつ好ましくは、25~200の好適な溶媒(例えば、ジメチルスルホキシド)中で、式(AN)の化合物を、好適なハロゲン化ヘテロアリール(Ha1が、例えば、ヨウ化物または臭化物である、Het-Ha1)に反応させることによって調製することができる。類似のカップリングは、ハロゲン化アリールに関する文献において既知である(例えば、Y. Jiang, N. Wu, H. Wu, and M. He, Synlett (2005), 18, 2731-2734を参照のこと)。

【 0 1 8 8 】

【化 4 8】

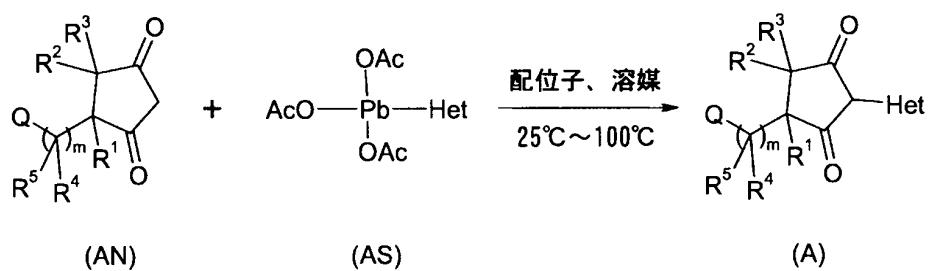


【 0 1 8 9 】

さらなる取り組みにおいて、式(A)の化合物を、文献に記載される条件下で、式(AN)の化合物を、ヘテロアリール鉛トリカルボキシレートと反応させることによって調製することができる（例えば、J.T.Pinhey, B.A.Rowe, Aust.J.Chem. (1979), 32, 1561-6、J.Morgan, J.T.Pinhey, J.Chem.Soc.Perkin Trans.1 (1990), 3, 715-20、J.T.Pinhey, Roche, E.G.J.Chem.Soc.Perkin Trans.1 (1988), 2415-21を参照のこと）。好ましくは、ヘテロアリール鉛トリカルボキシレートは、式(AS)のヘテロアリールトリアセテートであり、反応は、好適な配位子（例えば、N,N-ジメチルアミノピリジン、ピリジン、イミダゾール、ビビリジン、および1,10-フェナントロリン、好ましくは、化合物(AN)に対して、N,N-ジメチルアミノピリジンの1個～10個の同等物）の存在下で、かつ25～100（好ましくは、60～90）の好適な溶媒（例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、およびトルエン、好ましくは、クロロホルム、ならびに任意で、トルエン等の共溶媒の存在下）中で行われる。

【 0 1 9 0 】

【化49】



10

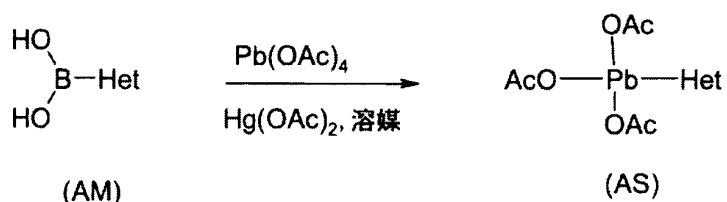
【0191】

式 (AS) の化合物を、文献に記載される手順に従って、25 ~ 100 (好ましくは、25 ~ 50) の好適な溶媒 (例えば、クロロホルム) 中で、任意で、二酢酸水銀等の触媒の存在下で、酢酸鉛での処理によって、式 (AM) の化合物から調製することができる (例えば、K. Shimi, G. Boyer, J.-P. Finet and J.-P. Galy, Letters in Organic Chemistry (2005), 2, 407 - 409, J. Morgan and J. T. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1990), 3, 715 - 20 を参照のこと)。

20

【0192】

【化50】



30

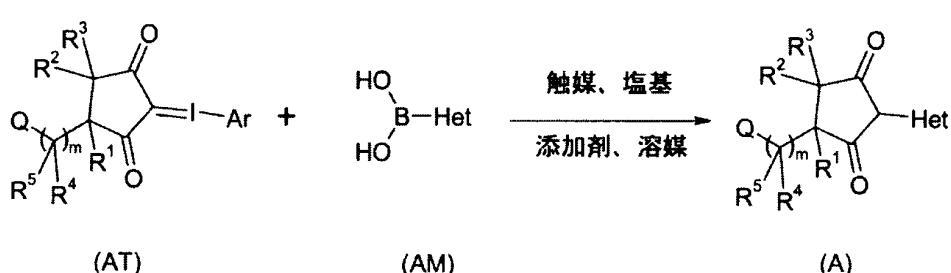
【0193】

さらなる式 (A) の化合物を、好適なパラジウム触媒、塩基の存在下で、かつ好適な溶媒中で、式中、Ar が任意で置換されるフェニル基である、式 (AT) のヨードニウムイリド、および式 (AM) のアリールボロン酸を反応させることによって調製することができる。

【0194】

【化51】

40



50

【 0 1 9 5 】

好適なパラジウム触媒は、概して、パラジウム(II)もしくはパラジウム(0)複合体、例えば、ジハロゲン化パラジウム(II)、酢酸パラジウム(II)、硫酸パラジウム(II)、ビス(トリフェニルホスフィン)二塩化パラジウム(II)、ビス(トリシクロペンチルホスフィン)二塩化パラジウム(II)、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)二塩化パラジウム(II)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)、またはテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)である。パラジウム触媒を、所望の配位子と複合化させることによって、例えば、複合化されるパラジウム(II)塩、例えば、二塩化パラジウム(II)(PdCl₂)もしくは酢酸パラジウム(II)(Pd(OAc)₂)を、所望の配位子、例えば、トリフェニルホスフィン(PPh₃)、トリシクロペンチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 6'-ジメトキシビフェニル、または2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 4', 6'-トリイソプロピルビフェニル、および選択される溶媒を、式(AT)の化合物、式(AM)のアリールボロン酸、および塩基と合わせることによって、原位置で、パラジウム(II)もしくはパラジウム(0)化合物から調製することができる。二配座配位子、例えば、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンまたは1, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンも好適である。反応媒体を加熱することによって、C-Cカップリング反応に所望のパラジウム(II)複合体またはパラジウム(0)複合体は、ゆえに、原位置で形成され、次いで、C-Cカップリング反応を開始する。

【 0 1 9 6 】

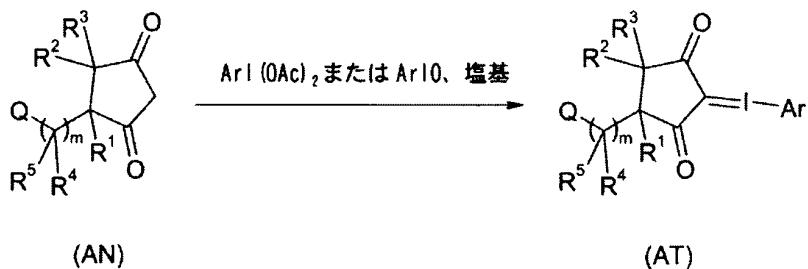
パラジウム触媒は、式(A T)の化合物に基づいて、0.001~50モル%の量、好ましくは、0.1~15モル%の量で用いられる。反応を、テトラアルキルアンモニウム塩、例えば、臭化テトラブチルアンモニウム等の他の添加剤の存在下で実行することができる。好ましくは、パラジウム触媒は、酢酸パラジウムであり、塩基は、水酸化リチウムであり、溶媒は、含水1,2-ジメトキシエタンである。

【 0 1 9 7 】

式(A T)の化合物を、 Schank K. et al. *Synthesis* (1983), 392, Moriarty R. M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* (1985), 107, 1375 または Yang Z. et al. *Org. Lett.* (2002), 4 (19), 3333 の手順に従って、(ジアセトキシ)ヨードベンゼンまたはヨードシルベンゼン等の超原子価ヨウ素試薬、および水または含水エタノール等の含水アルコール等の溶媒中の水性炭酸ナトリウム、水酸化リチウム、または水酸化ナトリウム等の塩基での処理によって、式(A N)の化合物から調製することができる。 30

[0 1 9 8]

【化 5 2】



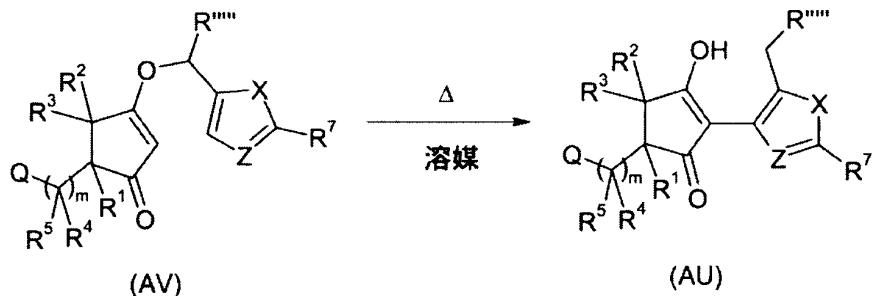
【 0 1 9 9 】

式 (A) の化合物へのさらなる取り組みにおいて、式中、 R^6 が C_6H_5R' である、かつ R' が水素またはメチルである時に、G が水素であり、かつ H_{et} が (50)

H e t_2)である、式(I)の化合物である式(AU)の化合物を、任意で、好適な溶媒の存在下にて、かつ任意で、マイクロ波照射下で、式(AU)の化合物の熱転位によって調製することができる。

【0200】

【化53】



【0201】

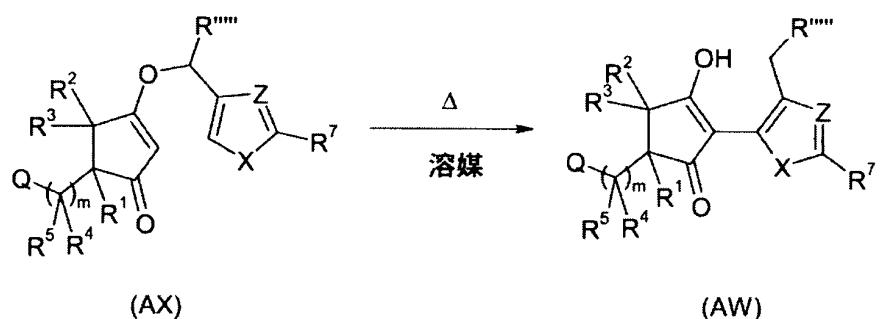
好ましくは、転位は、任意で、1, 2 -ジメトキシエタン、ジエチレングリコールメチルエーテル、トリグライム、テトラグライム、キシレン、メシチレン、またはDowtherm (登録商標) 等の好適な溶媒中で、かつ任意で、マイクロ波照射下で、式(AT)の化合物を120~300 の温度で加熱することによってもたらされる。

【0202】

同様に、式中、 R^6 が $\text{CH}_2\text{R}' \cdots \cdots$ であり、かつ $R' \cdots \cdots$ が水素またはメチルである時に、Gが水素であり、かつ H e t が (H e t_3) である、式(I)の化合物である式(AW)の化合物は、類似の方法を用いて、式(AX)の化合物から調製することができる。

【0203】

【化54】



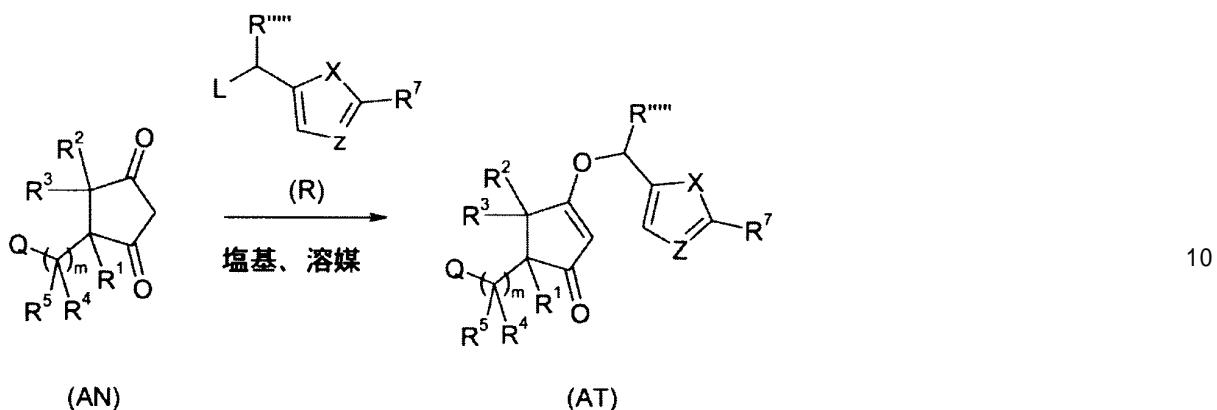
【0204】

式(AX)の化合物を、任意で、好適な塩基の存在下で、かつ任意で、式(A)の化合物のアルキル化において説明されるような好適な溶媒中で、式中、Lがハロゲンまたはアルキルスルホネートもしくはアリールスルホネート等の好適な離脱基である、式(R)の化合物とのアルキル化によって、式(AN)の化合物から調製することができる。

【0205】

40

【化 5 5】

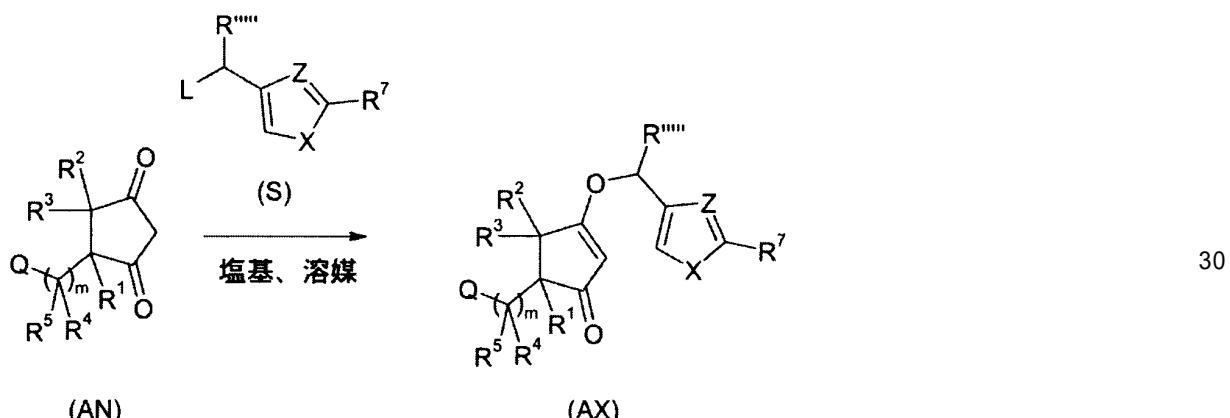


【 0 2 0 6 】

同様に、式(AX)の化合物を、類似の条件下で、式中、Lがハロゲンまたはアルキルスルホネートもしくはアリールスルホネート等の好適な離脱基である、式(S)の化合物とのアルキル化によって、式(AN)の化合物から調製することができる。

(0207)

【化 5 6】

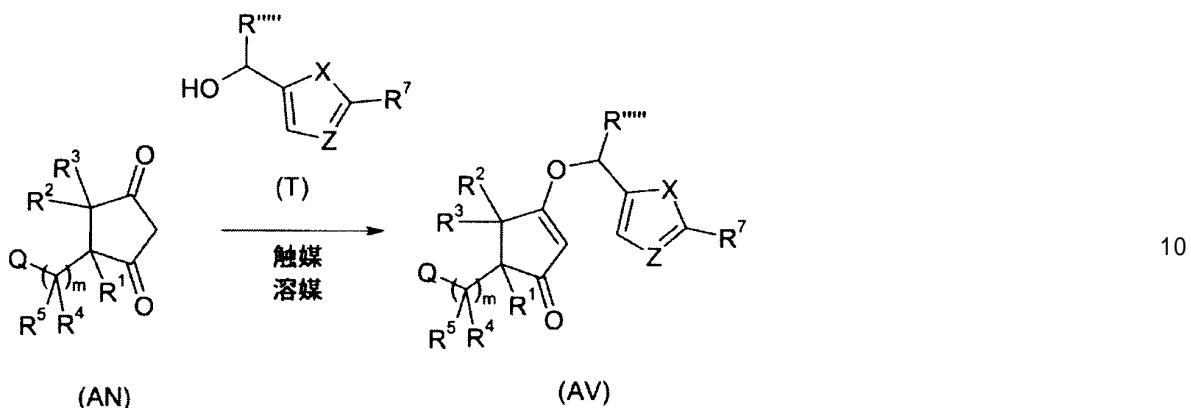


(0 2 0 8)

代替の取り組みにおいて、式(AN)の化合物を、任意で、p-トルエンスルホン酸、またはルイス酸触媒、例えば、イッテルビウム(III)トリフルオロメタンスルホネート、ランタン(III)トリフルオロメタンスルホネート、テトラクロロ金ナトリウム(III)二水和物、塩化チタニウム(IV)、塩化インジウム(III)、もしくは塩化アルミニウム等の好適な酸触媒の存在下で、かつ任意で、好適な溶媒中で、式(T)のアルコールでの濃縮によって、式(AN)の化合物から調製することができる。好適な溶媒は、使用される試薬に適合するよう選択され、例えば、トルエン、エタノール、またはアセトニトリルを含む。類似の取り組みは、例えば、M.Curini, F.Epifano, S.Genovese, Tetrahedron Lett. (2006), 47, 4697-700, A.Arcadi, G.Bianchi, S.Di Giuseppe, F.Marinelli, Green Chemistry (2003), 5, 64-7によって説明されている。

【 0 2 0 9 】

【化57】



【0210】

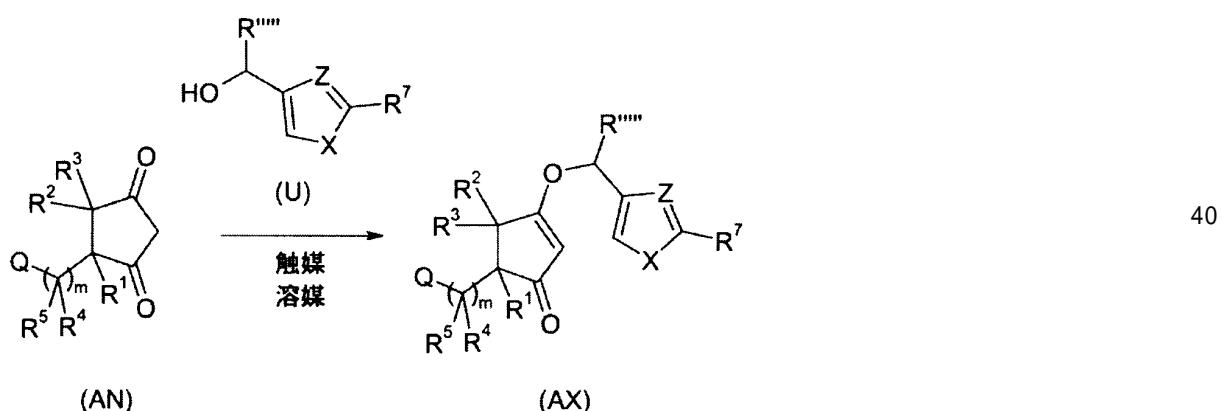
あるいは、濃縮を、2-クロロ-1-ヨウ化メチルピリジニウム、N,N'-ジシクロヘキシリカルボジイミド、1,(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド、およびN,N-カルボジイミダゾール等の好適なカップリング試薬ならびにトリエチルアミンまたはピリジン等の好適な塩基の存在下で、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、またはジクロロメタン等の好適な溶媒中に、あるいはトリアリールホスфин(トリフェニルホスphin等)およびジアルキルアジドジカルボキシレート(好ましくは、ジエチルアジドジカルボキシレートもしくはジイソプロピルアジドジカルボキシレート)の存在下で、例えば、O.Mitsunobu, Synthesis (1981), 1, 1-28に記載されるジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、または1,4-ジオキサン等の好適な溶媒中に、もたらすことができる。

【0211】

類似の過程を用いて、式(AN)の化合物を、式(U)の化合物と反応させることによって、式(AX)の化合物を調製することができる。

【0212】

【化58】



【0213】

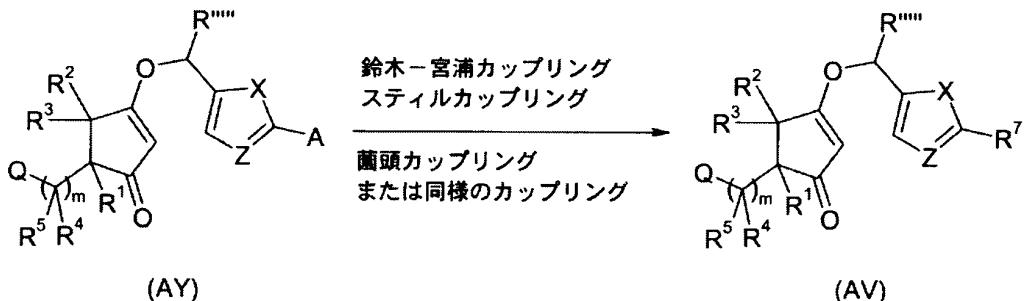
式中、R⁷が芳香族もしくは複素芳香族部分であるか、あるいはアルキル、アルケニル、またはアルキニル基である、さらなる式(AX)の化合物を、鈴木・宮浦、園頭、ステ

イル、および関連するクロスカップリング反応に関する文献に記載される条件下で、式中、Aが原子またはクロスカップリング反応を経るのに好適な基であり（例えば、Aが、塩素、臭素、もしくはヨウ素、またはトリフルオロメタンスルホネート等のハロアルキルスルホネートである）、かつR'、'、'、'が式(O)の化合物において定義されるとおりである、式(AY)の化合物を、好適なカップリングパートナーと反応させることによって調製することができる。

[0 2 1 4]

【化 5 9】

10



20

[0 2 1 5]

30

K. Kohler, *Synthesis* (2006), 4, 692-698, K. Anderson and S. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2005), 44, 6173-6177, Y. Wang and D. Sauer, *Org. Lett.* (2004), 6(16), 2793-2796, I. Kondolf, H. Doucet and M. Santelli, *Tetrahedron*, (2004), 60, 3813-3818, F. Bellina, A. Carpita and R. Rossi, *Synthesis* (2004), 15, 2419-2440, H. Stefani, G. Molander, C-S Yun, M. Ribagorda and B. Biolatto, *J. Org. Chem.* (2003), 68, 5534-5539, A. Suzuki, *Journal of Organometallic*

40

Chemistry (2002), 653, 83、G. Molander and C.-S. Yun, Tetrahedron (2002), 58, 1465-1470、G. Zou, Y.K. Reddy and J. Falck, Tetrahedron Lett. (2001), 42, 4213-7215、S. Darses, G. Michaud and J.-P. Genet, Eur. J. Org. Chem. (1999), 1877-1883を参照のこと)。

【0216】

【化60】

10



20

【0217】

あるいは、式中、R⁷が任意で置換されるアセチレンである、式(AV)の化合物を、好適なパラジウム触媒の存在下にて、かつ任意で、好適な銅共触媒、好適な配位子、好適な塩基、および好適な添加剤の存在下にて、菌頭カップリングをもたらすことで既知の条件下で、末端アルキン、R⁷-Hに反応させることによって、式(AY)の化合物から調製することができる(例えば、U. Sorenson and E. Pombo-Vilar, Tetrahedron (2005), 2697-2703、N. Leadbeater and B. Tominack, Tetrahedron Lett. (2003), 44, 8653-8656、K. Sonogashira, J. Organomet. Chem. (2002), 653, 46-49を参照のこと)。

【0218】

さらなる取り組みにおいて、式中、R⁷がアルキル、任意で置換されるビニル、任意で置換されるエチニル、任意で置換されるアリール、または任意で置換されるヘテロアリールである、式(AV)の化合物を、スタイル条件下で、好適なオルガノスタンナンとの反応によって、式(AY)の化合物から調製することができる(例えば、R. Bedford, C. Cazin and S. Hazlewood (2002), 22, 2608-2609、S. Ley et al., Chem. Commun. (2002), 10, 1134-1135、G. Grasa and S. Nolan, Org. Lett. (2001), 3(1), 119-122、T. Weskamp, V. Boehm, J. Organomet. Chem. (1999), 585(2), 348-352、A. Littke and G. Fu, Angew. Chem. Int. Ed. (1999), 38(16), 2411-2413、J. Stille et al., Org. Synth. (1992), 71, 97を参照のこと)。

【0219】

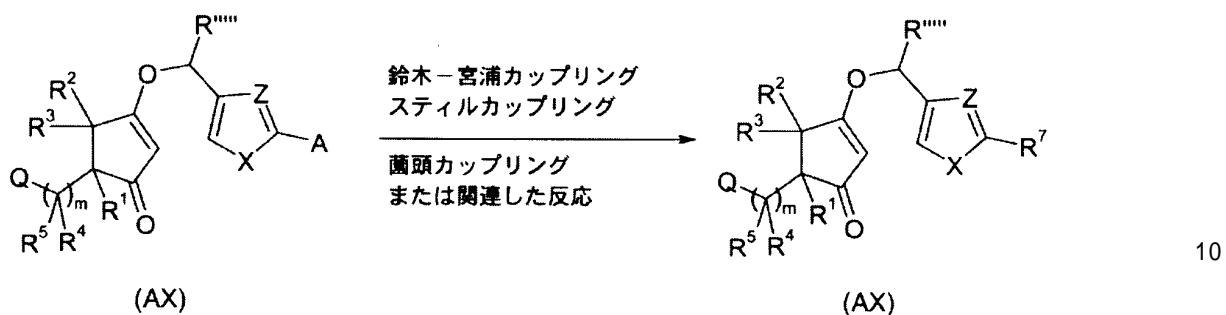
式(AX)の化合物を、適切な出発原料を用いる類似の方法で、式中、AおよびR¹、R²、R³が式(AY)の化合物において定義されるとおりである、式(AZ)の化合物から調製することができる。

【0220】

30

40

【化 6 1】

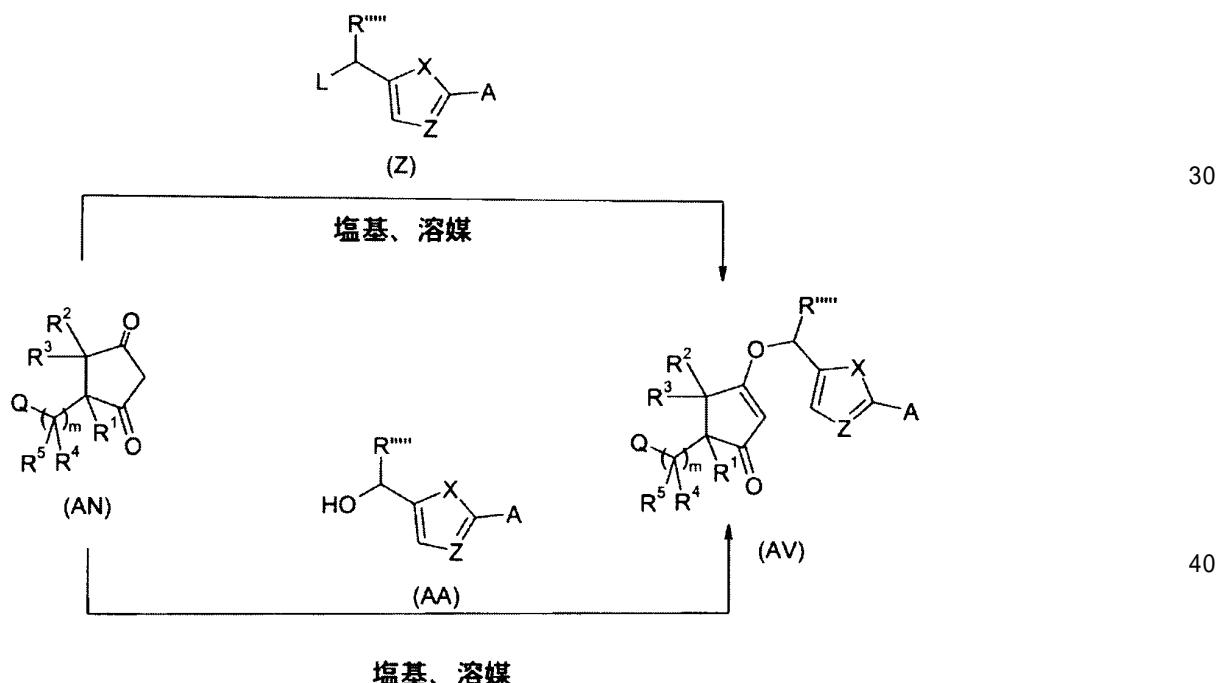


【 0 2 2 1 】

式(AY)の化合物を、式(AN)の化合物からの式(AV)の化合物の調製に関して上で説明された過程に類似した過程で、式中、Lがハロゲンまたはアルキルスルホネートもしくはアリールスルホネート等の好適な離脱基である、式(Z)の化合物との反応によって、式(AN)の化合物から調製することができる。あるいは、式(AY)の化合物を、式(AN)の化合物からの式(AV)の化合物の調製に関して上で説明された過程に類似した過程で、式(AN)の化合物を、式(AA)の化合物と反応させることによって調製することができる。

【 0 2 2 2 】

【化 6 2】



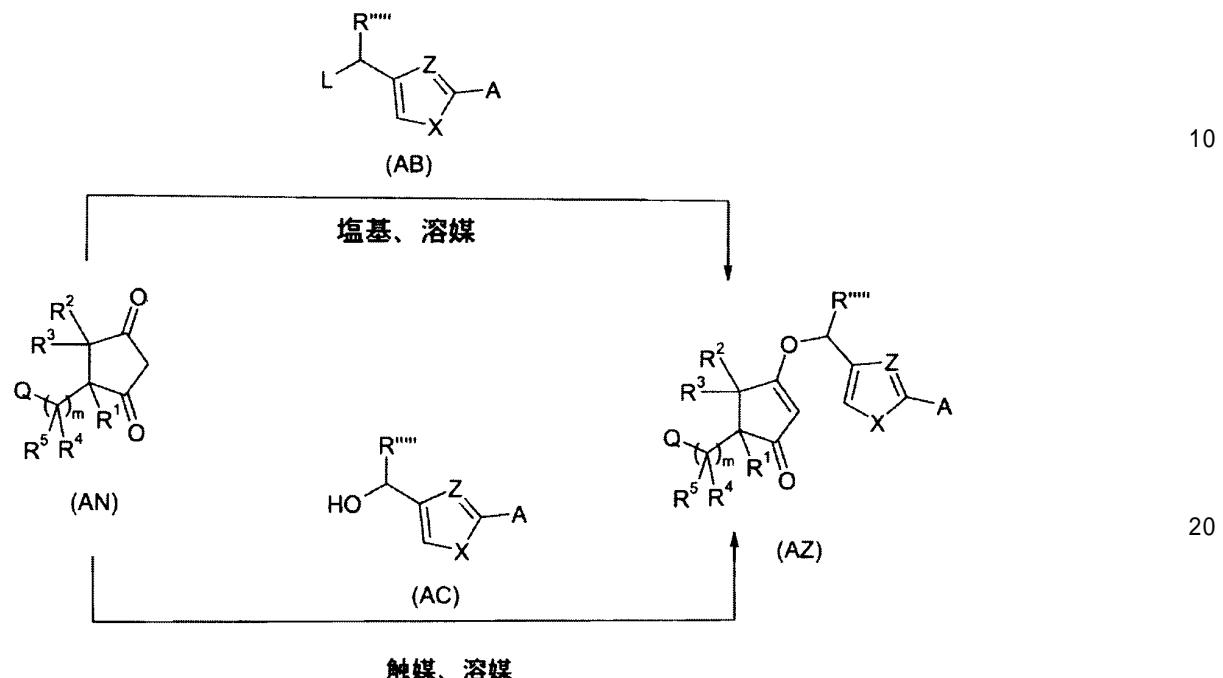
〔 0 2 2 3 〕

式 (A Z) の化合物を、式 (A N) の化合物からの式 (A V) の化合物の調製において上で説明される過程に類似した過程で、式中、Lがハロゲンまたはアルキルスルホネートもしくはアリールスルホネート等の好適な離脱基である、式 (A B) の化合物との反応によって、式 (A N) の化合物から調製することができる。あるいは、式 (A Z) の化合物を、式 (A N) の化合物からの式 (A V) の化合物の調製において上で説明される過程に

類似した過程で、式(AN)の化合物を、式(AB)の化合物と反応させることによって調製することができる。

【0224】

【化63】

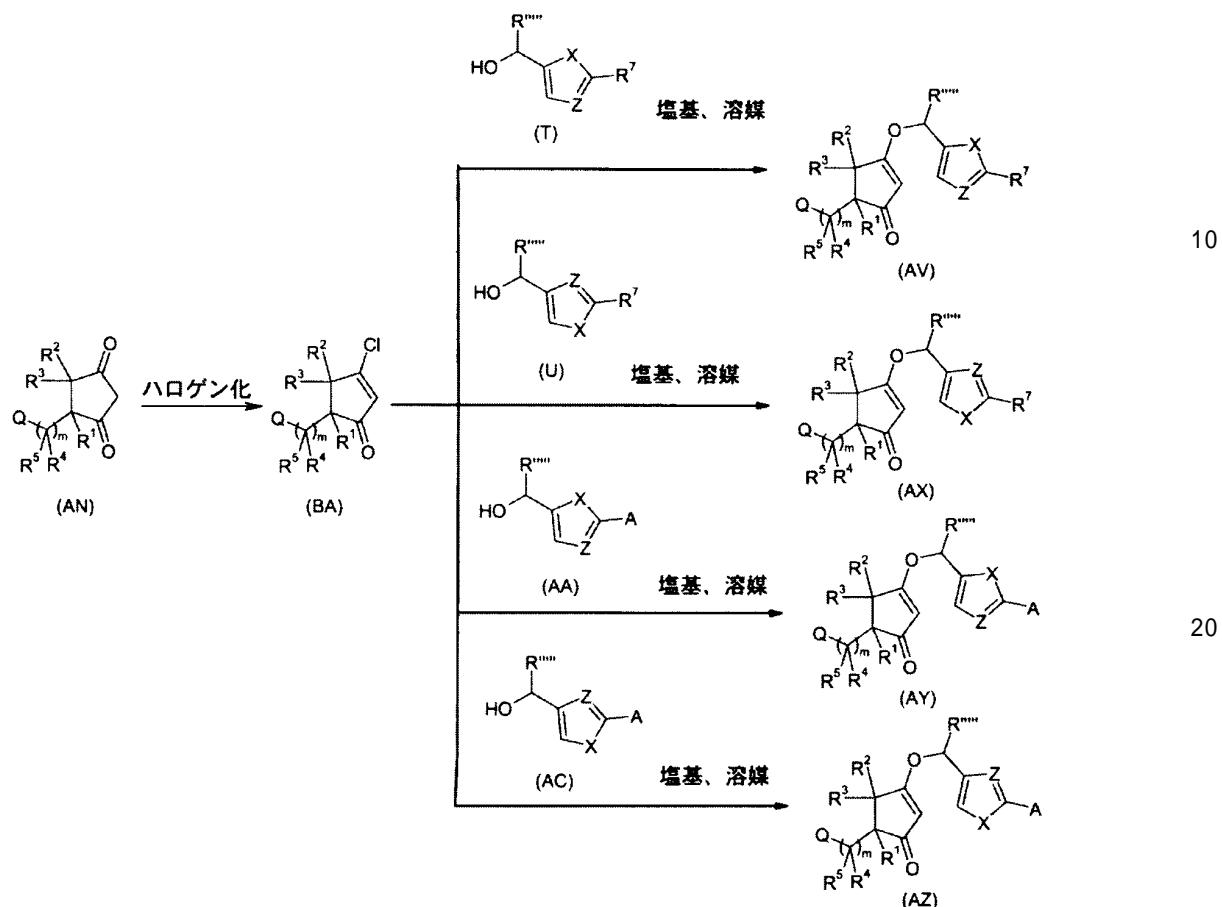


【0225】

代替の取り組みにおいて、式(AN)の化合物を、任意で、ジメチルホルムアミドの存在するトルエン、クロロホルム、ジクロロメタン等の好適な溶媒中で、オキシ塩化リン、五塩化リン、五臭化リン、オキシ臭化リン、塩化オキサリル、または臭化オキサリル等のハロゲン化剤で処理することができ、式中、H_{al}が塩素または臭素である、式(BA)の得られたビニルハロゲン化物を、任意で、水素化ナトリウム、ナトリウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ブトキシド等の好適な塩基、ならびにテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等の好適な溶媒の存在下で、式(T)、式(U)、式(AA)、または式(AC)のアルコールとの反応によって変換し、それぞれ、式(AV)、式(AX)、式(AY)、および式(AZ)の化合物を得ることができる。

【0226】

【化 6 4】



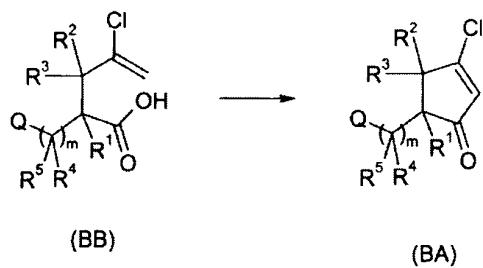
【0227】

30

式(BA)の化合物を、任意で、ジメチルホルムアミドの存在の存在するトルエン、クロロホルム、ジクロロメタン等の好適な溶媒中で、カルボン酸(BB)を、オキシ塩化リン、五塩化リン、五臭化リン、オキシ臭化リン、塩化オキサリル、または臭化オキサリル等のハロゲン化剤で処理し、反応混合物を、ルイス酸、好ましくは、AlCl₃で処理し、続いて、例えば、重炭酸ナトリウムの飽和水溶液を用いて、標準水性後処理することによって、分子内フリーデルクラフツ型環化で、式(BB)の化合物から調製することもできる(例えば、Y. Xu et al. J. Org. Chem. 2009, DOI: 10.1021/jo900696kを参照のこと)。

【0228】

【化 6 5】



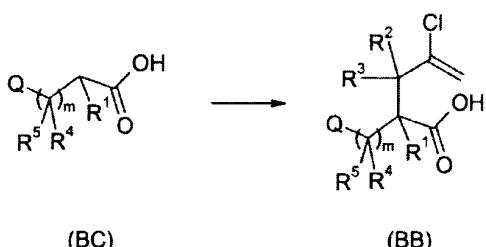
10

【 0 2 2 9 】

式(BB)の化合物を、塩基性条件下で、2-クロロ-3-ヨードプロペン誘導体との反応によって、式(BC)の化合物から調製することができる。好適な塩基には、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムジイソプロピルアミド、n-ブチルリチウムが含まれ、反応は、好ましくは、-80 ~ 30 の温度の好適な溶媒(テトラヒドロフランまたはトルエン等)中で行われる(例えば、Y. Xu et al. J. Org. Chem. 2009, DOI: 10.1021/jo900696kを参照のこと)。

[0 2 3 0]

【化 6 6】



20

[0 2 3 1]

式 (B C) の化合物は、既知であるか、あるいは既知の方法によって、既知の化合物から作製することができる

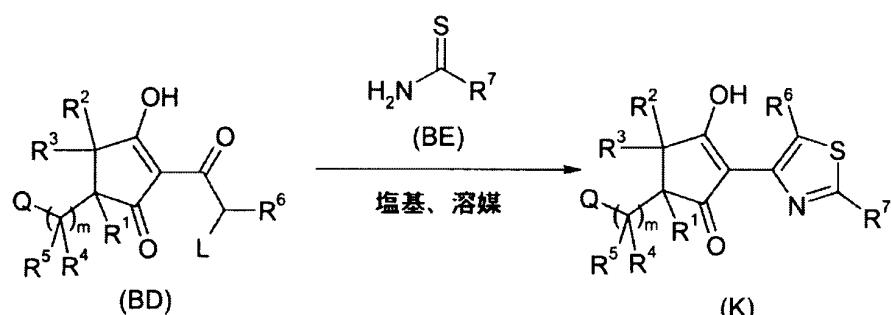
[0 2 3 2]

式中、 He t が式(He t_2)の基であり、XがSであり、かつZがNである、式(A)の化合物へのさらなる取り組みにおいて、式中、Lがハロゲンまたはアルキルスルホネートもしくはハロアルキルスルホネート等の好適な離脱基である、式(BD)の化合物を、好適な塩基(トリエチルアミンまたはピリジン等)の存在下で、かつ任意で、好適な溶媒(水、アセトン、エタノール、またはイソプロパノール等)中で、既知の手順に従って、式(BE)の化合物で処理することができる(例えば、E. Knott, J. Chem. Soc. (1945), 455、H. Brederick, R. Gompper, Chem. Ber. (1960), 93, 723、B. Friedman, M. Sparks and R. Adams, J. Am. Chem. Soc. (1937), 59, 2262を参照のこと)。

[0 2 3 3]

40

【化 6 7】



式中、GはHであり、
HetはHet₂であり、
XはSであり、
かつZはNである

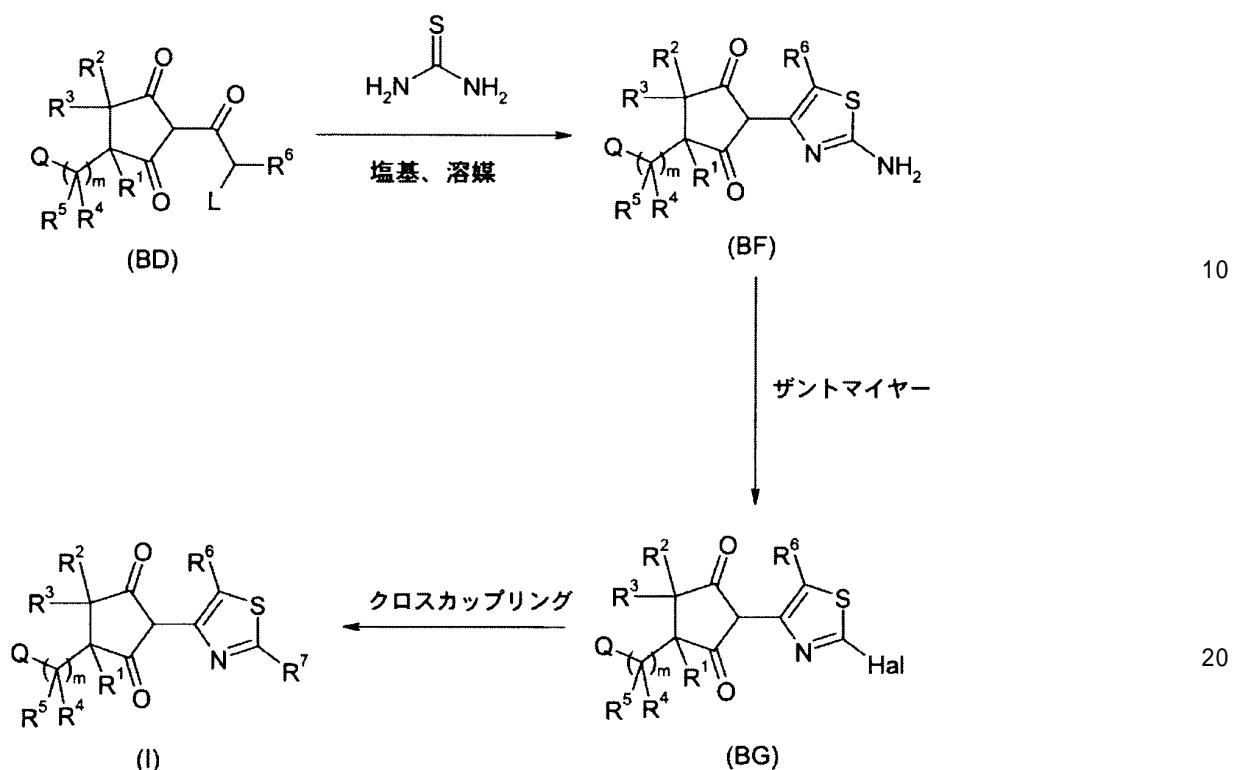
【0234】

あるいは、式(BD)の化合物を、既知の手順によって、チオ尿素で処理することができ（例えば、V. Pshenichniya, O. Gulyakovich and V. Kripach, Chemistry of Heterocyclic Compounds (1990), 10, 1409 - 1412を参照のこと）、得られた式(BF)の生成物を、ザントマイヤー条件下で、式中、Halが塩素、臭素、またはヨウ素である、式(BG)のハロゲン化物への変換によって、さらなる式(I)の化合物に変換することができ、かつ式(BG)の化合物を、先に説明された鈴木・宮浦、菌頭、スタイル、および関連する反応における既知の条件下で、クロスカップリングによって、式(I)の化合物に変換することができる。

【0235】

20

【化68】



式中、GはHであり、
Hetは、Het₂であり、
XはSであり、
かつZはNである

【0236】

式(BD)の化合物を、既知の条件下で、式(AN)の化合物から調製することができる(例えば、V. Pshenichniya, O. Gulyakevich and V. Kripach, Chemistry of Heterocyclic Compounds (1990), 10, 1409 - 1412、V. Pshenichniya, O. Gulyakevich and V. Kripach, Russian Journal of Organic Chemistry (1989), 25(9), 1882 - 1888を参照のこと)。

【0237】

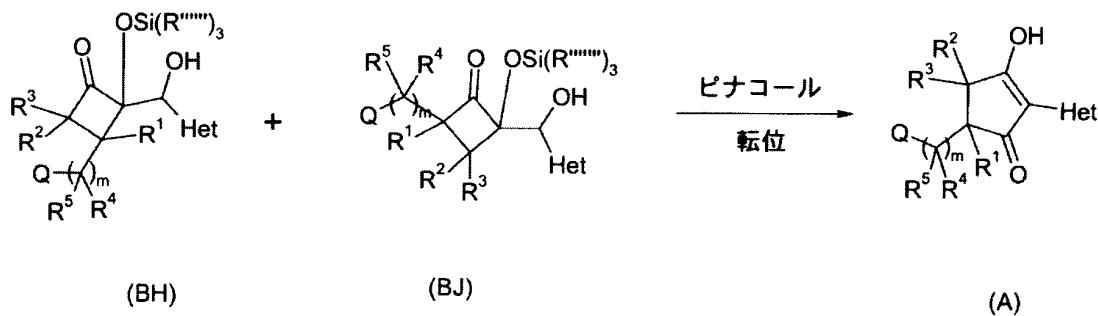
さらなる式(A)の化合物を、酸性条件下で、式(BG)の化合物、または式中、R'、'、'、'がC₁-C₄アルキル(好ましくは、メチル)である式(BJ)の化合物のピナコール転位によって調製することができる(例えば、Eberhardt, U. et al. Chem. Ber. (1983), 116(1), 119 - 35およびWheelwright, T. N. 米国特許第4283348号を参照のこと)

【0238】

30

40

【化69】



10

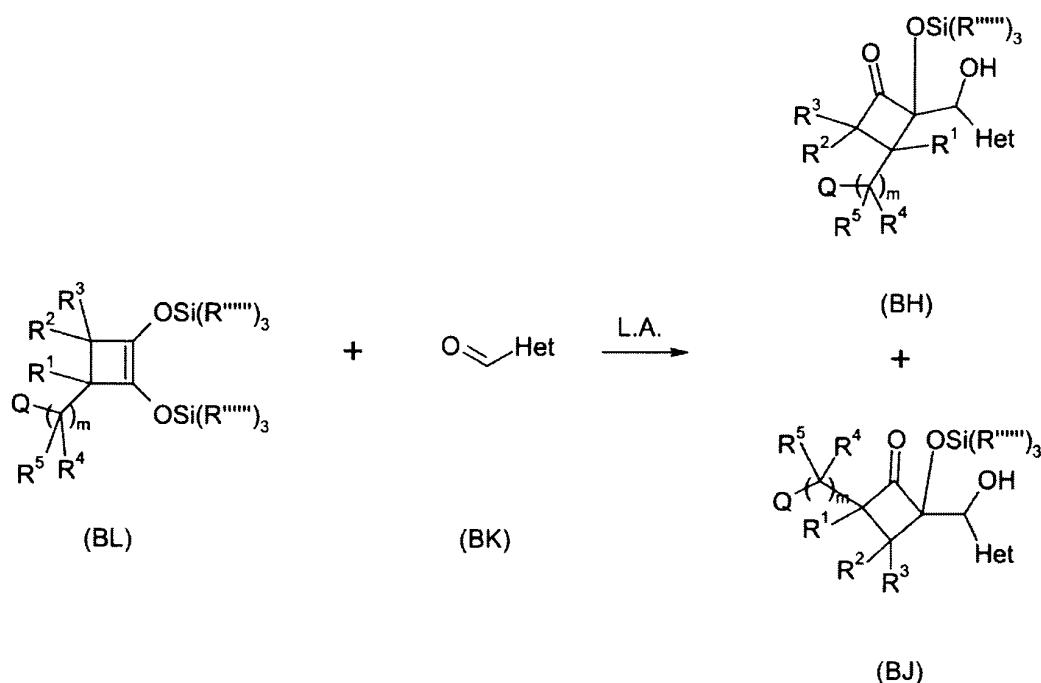
【0239】

式(BH)の化合物および式(BJ)の化合物を、酸(チタニウムテトラクロリドまたはヨウ化マグネシウム等)の存在下で、任意で、-80～30の温度の好適な溶媒(ジクロロメタン等)中で、式(BK)の化合物を、式(BL)の化合物で処理することによって調製することができる(例えば、Li, W. - D. Z. and Zhang, X. - X. Org. Lett. (2002), 4 (20), 3485-3488、Shimada, J. et al. J. Am. Chem. Soc. (1984), 106 (6), 1759-73、Eberhardt, U. et al. Chem. Ber. (1983), 116 (1), 119-35、およびWheeler, T. N. 米国特許第4283348号を参照のこと)。

20

【0240】

【化70】



30

【0241】

式(BK)の化合物は、既知であるか、あるいは既知の方法によって、既知の化合物から作製することができる。

【0242】

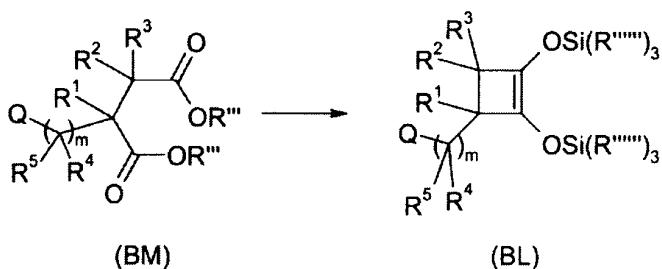
50

式(BL)の化合物を、温度20～150の温度の好適な溶媒(トルエンまたはジエチルエーテル等)中のクロロトリ-C₁-C₄アルキルシリルおよび金属(好ましくは、ナトリウム)の存在下で、式中、R'がアルキル基(好ましくは、メチル)である、式(BM)の化合物から調製することができる(例えば、Blanchard, A. N. and Burnell, D. J. Tetrahedron Lett. (2001), 42(29), 4779-4781およびSalaun, J. et al. Tetrahedron (1989), 45(10), 3151-62を参照のこと)。

【 0 2 4 3 】

【化 7 1】

10



【 0 2 4 4 】

20

式 (B M) の化合物は、式 (H) の化合物および式 (G) の化合物に類似しており、かつ式 (H) の化合物および式 (G) の化合物において説明される方法に類似した既知の方法によって調製することができる。

(0 2 4 5)

式中、R¹およびR⁴が結合を形成し、R⁵がC₁ - C₆アルキルスルホネート（好ましくは、メシラート）またはC₁ - C₆ハロアルキルスルホネート（好ましくは、トリフラーート）またはアリールスルホネート（好ましくは、トシレート）である、さらなる式（I）の化合物を、既知の手順に従って、式（BN）の化合物から調製することができる（S p e c k l i n e t a l . J . O r g . C h e m . 2 0 0 8 , 7 3 (1 9) , 7 8 4 5 - 7 8 4 8 ）。

30

【 0 2 4 6 】

【化 7 ?】

40

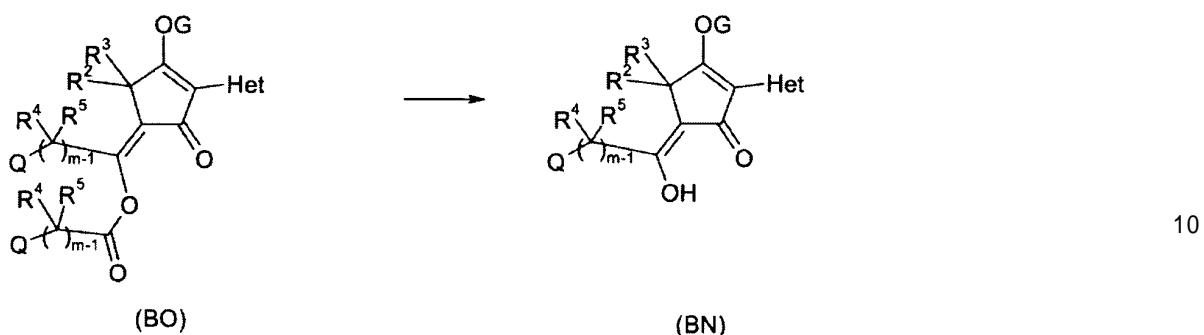
式中、 R^1 および R^4 は結合を形成する

【 0 2 4 7 】

式 (B M) の化合物を、塩基または酸性条件下で、式 (B O) の化合物から調製することができる。手順の例として、G. Quinkert et al. Helv. Chim. Acta. 1986. 69 (3). 469-537 を参照されたい。

[0 2 4 8]

【化 7 3】



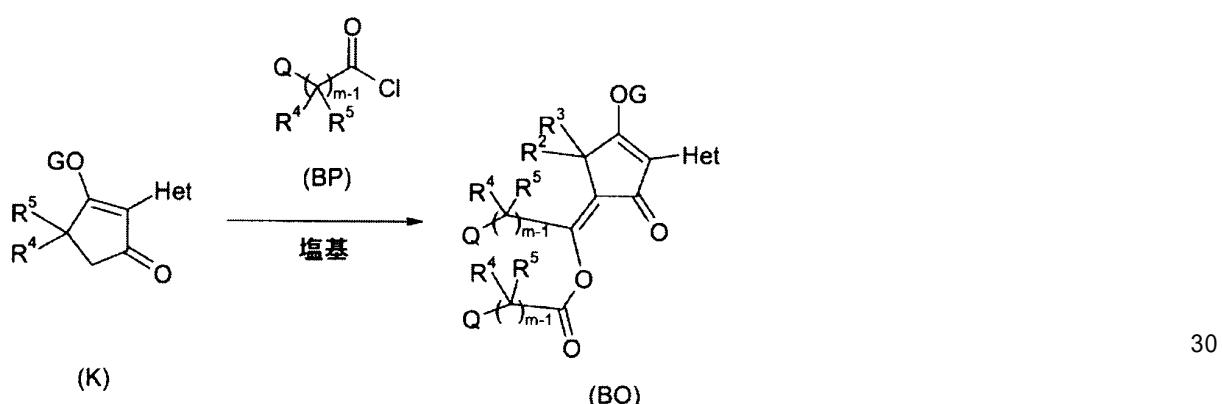
【 0 2 4 9 】

式 (B O) の化合物を、塩基の存在下で、式中、R⁵が水素である、式 (K) の化合物を、式 (B P) の酸塩化物と反応させることによって調製することができる。

【 0 2 5 0 】

【化 7 4】

20



[0 2 5 1]

式 (B P) の化合物は、既知であるか、あるいは既知の方法によって、既知の化合物から作製することができる。

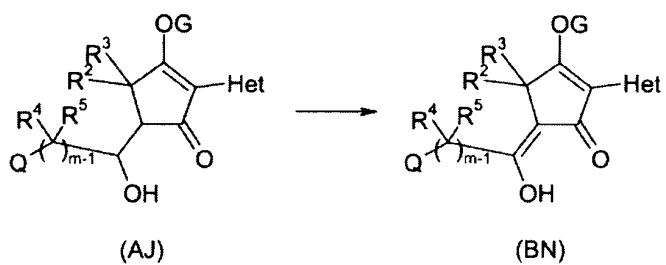
(0 2 5 2)

あるいは、式 (B N) の化合物を、既知の酸化手順を用いて、式 (A J) の化合物から調製することができる（例えば、D . B . D e s s and J . C . M a r t i n , J . O r g . C h e m . 1 9 8 3 , 4 8 (2 2) , 4 1 5 5 - 4 1 5 6 を参照のこと）。

[0 2 5 3]

40

【化 7 5】



式中、R⁵は、水素である

10

[0 2 5 4]

本発明に記載の式Iの化合物を、合成で得られるような未修飾形態の作物保護剤として使用することができるが、それらは、概して、担体、溶媒、および界面活性物質等の製剤アジュバントを用いる多種多様の方法で、作物保護組成物に製剤化される。

【 0 2 5 5 】

したがって、本発明は、本明細書に説明する除草剤として有効な量の式Iの化合物を含む、除草組成物も提供する。

20

【 0 2 5 6 】

製剤（組成物）は、様々な物理的形態例えば、散布剤、ゲル、水和剤、標的部位での手動もしくは機械的分布のための被覆もしくは含浸顆粒、水分散性顆粒、水溶性顆粒、乳化性顆粒、水分散性錠剤、発泡性圧縮錠剤、水溶性テープ、乳化性濃縮物、マイクロ乳化性濃縮物、水中油（EW）もしくは油中水（WO）乳剤、油／水／油および水／油／水生成物等の他の多相系、油流動物、水性分散液、油性分散液、サスペンション、カプセル懸濁剤、可溶性液体、水溶性濃縮物（担体として水または水混和性有機溶媒を有する）、含浸ポリマー膜の形態、あるいは例えば、Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5th Edition, 1999からの既知の形態であり得る。活性成分を、ポリマーまたは重合可能なモノマーから形成され、かつ約0.1～約50ミクロンの直径および約10～約1000のアスペクト比を有する、イクロファイバーまたはマイクロロッド内に組み込むことができる。

30

[0 2 5 7]

そのような製剤を、直接使用することができるか、あるいは使用前に希釈する。次に、それらを、好適な地上もしくは空中散布用噴霧装置、または中心枢軸灌漑システムもしくはドリップ／トリクル灌漑手段等の他の地上散布用装置を介して施用することができる。希釈した製剤を、例えば、水、液肥、微量栄養素、生物有機体、油、または溶媒で調製することができる。

40

【 0 2 5 8 】

製剤を、例えば、微粉固体、顆粒、溶液、分散液、または乳剤の形態の組成物を得るために、活性成分を製剤アジュバントと混合することによって調製することができる。活性成分を、コアおよびポリマーシェルから成る微細マイクロカプセル内に含有することもできる。マイクロカプセルは、通常、0.1～500ミクロンの直径を有する。それらは、カプセル重量の約25～95重量%の量の活性成分を含有する。活性成分は、液体技術物質の形態で、好適な溶液の形態で、固体もしくは液体分散体中の微粒子の形態で、またはモリシック固体として存在することができる。封入膜は、例えば、天然および合成ゴム、セルロース、スチレンブタジエン共重合体、もしくは他の同様の好適な膜形成物質、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリ尿素、ポリウレタン、アミノプラスチ樹脂、もしくは化学的に修飾されたデンプン、またはこれに関連

50

して当業者に既知の他のポリマーを含む。

【0259】

あるいは、微細な、いわゆる「マイクロカプセル」が形成されることが可能であり、ここで、活性成分は、基体の固体マトリックス中で、微粉粒子の形態で存在するが、その場合、マイクロカプセルは、前段落で概説されたような拡散制限膜で封入されない。

【0260】

活性成分を、多孔質担体上で吸着することができる。これは、活性成分が制御された量でそれらの周囲に放出されることを可能にし得る（例えば、徐放）。

制御放出製剤の他の形態は、活性成分が、より低い分子量のポリマー、ワックス、または好適な固体物質から成る固体マトリックス中に分散または溶解される、顆粒または粉末である。好適なポリマーは、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリビニアルコール、ポリビニルピロリドン、アルキル化ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンおよび無水マレイン酸の共重合体、ならびにそれらのエステルおよび半エステル、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の化学修飾セルロースエステルである。好適なワックスの例には、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、モンタンワックスのようなエステルワックス、カルナバワックス、カンデリラワックス、または蜜ろう等のような天然由来のワックスがある。徐放性製剤における他の好適なマトリックス物質は、デンプン、ステアリン、またはリグニンである。

【0261】

本発明に記載の組成物の調製に好適な製剤アジュバントは、概して、それ自体が既知である。

【0262】

液体担体として、水、トルエン、m - キシレン、o - キシレン、p - キシレン等の芳香族溶媒、およびそれらの混合物、クメン、Solvesso（登録商標）、Shellsol A（登録商標）、Caromax（登録商標）、Hydrosol（登録商標）等の様々な登録商標下で既知の140～320の沸点範囲を有する芳香族炭化水素混合物、パラフィンおよびパラフィン油、鉱油等のイソパラフィン担体、例えば、Exxsol（登録商標）の登録商標下で既知の50～320の沸点範囲を有する脱芳香族化炭化水素溶媒、Varsol（登録商標）の商標名下で既知の100～320の沸点範囲を有する非脱芳香族化炭化水素溶媒、Isopar（登録商標）もしくはShellsol T（登録商標）等の商標名下で既知の100～320の沸点範囲を有するイソパラフィン溶媒、シクロヘキサン、テトラヒドロナフタレン（テトラリン）、デカヒドロナフタレン、アルファ - ピネン、d - リモネン、ヘキサデカン、イソオクタン等の炭化水素、エチルアセテート、n / i - プチルアセテート、アミルアセテート、i - ポルニルアセテート、2 - エチルヘキシリアセテート等のエステル溶媒、Exxate（登録商標）の商標名下で既知の酢酸のC₆ - C₁₈アルキルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸プロピルエステル、乳酸ブチルエステル、安息香酸ベンジル、乳酸ベンジル、ジプロピレングリコールジベンゾエート、コハク酸、マレイン酸、およびフマル酸のジアルキルエステル、ならびにN - メチルピロリドン、N - エチルピロリドン、C₃ - C₁₈ - アルキルピロリドン、ガンマ - プチロラクトン、ジメチルスルホキシド、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルラクトアミド、C₄ - C₁₈脂肪酸ジメチルアミド、安息香酸ジメチルアミド、アセトニトリル、アセトン、メチルエチルケトン、メチル - イソブチルケトン、イソアミルケトン、2 - ペプタノン、シクロヘキサン、イソホロン、メチルイソブチルケトン（メチルオキシド）、アセトフェノン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、メタノール、エタノール、プロパン、n / イソ - ブタノール、n / イソ - ペンタノール、2 - エチルヘキサノール、n - オクタノール、テトラヒドロフルフルアルコール、2 - メチル - 2 , 4 - ペンタネジオール、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル。

10

20

30

40

50

、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールメチルエーテル、およびエチレングリコール等の極性溶媒、プロピレングリコールに基づく他の類似のグリコールエーテル溶媒等のアルコール溶媒および希釈剤、ならびにブチレングリコール原料、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール(PEG 400)、400～4000の分子量を有するポリプロピレングリコール、グリセロール、グリセロールアセテート、グリセロールジアセテート、グリセロールトリアセテート、1,4-ジオキサン、アビエチン酸ジエチレングリコール、クロロベンゼン、クロロトルエン、オクタン酸メチル、ミリスチン酸イソプロピル、ラウリン酸メチル、オレイン酸メチル、C₈-C₁₀脂肪酸メチルエステルの混合物、菜種油メチルおよびエチルエステル、大豆油メチルおよびエチルエステル、植物油等の脂肪酸エステル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の脂肪酸、トリエチルfosfate、C₃-C₁₈トリアルキルfosfate、アルキルアリールfosfate、ビスオクチルオクチルホスホネート等のリン酸およびホスホン酸のエステルを用いることができる。
10

【0263】

水は、概して、濃縮物の希釈のために選択される担体である。

【0264】

好適な固体担体は、例えば、タルク、二酸化チタン、パイロフィライトクレー、シリカ(煙霧または沈降シリカ、かつ任意で、官能化または処理された、例えば、シラン化された)、アタパルジャイトクレー、珪藻土、石灰石、炭酸カルシウム、ベントナイト、カルシウムモンモリロナイト、綿実外皮、小麦全粒粉、大豆粉、軽石、木粉、粉碎クルミ殻、リグニン、および例えば、EPA CFR 180.1001.(c) & (d)に記載される類似の物質である。粉状または粒状肥料も、固体担体として用いることができる。
20

【0265】

多くの界面活性物質を、固体および液体製剤の両方において、特に、使用前に担体で希釈することができる製剤において、有利に使用することができる。界面活性物質は、アニオン性、カチオン性、両性、非イオン性、または重合体であってもよく、それらは、乳化剤、湿潤剤、分散剤、または懸濁化剤として、または他の目的で使用することができる。典型的な界面活性物質には、例えば、ジエタノールアンモニウムラウリルスルファート、ナトリウムラウリルスルファート等のアルキルスルファートの塩、カルシウムもしくはナトリウムドデシルベンゼンスルホネート等のアルキルアリールスルホネートの塩、ノニルフェノールエトキシレート等のアルキルフェノールアルキレンオキシド付加生成物、トリデシルアルコールエトキシレート等のアルコールアルキレンオキシド付加生成物、ナトリウムステアレート等の石鹼、ナトリウムジブチルナフタレンスルホネート等のアルキルナフタレンスルホネートの塩、ナトリウムジ(2-エチルヘキシル)スルホサクシネート等のスルホコハク酸塩のジアルキルエステル、オレイン酸ソルビトール等のソルビトールエステル、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド等の第4級アミン、ポリエチレングリコールステアレート等の脂肪酸のポリエチレングリコールエステル、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのブロック共重合体、ならびにモノおよびジアルキルリン酸エステルの塩、かつ例えば、“McCutcheon’s Detergents and Emulsifiers Annual”, MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981に記載されるさらなる物質も含まれる。
30

【0266】

通常殺虫製剤において使用することができるさらなるアジュバントには、結晶化阻害剤、粘度修飾物質、懸濁化剤、染料、酸化防止剤、発泡剤、光吸収体、混合補助剤、消泡剤、錯化剤、中和またはpH変性物質および緩衝剤、腐食防止剤、香料、湿潤剤、吸收改善剤、微量栄養素、可塑剤、流動促進剤、潤滑剤、分散剤、増粘剤、不凍剤、殺菌剤、相溶化剤および可溶化剤、ならびに液体および固体肥料が含まれる。
40
50

【0267】

製剤は、さらなる活性物質、例えば、さらなる除草剤、除草剤薬害軽減剤、植物成長調節剤、殺菌剤、または殺虫剤を含み得る。

【0268】

したがって、本発明は、本明細書に定義される除草剤として有効な量の式Iの化合物、かつ任意で（もしくは好ましくは）、式Iの化合物のための混合パートナーとしてのさらなる除草剤、あるいは任意で（もしくは好ましくは）、薬害軽減剤、または両方を含む、除草組成物も提供する。

【0269】

本発明は、本明細書に定義される除草剤として有効な量の式Iの化合物、薬害軽減剤、かつ任意で（もしくは好ましくは）、式Iの化合物のための混合パートナーとしてのさらなる除草剤を含む、除草組成物も提供し、薬害軽減剤は、ベノキサコール、クロキントセツトメキシル、シプロスルファミド、メフェンピルジエチル、またはN-(2-メトキシベンゾイル)-4-[（メチルアミノカルボニル）アミノ]ベンゼンスルホニアミドである。10

【0270】

本発明に記載の組成物は、加えて、鉛油、植物または動物由来の油、そのような油のアルキルエステルまたはそのような油の混合物、ならびに油誘導体を含む、添加剤（一般的に、アジュバントと称される）を含み得る。本発明に記載の組成物において使用される油添加剤の量は、概して、噴霧混合物に基づいて、0.01~10%である。例えば、油添加剤を、噴霧混合物が調製された後に、所望の濃度で噴霧タンクに添加することができる。好ましい油添加剤は、鉛油または植物由来の油、例えば、菜種油、オリーブ油、またはヒマワリ油、AMIGO（登録商標）（Loveland Products Inc.）等の乳化性植物油、植物由来の油のアルキルエステル、例えば、メチル誘導体、または魚油もしくは牛脂等の動物由来の油を含む。好ましい添加剤は、例えば、活性成分として、基本的に、魚油の80重量%のアルキルエステルおよび15重量%のメチル化菜種油を含有し、かつ通例の乳化剤の5重量%およびpH修正因子も含有する。特に好ましい油添加剤は、C₈-C₂₂脂肪酸のアルキルエステル、特に、C₁₂-C₁₈脂肪酸のメチル誘導体を含み、例えば、ラウリン酸、パルミチン酸、およびオレイン酸のメチルエステルが重要である。それらのエステルは、ラウリン酸メチル（CAS-111-82-0）、パルミチン酸メチル（CAS-112-39-0）、およびオレイン酸メチル（CAS-112-62-9）として知られている。好ましい脂肪酸メチルエステル 誘導体は、AGNI QUE ME 18 RD-F（登録商標）（Cognis）である。それらおよび他の油誘導体は、Compendium of Herbicide Adjuvants, 5th Edition, Southern Illinois University, 2000からも知られている。2030

【0271】

油添加剤の適用および作用を、それらを、非イオン性、アニオン性、カチオン性、または両性アニオン界面活性剤等の界面活性物質と合わせることによって改善することができる。好適なアニオン性、カチオン性、または両性アニオン界面活性剤の例は、国際公開第97/34485号の7および8ページに列記されている。好ましい界面活性物質は、ドデシルベンジルスルホネート型のアニオン性界面活性剤、特に、そのカルシウム塩、さらには、脂肪アルコールエトキシレート型の非イオン性界面活性剤である。5~40のエトキシ化の程度を有するエトキシ化C₁₂-C₂₂脂肪アルコールが特に好ましい。市販の界面活性剤の例は、Genapol型（Clariant）である。シリコーン界面活性剤、特に、例えば、SILWET L-77（登録商標）として市販されているポリアルキルオキシド修飾ヘプタメチルトリシロキサン、およびペルフルオロ化界面活性剤も好ましい。全体の添加剤に関連した界面活性物質の濃度は、概して、1~50重量%である。界面活性剤を有する油もしくは鉛油の混合物から成る油添加剤またはその誘導体の例は、TURBOCHARGE（登録商標）、ADIGOR（登録商標）（ともに（Syngent4050

a Crop Protection AG)、ACTIPRON(登録商標)(BP Oil UK Limited)、AGRI-DEX(登録商標)(Helena Chemical Company)である。

【0272】

該界面活性物質を、単独で、すなわち、油添加剤なしで製剤に用いることができる。

【0273】

さらに、油添加剤／界面活性剤混合物への有機溶媒の添加は、作用のさらなる強化に寄与し得る。好適な溶媒は、例えば、SOLVESSO(登録商標)およびAROMATIC(登録商標)溶媒(Exxon Corporation)である。そのような溶媒の濃度は、全重量の10～80重量%である。溶媒との混合剤中に存在し得るそのような油添加剤は、例えば、米国特許第4 834 908号に記載されている。その中に開示される市販の油添加剤は、MERGE(登録商標)(BASF)という名前で知られている。本発明に記載の好ましいさらなる油添加剤は、SCORE(登録商標)およびADIGOR(登録商標)(両方ともにSyngenta Crop Protection AG)である。

【0274】

上に列記される油添加剤に加えて、本発明に記載の組成物の活性を高めるために、アルキルピロリドンの製剤(例えば、ISPからのAGRIMAX(登録商標))が、噴霧混合物に添加される可能性もある。例えば、ポリアクリルアミド、ポリビニル化合物、またはポリ-1-p-メンテン(例えば、BOND(登録商標)、COURIER(登録商標)、もしくはEMERALD(登録商標))等の合成ラテックスの製剤を用いることもできる。

【0275】

前節に記載されるようなアジュバント油を、活性化合物が、必要に応じて、活性化合物の物理的形態に、溶解、乳化、または分散される担体液体として採用することができる。

【0276】

殺虫剤(例えば、除草)製剤は、概して、式Iの化合物の0.1～99重量%、特に、0.1～95重量%、好ましくは、界面活性物質の0～25重量%を含む、好ましくは、製剤アジュバントの1～99.9重量%を含有する。商品は、好ましくは、濃縮物として製剤化される一方で、エンドユーザは、通常、希釈製剤を採用する。

【0277】

式Iの化合物の施用の比率を、広範囲内で変化することができ、土壤の性質、施用の方法(発芽前または発芽後、種子粉衣、まき溝への施用、不耕起栽培施用等)、作物植物、防除されるべき雑草または草、一般的な気候条件、および施用の方法によって支配される他の要因、施用の期間、および標的作物によって決まる。本発明に記載の式Iの化合物は、概して、1～2000g/ha、好ましくは、1～1000g/ha、最も好ましくは、1～500g/ha、さらに最も好ましくは、10～250g/ha(具体的には、10、15、16、20、30、50、60、62.5、100、125、または250g/ha)の比率で施用される。

【0278】

好ましい製剤は、特に、以下の代表的な組成物を有する。

(% = 重量パーセント) :

【0279】

【表1】

<u>乳化性濃縮物</u> :				
活性成分 :	1~95%、好ましくは、60~90%			
界面活性剤 :	1~30%、好ましくは、5~20%			
液体担体としての溶媒 :	1~80%、好ましくは、1~35%			
<u>散布剤</u> :				
活性成分 :	0.1~10%、好ましくは、0.1~5%			
固体担体 :	99.9~90%、好ましくは、99.9~99%			10
<u>懸濁液濃縮物</u> :				
活性成分 :	5~75%、好ましくは、10~50%			
水 :	94~24%、好ましくは、88~30%			
界面活性剤 :	1~40%、好ましくは、2~30%			
<u>水和剤</u> :				
活性成分 :	0.5~90%、好ましくは、1~80%			
界面活性剤 :	0.5~20%、好ましくは、1~15%			
固体担体 :	5~95%、好ましくは、15~90%			
<u>顆粒</u> :				
活性成分 :	0.1~30%、好ましくは、0.1~15%			
固体担体 :	99.5~70%、好ましくは、97~85%			20
<u>水分散性顆粒</u> :				
活性成分 :	1~90%、好ましくは、10~80%			
界面活性剤 :	0.5~80%、好ましくは、5~30%			
固体担体 :	90~10%、好ましくは、70~30%			

【0280】

以下の実施例は、本発明をさらに例示するが、本発明を制限しない。

【0281】

【表2】

F 1. 乳化性濃縮物	a)	b)	c)	d)	
活性成分	5%	10%	25%	50%	
カルシウムドデシルベンゼン- スルホネート	6%	8%	6%	8%	
ヒマシ油ポリグリコールエーテル (36モルのエチレンオキシド)	4%	-	4%	4%	
オクチルフェノールポリグリコールエーテル (7~8モルのエチレンオキシド)	-	4%	-	2%	
NMP	-	10%		20%	
芳香族炭化水素	85%	68%	65%	16%	40
混合物C ₉ -C ₁₂					

【0282】

任意の所望の濃度の乳剤を、水での希釈によって、そのような濃縮物から調製することができる。

【0283】

【表3】

F 2. 溶液	a) 5%	b) 10%	c) 50%	d) 90%	
活性成分					
1-メトキシ-3-(3-メトキシ-プロポキシ)-プロパン		40%	50%	-	
ポリエチレングリコール MW400	20%	10%	-	-	
NMP	-		50%	10%	
芳香族炭化水素	35%	30%	-	-	10
混合物C ₉ -C ₁₂					

【0284】

溶液は、希釈されない状態での適用、または水での希釈後の適用に好適である。

【0285】

【表4】

F 3. 水和剤	a) 5%	b) 25%	c) 50%	d) 80%	
活性成分					
ナトリウムリグノスルホネート	4%	-	3%	-	
ラウリル硫酸ナトリウム	2%	3%	-	4%	
ナトリウムジイソブチルナフタレン-スルホネート	-	6%	5%	6%	
オクチルフェノールポリグリコールエーテル (7~8モルのエチレンオキシド)	-	1%	2%	-	
高分散性ケイ酸	1%	3%	5%	10%	
カオリン		88%	62%	35%	

30

【0286】

活性成分をアジュバントと完全に混合し、かつ混合物を好適なミルで完全に粉碎して水和剤を得て、それを水で希釈し、任意の所望の濃度の懸濁液を得る。

【0287】

【表5】

F 4. 被覆顆粒	a) 0.1%	b) 5%	c) 15%	
活性成分				
高分散性シリカ	0.9%	2%	2%	
無機担体 (直径0.1~1mm)	99.0%		93%	83%
例えば、CaCO ₃ またはSiO ₂				

40

【0288】

活性成分を塩化メチレン中に溶解し、溶液を担体に噴霧し、その後、溶媒を真空中で蒸発させる。

【0289】

【表6】

F 5. 被覆顆粒	a)	b)	c)
活性成分	0.1%	5%	15%
ポリエチレングリコール MW200	1.0%	2%	3%
高分散性シリカ	0.9%	1%	2%
無機担体 (直径0.1~1mm) 例えば、CaCO ₃ またはSiO ₂	98.0%	92%	80%

10

【0290】

ミキサー内で細かく粉碎した活性成分を、ポリエチレングリコールで湿潤させた担体に均一に塗布した。非粉末状の被覆顆粒は、この方法で得られる。

【0291】

【表7】

F 6. 押出顆粒	a)	b)	c)	d)
活性成分	0.1%	3%	5%	15%
ナトリウムリグノスルホネート	1.5%	2%	3%	4%
カルボキシメチルセルロース	1.4%	2%	2%	2%
カオリン	97.0%	93%	90%	79%

20

【0292】

活性成分をアジュバントと混合および粉碎し、混合物を水で湿潤させる。得られた混合物を押し出し、次いで、空気流で乾燥させる。

【0293】

【表8】

30

F 7. 水分散性顆粒	a)	b)	c)	d)
活性成分	5%	10%	40%	90%
ナトリウムリグノスルホネート	20%	20%	15%	7%
ジブチルナフタレンスルホネート	5%	5%	4%	2%
アラビアゴム	2%	1%	1%	1%
珪藻土	20%	30%	5%	
硫酸ナトリウム		4%	5%	
カオリン	48%	30%	30%	

40

【0294】

活性成分をアジュバントと混合および粉碎し、混合物を水で湿潤させる。得られた混合物を押し出し、次いで、空気流で乾燥させる。

【0295】

【表9】

F 8. 散布剤	a)	b)	c)
活性成分	0.1%	1%	5%
タルカム	39.9%	49%	35%
カオリン	60.0%	50%	60%

【0296】

10

すぐに使用できる散布剤は、有効成分を担体と混合し、かつ混合物を好適なミル内で粉碎することによって得られる。

【0297】

【表10】

F 9. 懸濁液濃縮物	a)	b)	c)	d)	
活性成分	3%	10%	25%	50%	
プロピレングリコール	5%	5%	5%	5%	
ノニルフェノールポリグリコールエーテル (15モルのエチレンオキシド)	-	1%	2%	-	20
ナトリウムリグノスルホネート	3%	3%	7%	6%	
ヘテロ多糖(キサンタン)	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	
1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	
シリコーン油乳剤	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%	
水	87%	79%	62%	38%	

【0298】

細かく粉碎した活性成分をアジュバントと密接に混合して、懸濁液濃縮物を得て、そこからの任意の所望の濃度の懸濁液を、水での希釈によって調製することができる。

30

【0299】

本発明は、有用な植物の作物における草および雑草を防除する方法を提供し、除草剤として有効な量の、本明細書に定義される式Iの化合物、またはそのような化合物を含む組成物を、植物もしくはその存在場所(locus)に施用することを含む。

【0300】

本発明に記載の草および雑草を防除する組成物および/または方法を使用することができる、有用な植物の作物は、典型的には、穀物(具体的には、小麦、大麦、ライ麦、またはライ小麦、好ましくは、小麦または大麦)、米、トウモロコシ(すなわち、トウモロコシ)、菜種、甜菜、サトウキビ、大豆、綿、ヒマワリ、ピーナッツ、またはプランテーション作物である。あるいは、有用な植物の作物は、カラスムギであってもよい(例えば、一般的なカラスムギである、エンバク)。有用な植物の作物は、好ましくは、穀類(例えば、小麦、大麦、ライ麦、またはライ小麦)、米、トウモロコシ、もしくは大豆、またはより好ましくは、小麦、大麦、米、トウモロコシ、もしくは大豆、または最も好ましくは、米である。

40

【0301】

「作物」という用語は、従来の品種改良または遺伝子工学的方法の結果として、除草剤または除草剤のクラス(例えば、ALS、GS、EPSPS、PPO、およびHPPD阻害剤)に対する耐性が与えられた作物も含むものとして理解されるべきである。従来の品種改良法によって、例えば、イマザモックス等のイミダゾリノンに対する耐性が与えられた作物の例は、Clearfield(登録商標)夏菜種(キャノーラ)である。遺伝子

50

工学的方法によって除草剤に対する耐性が与えられた作物の例として、例えば、Roundup Ready（登録商標）およびLiberty Link（登録商標）の商標名で市販されている、グリホセート耐性ならびにグルホシネート耐性のトウモロコシ品種が挙げられる。

【0302】

防除される雑草は、单子葉および／もしくは双子葉雑草、例えば、ハコベ属、オランダガラシ属、コヌカグサ属、メヒシバ属（例えば、オニヒメシバ（DIGSA））、カラスムギ属（例えば、エンバク（一般的なオート麦）以外のカラスムギ種、好ましくは、野生オート麦としても知られているカラスムギ（AVEFA））、エノコログサ属（例えば、アキノエノコログサ（SETFA））、シロガラシ属、ドクムギ属（例えば、ペレニアルライグラス（LOLPE））、ナス属、ヒエ属（例えば、イヌビエ（ECHCG））、ホタルイ属、ミズアオイ属、オモダカ属、スズメノチャヒキ属、スズメノテッポウ属（例えば、ノスズメノテッポウ（ALOMY））、モロコシ属、ツノアイアシ属、カヤツリグサ属、イチビ属、キンゴジカ属、オナモミ属、ヒュ属、アカザ属、サツマイモ属、キク属、ヤエムグラ属、スミレ属、ならびに／またはクワガタソウ属であり得る。あるいは、防除される雑草は、クサヨシ属、カラスムギ属、アゼガヤ属、フウロソウ属、ベタ属、アブラナ属、コキア属、イチゴツナギ属、シナピス属、タデ属、ビロードキビ属、ナルコビエ属、センダングサ属、トウダイグサ属、および／またはキビ属であり得る。

10

【0303】

单子葉雑草（例えば、雑草の多い草）の防除が好ましく、具体的には、コヌカグサ属、カラスムギ属（例えば、エンバク（一般的なオート麦）以外のカラスムギ種、好ましくは、一般的な野生オート麦としても知られている、カラスムギ（AVEFA））、エノコログサ属（例えば、アキノエノコログサ（SETFA））、ドクムギ属（例えば、ペレニアルライグラス（LOLPE））、ヒエ属（例えば、イヌビエ（ECHCG））、スズメノチャヒキ属、スズメノテッポウ属（例えば、ノスズメノテッポウ（ALOMY））、および／またはモロコシ属である。あるいは、防除される单子葉雑草は、具体的には、クサヨシ属、カラスムギ属、キビ属、メヒシバ属、ビロードキビ属、イチゴツナギ属、ナルコビエ属、ツノアイアシ属、および／またはアゼガヤ属であり、かつ／あるいは自生（非作物）穀物および／または自生（非作物）トウモロコシであり得る。式Iの化合物によって防除される单子葉雑草は、式Iの化合物ではない、1つ以上の除草剤に対して感受性であるか、または部分的もしくは完全に耐性であるかのいずれかであってもよく、それらは、除草使用においてすでに承認されており、市販されている（かつ／あるいは、それらは、除草剤として農業すでに使用されている）。

20

30

【0304】

作物は、遺伝子工学的方法によって、害虫に対して耐性が与えられた作物、例えば、Btトウモロコシ（欧洲アワノメイガに対して耐性がある）、Bt綿（綿花ゾウムシに対して耐性がある）、およびBtジャガイモ（コロラドハムシに対して耐性がある）として理解されるべきである。Btトウモロコシの例は、NK（登録商標）（Syngenta Seeds）のBt-176トウモロコシ雑種である。Bt毒素は、バチルスチューリングンシス土壌細菌によって天然に形成されるタンパク質である。毒素およびそのような毒素を合成することができる遺伝子組換え植物の例は、欧洲特許第A-451 878号、欧洲特許第A-374 753号、国際公開第93/07278号、国際公開第95/34656号、国際公開第03/052073号、および欧洲特許第A-427 529号に記載されている。殺虫剤耐性をコードし、かつ1つ以上の毒素を発現する1つ以上の遺伝子を含有する遺伝子組換え植物の例は、Knock Out（登録商標）（トウモロコシ）、を得た。Yield Guard（登録商標）（トウモロコシ）、NuCOTIN 33 B（登録商標）（綿）、Bollgard（登録商標）（綿）、NewLeaf（登録商標）（ジャガイモ）、NatureGuard（登録商標）、およびProtexxa（登録商標）である。植物作物およびそれらの種子材料は、除草剤に対して耐性を示すと同時に、昆虫の摂食に対しても耐性を示し得る（「積層」トランスジェニック事象）。種子は

40

50

、例えば、殺虫的に活性な Cr y 3 タンパク質を発現すると同時に、グリホサート耐性を示す能力を有し得る。「作物」という用語は、従来の品種改良または遺伝子工学的によって得られる、いわゆる出力形質（例えば、改善された風味、貯蔵安定性、栄養素含有量）を含有する作物を含むとして理解されるべきである。

【0305】

耕作中の地域は、作物植物が既に成長している土地、ならびにそれらの作物植物の栽培を目的とする土地を含むとして理解されるべきである。

【0306】

本発明に記載の式 I の化合物を、さらなる除草剤と組み合わせて使用することもできる。好ましくは、これらの混合物において、式 I の化合物は、本明細書の以下の表 1 ~ 54 および / または表 A 1 に列記されるそれらの化合物のうちの 1 つである。式 I の化合物の以下 10 の混合物が重要であり得る：

【0307】

式 I の化合物 + アセトクロール、式 I の化合物 + アシフルオルフェン、式 I の化合物 + アシフルオルフェンナトリウム、式 I の化合物 + アクロニフェン、式 I の化合物 + アクロレイン、式 I の化合物 + アラクロール、式 I の化合物 + アロキシジム、式 I の化合物 + アリルアルコール、式 I の化合物 + アメトリン、式 I の化合物 + アミカルバゾン、式 I の化合物 + アミドスルフロン、式 I の化合物 + アミノピラリド、式 I の化合物 + アミトロール、式 I の化合物 + スルファミン酸アンモニウム、式 I の化合物 + アニロホス、式 I の化合物 + アスマム、式 I の化合物 + アトラトン、式 I の化合物 + アトラジン、式 I の化合物 + アジムスルフロン、式 I の化合物 + B C P C、式 I の化合物 + ベフルブタミド、式 I の化合物 + ベナゾリン、式 I の化合物 + ベンフルラリン、式 I の化合物 + ベンフレセート、式 I の化合物 + ベンスルフロン、式 I の化合物 + ベンスルフロンメチル、式 I の化合物 + ベンスリド、式 I の化合物 + ベンタゾン、式 I の化合物 + ベンズフェンジゾン、式 I の化合物 + ベンゾビシクロン、式 I の化合物 + ベンゾフェナップ、式 I の化合物 + ビフェノックス、式 I の化合物 + ビアラホス、

【0308】

式 I の化合物 + ビスピリバック、式 I の化合物 + ビスピリバックナトリウム、式 I の化合物 + ホウ砂、式 I の化合物 + プロマシル、式 I の化合物 + プロモブチド、式 I の化合物 + プロモキシニル、式 I の化合物 + ブタクロール、式 I の化合物 + ブタフェナシル、式 I の化合物 + ブタミホス、式 I の化合物 + ブトラリン、式 I の化合物 + ブトロキジジム、式 I の化合物 + 酪酸塩、式 I の化合物 + カコジル酸、式 I の化合物 + 塩素酸カルシウム、式 I の化合物 + カフェンストロール、式 I の化合物 + カルベタミド、式 I の化合物 + カルフェントラゾン、式 I の化合物 + カルフェントラゾンエチル、式 I の化合物 + C D E A、式 I の化合物 + C E P C、式 I の化合物 + クロルフルレノール、式 I の化合物 + クロルフルレノールメチル、式 I の化合物 + クロリダゾン、式 I の化合物 + クロリムロン、式 I の化合物 + クロリムロンエチル、式 I の化合物 + クロロ酢酸、式 I の化合物 + クロロトルロン、式 I の化合物 + クロルプロファム、式 I の化合物 + クロルスルフロン、式 I の化合物 + クロルタール、式 I の化合物 + クロルタールジメチル、式 I の化合物 + シニドンエチル、式 I の化合物 + シンメチリン、式 I の化合物 + シノスルフロン、式 I の化合物 + シサニリド、式 I の化合物 + クレトジム、式 I の化合物 + クロジナホップ、式 I の化合物 + クロジナホッププロパルギル、式 I の化合物 + クロマゾン、式 I の化合物 + クロメプロップ、式 I の化合物 + クロピラリド、式 I の化合物 + クロランスラム、式 I の化合物 + クロランスラムメチル、式 I の化合物 + C M A、式 I の化合物 + 4 - C P B、式 I の化合物 + C P M F、式 I の化合物 + 4 - C P P、式 I の化合物 + C P P C、式 I の化合物 + クレゾール、式 I の化合物 + クミルロン、式 I の化合物 + シアナミド、式 I の化合物 + シアナジン、式 I の化合物 + シクロエート、式 I の化合物 + シクロスルファムロン、式 I の化合物 + シクロキシジム、式 I の化合物 + シハロホップ、式 I の化合物 + シハロホップブチル、式 I の化合物 + 2 , 4 - D、式 I の化合物 + 3 , 4 - D A、式 I の化合物 + ダイムロン、式 I の化合物 + ダラポン、式 I の化合物 + ダゾメット、式 I の化合物 + 2 , 4 - D B、式 I の化合物 + 50

物 + 3 , 4 - D B、式 I の化合物 + 2 , 4 - D E B、式 I の化合物 + デスマディファム、式 I の化合物 + ジカンバ、式 I の化合物 + ジクロベニル、式 I の化合物 + オルト - ジクロロベンゼン、式 I の化合物 + パラ - ジクロロベンゼン、式 I の化合物 + ジクロルプロップ、式 I の化合物 + ジクロルプロップ - P、式 I の化合物 + ジクロホップ、式 I の化合物 + ジクロホップメチル、式 I の化合物 + ジクロスラム、

【0309】

式 I の化合物 + ジフェンゾコート、式 I の化合物 + ジフェンゾコートメチルサルフェート、式 I の化合物 + ジフルフェニカン、式 I の化合物 + ジフルフェンゾビル、式 I の化合物 + ジメフロン、式 I の化合物 + ジメピペレート、式 I の化合物 + ジメタクロル、式 I の化合物 + ジメタメトリン、式 I の化合物 + ジメテナミド、式 I の化合物 + ジメテナミド - P、式 I の化合物 + ジメチピン、式 I の化合物 + ジメチルアルシン酸、式 I の化合物 + ジニトラミン、式 I の化合物 + ジノテルブ、式 I の化合物 + ジフェナミド、式 I の化合物 + ジクワット、式 I の化合物 + 二臭化ジクワット、式 I の化合物 + ジチオビル、式 I の化合物 + ジウロン、式 I の化合物 + D N O C、式 I の化合物 + 3 , 4 - D P、式 I の化合物 + D S M A、式 I の化合物 + E B E P、式 I の化合物 + エンドタール、式 I の化合物 + E P T C、式 I の化合物 + エスプロカルブ、式 I の化合物 + エタルフルラリン、式 I の化合物 + エタメツルフロン、式 I の化合物 + エタメツルフロンメチル、式 I の化合物 + エトメサート、式 I の化合物 + エトキシフェン、式 I の化合物 + エトキシスルフロン、式 I の化合物 + エトベンザニド、式 I の化合物 + フェノキサプロップ - P、式 I の化合物 + フェノキサプロップ - P - エチル、式 I の化合物 + フェントラザミド、式 I の化合物 + 硫酸第一鉄、式 I の化合物 + フラムプロップ - M、式 I の化合物 + フラザスルフロン、式 I の化合物 + フロラスラム、式 I の化合物 + フルアジホップ、式 I の化合物 + フルアジホップブチル、式 I の化合物 + フルアジホップ - P、式 I の化合物 + フルアジホップ - P - ブチル、式 I の化合物 + フルカルバゾン、式 I の化合物 + フルカルバゾンナトリウム、式 I の化合物 + フルセトスルフロン、式 I の化合物 + フルクロラリン、式 I の化合物 + フルフェナセット、式 I の化合物 + フルフェンビル、式 I の化合物 + フルフェンビルエチル、式 I の化合物 + フルメトスラム、式 I の化合物 + フルミクロラック、式 I の化合物 + フルミクロラックペニチル、式 I の化合物 + フルミオキサジン、式 I の化合物 + フルオメツロン、式 I の化合物 + フルオログリコフェン、式 I の化合物 + フルオログリコフェンエチル、式 I の化合物 + フルプロバネート、式 I の化合物 + フルピルスルフロン、式 I の化合物 + フルピルスルフロンメチルナトリウム、式 I の化合物 + フルレノール、式 I の化合物 + フルリドン、式 I の化合物 + フルロクロリドン、式 I の化合物 + フルロキシピル、式 I の化合物 + フルルタモン、式 I の化合物 + フルチアセット、式 I の化合物 + フルチアセットメチル、式 I の化合物 + フォメサフェン、

【0310】

式 I の化合物 + ホラムスルフロン、式 I の化合物 + フォサミン、式 I の化合物 + グルホシネット、式 I の化合物 + グルホシネットアンモニウム、式 I の化合物 + グリホサート、式 I の化合物 + ハロスルフロン、式 I の化合物 + ハロスルフロンメチル、式 I の化合物 + ハロキシホップ、式 I の化合物 + ハロキシホップ - P、式 I の化合物 + H C - 2 5 2、式 I の化合物 + ヘキサジノン、式 I の化合物 + イマザメタベンズ、式 I の化合物 + イマザメタベンズメチル、式 I の化合物 + イマザモックス、式 I の化合物 + イマザピック、式 I の化合物 + イマザピル、式 I の化合物 + イマザキン、式 I の化合物 + イマゼタピル、式 I の化合物 + イマゾスルフロン、式 I の化合物 + インダノファン、式 I の化合物 + ヨードメタン、式 I の化合物 + ヨードスルフロン、式 I の化合物 + ヨードスルフロンメチルナトリウム、式 I の化合物 + イオキシニル、式 I の化合物 + イソプロツロン、式 I の化合物 + イソウロン、式 I の化合物 + イソキサベン、式 I の化合物 + イソキサクロルトール、式 I の化合物 + イソキサフルトール、式 I の化合物 + カルブチレート、式 I の化合物 + ラクトフェン、式 I の化合物 + レナシル、式 I の化合物 + リニュロン、式 I の化合物 + M A A、式 I の化合物 + M A M A、式 I の化合物 + M C P A、式 I の化合物 + M C P Aチオエチル、式 I の化合物 + M C P B、式 I の化合物 + メコプロップ、式 I の化合物 + メコプロップ - P

10

20

30

40

50

、式 I の化合物 + メフェナセット、式 I の化合物 + メフルイジド、式 I の化合物 + メソスルフロン、式 I の化合物 + メソスルフロンメチル、式 I の化合物 + メソトリオン、式 I の化合物 + メタム、式 I の化合物 + メタミホップ、式 I の化合物 + メタミトロン、式 I の化合物 + メタザクロル、式 I の化合物 + メタベンズチアズロン、式 I の化合物 + メチルアルソン酸、式 I の化合物 + メチルダイムロン、式 I の化合物 + メチルイソチオシアネート、式 I の化合物 + メトベンズロン、式 I の化合物 + メトラクロル、式 I の化合物 + S - メトラクロル、式 I の化合物 + メトラム、式 I の化合物 + メトキスロン、式 I の化合物 + メトリブジン、式 I の化合物 + メトスルフロン、式 I の化合物 + メトスルフロンメチル、式 I の化合物 + MK - 616、式 I の化合物 + モリネート、式 I の化合物 + モノリニュロン、式 I の化合物 + M S M A、式 I の化合物 + ナプロアニリド、式 I の化合物 + ナプロバミド、式 I の化合物 + ナプタラム、式 I の化合物 + ネブロン、式 I の化合物 + ニコスルフロン、式 I の化合物 + ノナン酸、式 I の化合物 + ノルフルラゾン、式 I の化合物 + オレイン酸(脂肪酸)、式 I の化合物 + オルベンカーブ、

【0311】

式 I の化合物 + オルトスルファムロン、式 I の化合物 + オリザリン、式 I の化合物 + オキサジアルギル、式 I の化合物 + オキサジアゾン、式 I の化合物 + オキサスルフロン、式 I の化合物 + オキサジクロメホン、式 I の化合物 + オキシフルオルフェン、式 I の化合物 + パラコート、式 I の化合物 + パラコートジクロリド、式 I の化合物 + ペブレート、式 I の化合物 + ペンディメタリン、式 I の化合物 + ペノキスラム、式 I の化合物 + ペンタクロロフェノール、式 I の化合物 + ペンタノクロル、式 I の化合物 + ペントキサゾン、式 I の化合物 + ペントキサミド、式 I の化合物 + 石油、式 I の化合物 + フエンメディファム、式 I の化合物 + フエンメディファムエチル、式 I の化合物 + ピクロラム、式 I の化合物 + ピコリナフェン、式 I の化合物 + ピノキサデン、式 I の化合物 + ピペロホス、式 I の化合物 + 亜ヒ酸カリウム、式 I の化合物 + アジ化カリウム、式 I の化合物 + プレチラクロル、式 I の化合物 + プリミスルフロン、式 I の化合物 + プリミスルフロンメチル、式 I の化合物 + プロジアミン、式 I の化合物 + プロフルアゾール、式 I の化合物 + プロホキシジム、式 I の化合物 + プロメトン、式 I の化合物 + プロメトリン、式 I の化合物 + プロパクロル、式 I の化合物 + プロパニル、式 I の化合物 + プロパキザホップ、式 I の化合物 + プロパジン、式 I の化合物 + プロファム、式 I の化合物 + プロビソクロル、式 I の化合物 + プロポキシカルバゾン、式 I の化合物 + プロポキシカルバゾンナトリウム、式 I の化合物 + プロピザミド、式 I の化合物 + プロスルホカルブ、式 I の化合物 + プロスルフロン、式 I の化合物 + ピラクロニル、式 I の化合物 + ピラフルフェン、式 I の化合物 + ピラフルフェンエチル、式 I の化合物 + ピラゾリネット、式 I の化合物 + ピラゾスルフロン、式 I の化合物 + ピラゾスルフロンエチル、式 I の化合物 + ピラゾキシフェン、式 I の化合物 + ピリベンゾキシム、式 I の化合物 + ピリブチカルブ、式 I の化合物 + ピリダホル、式 I の化合物 + ピリデート、式 I の化合物 + ピリフタリド、式 I の化合物 + ピリミノバク、式 I の化合物 + ピリミノバクメチル、式 I の化合物 + ピリミスルファン、式 I の化合物 + ピリチオバク、式 I の化合物 + ピリチオバクナトリウム、式 I の化合物 + キンクロラク、式 I の化合物 + キンメラク、式 I の化合物 + キノクラミン、式 I の化合物 + キザロホップ、式 I の化合物 + キザロホップ - P、式 I の化合物 + リムスルフロン、式 I の化合物 + セトキシジム、式 I の化合物 + シデュロン、式 I の化合物 + シマジン、式 I の化合物 + シメトリン、

【0312】

式 I の化合物 + S M A、式 I の化合物 + 亜ヒ酸ナトリウム、式 I の化合物 + アジ化ナトリウム、式 I の化合物 + 塩素酸ナトリウム、式 I の化合物 + スルコトリオン、式 I の化合物 + スルフェントラゾン、式 I の化合物 + スルホメツロン、式 I の化合物 + スルホメツロソメチル、式 I の化合物 + スルホサート、式 I の化合物 + スルホスルフロン、式 I の化合物 + 硫酸、式 I の化合物 + タール油、式 I の化合物 + 2 , 3 , 6 - T B A、式 I の化合物 + T C A、式 I の化合物 + T C A ナトリウム、式 I の化合物 + テブチウロン、式 I の化合物 + テプラロキシジム、式 I の化合物 + ターバシル、式 I の化合物 + テルブメトン、式 I の化合物 + テルブチラジン、式 I の化合物 + テルブトリン、式 I の化合物 + テニルクロル

10

20

30

40

50

、式 I の化合物 + チアゾピル、式 I の化合物 + チフェンスルフロン、式 I の化合物 + チフェンスルフロンメチル、式 I の化合物 + チオベンカルブ、式 I の化合物 + チオカルバジル、式 I の化合物 + トプラメゾン、式 I の化合物 + トラルコキシジム、式 I の化合物 + トリアレート、式 I の化合物 + トリアスルフロン、式 I の化合物 + トリアジフラム、式 I の化合物 + トリベヌロン、式 I の化合物 + トリベヌロンメチル、式 I の化合物 + トリカンバ、式 I の化合物 + トリクロピル、式 I の化合物 + トリエタジン、式 I の化合物 + トリフロキシスルフロン、式 I の化合物 + トリフロキシスルフロンナトリウム、式 I の化合物 + トリフルラリン、式 I の化合物 + トリフルスルフロン、式 I の化合物 + トリフルスルフロンメチル、式 I の化合物 + トリヒドロキシトリアジン、式 I の化合物 + トリトスルフロン、式 I の化合物 + [3 - [2 - クロロ - 4 - フルオロ - 5 - (1 - メチル - 6 - トリフルオロメチル - 2 , 4 - ジオキソ - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロピリミジン - 3 - イル) フェノキシ] - 2 - ピリジルオキシ] 酢酸エチルエステル (C A S R N 3 5 3 2 9 2 - 3 1 - 6) 、式 I の化合物 + 4 - [(4 , 5 - ジヒドロ - 3 - メトキシ - 4 - メチル - 5 - オキソ) - 1 H - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 1 - イルカルボニルスルファモイル] - 5 - メチルチオフェン - 3 - カルボン酸 (B A Y 6 3 6) 、式 I の化合物 + B A Y 7 4 7 (C A S R N 3 3 5 1 0 4 - 8 4 - 2) 、式 I の化合物 + トプラメゾン (C A S R N 2 1 0 6 3 1 - 6 8 - 8) 、式 I の化合物 + 4 - ヒドロキシ - 3 - [[2 - [(2 - メトキシエトキシ) メチル] - 6 - (トリフルオロメチル) - 3 - ピリジニル] カルボニル] - ビシクロ [3 . 2 . 1] オクト - 3 - エン - 2 - オン (C A S R N 3 5 2 0 1 0 - 6 8 - 5) 、および式 I の化合物 + 4 - ヒドロキシ - 3 - [[2 - (3 - メトキシプロピル) - 6 - (ジフルオロメチル) - 3 - ピリジニル] カルボニル] - ビシクロ [3 . 2 . 1] オクト - 3 - エン - 2 - オン。

【 0 3 1 3 】

式 I の化合物の以下の代替の混合物が重要であり得る（好ましくは、これらの混合物において、式 I の化合物は、本明細書の以下の表 1 ~ 5 4 および / または表 A 1 に列記されるそれらの化合物のうちの 1 つである）：

式 I の化合物 + 国際公開第 2 0 1 0 / 0 5 9 6 7 6 号に開示される除草化合物のうちの 1 つ（ D o w を、例えば、穀類作物とともに使用するために、例えば、クロキントセットメキシルを加えることができる）、

式 I の化合物 + 国際公開第 2 0 1 0 / 0 5 9 6 8 0 号に開示される除草化合物のうちの 1 つ（ D o w を、例えば、穀類作物とともに使用するために、例えば、クロキントセットメキシル以外の薬害軽減剤を加えることができる）、および

式 I の化合物 + 国際公開第 2 0 1 0 / 0 5 9 6 7 1 号に開示される除草化合物のうちの 1 つ（ D o w を、例えば、米作物とともに使用するために、例えば、薬害軽減剤を加えることができる）。

【 0 3 1 4 】

式 I の化合物の混合パートナーは、例えば、 T h e P e s t i c i d e M a n u a l , 1 2 t h E d i t i o n (B C P C) 2 0 0 0 で言及される、エステルまたは塩の形態で存在し得る。

【 0 3 1 5 】

本発明に記載の式 I の化合物を、薬害軽減剤と組み合わせて使用することもできる。好ましくは、これらの混合物において、式 I の化合物は、以下の表 1 ~ 5 4 に列記されるそれらの化合物のうちの 1 つである。薬害軽減剤を有する以下の混合物が特に考慮される。

【 0 3 1 6 】

式 I の化合物 + クロキントセットメキシル、式 I の化合物 + クロキントセット酸およびその塩、式 I の化合物 + フエンクロラゾールエチル、式 I の化合物 + フエンクロラゾール酸およびその塩、式 I の化合物 + メフェンピルジエチル、式 I の化合物 + メフェンピルニ酸、式 I の化合物 + イソキサジフェンエチル、式 I の化合物 + イソキサジフェン酸、式 I の化合物 + フリラゾール、式 I の化合物 + フリラゾール R 異性体、式 (I) の化合物 + N - (2 - メトキシベンゾイル) - 4 - [(メチルアミノカルボニル) アミノ] ベンゼンス

10

20

30

40

50

ルホンアミド、式Iの化合物+ベノキサコール、式Iの化合物+ジクロルミド、式Iの化合物+AD-67、式Iの化合物+オキサベトリニル、式Iの化合物+シオメトトリニル、式Iの化合物+シオメトトリニルZ異性体、式Iの化合物+フェンクロリム、式Iの化合物+シプロスルファミドアミド、式Iの化合物+ナフタル酸無水物、式Iの化合物+フルラゾール、式Iの化合物+CL304, 415、式Iの化合物+ジシクロノン、式Iの化合物+フルキソフェニム、式Iの化合物+DKA-24、式Iの化合物+R-29148、および式Iの化合物+PPG-1292。安全性の効果を、式Iの化合物+ダイムロン、式Iの化合物+MCPA、式Iの化合物+メコプロップ、および式Iの化合物+メコプロップ-Pの混合物において観察することもできる。

【0317】

10

上述の薬害軽減剤および除草剤は、例えば、Pesticide Manual, Twelfth Edition, British Crop Protection Council, 2000に記載されている。R-29148は、例えば、P.B. Goldsborough et al., Plant Physiology, (2002), Vol. 130 pp. 1497-1505 およびその中の参考文献によって説明されており、PPG-1292は、国際公開第09211761号から知られており、かつN-(2-メトキシベンゾイル)-4-[（メチルアミノカルボニル）アミノ]ベンゼンスルホンアミドは、欧州特許第365484号から知られている。

【0318】

20

ベノキサコール、クロキントセットメキシル、シプロスルファミド、メフェンピルジエチル、およびN-(2-メトキシベンゾイル)-4-[（メチルアミノカルボニル）アミノ]ベンゼンスルホンアミドが、特に好ましい薬害軽減剤である。クロキントセットメキシルが、特に貴重であり、かつ最も好ましい薬害軽減剤である。

【0319】

したがって、本発明は、本明細書に定義される除草剤として有効な量の式Iの化合物を含み、任意で（もしくは好ましくは）、式Iの化合物の混合パートナーとしてのさらなる除草剤を含み、または任意で（もしくは好ましくは）、薬害軽減剤を含み、またはそれらの両方を含む、除草組成物も提供する。

【0320】

30

本発明は、本明細書に定義される除草剤として有効な量の式Iの化合物および薬害軽減剤を含み、ならびに任意で（または好ましくは）、式Iの化合物の混合パートナーとしてのさらなる除草剤を含む、除草組成物も提供し、ここで薬害軽減剤は、ベノキサコール、クロキントセットメキシル、シプロスルファミド、メフェンピルジエチル、またはN-(2-メトキシベンゾイル)-4-[（メチルアミノカルボニル）アミノ]ベンゼンスルホンアミドである。

【0321】

除草剤（例えば、式Iの化合物）に対する薬害軽減剤の施用の比率は、施用の様式によって大きく左右される。地上処理の場合、

a) 概して、0.001~5.0kgの薬害軽減剤/ha、好ましくは、0.001~0.5kgの薬害軽減剤/ha、より好ましくは、2~100gの薬害軽減剤/ha（具体的には、2.5、5、7.5、10、20、または50gの薬害軽減剤/ha）であり、かつ

40

b) 概して、0.001~2kgの除草剤/haであるが、好ましくは、0.005~1kgの除草剤/ha、より好ましくは、5~500gの除草剤/ha、および最も好ましくは、10~250gの除草剤/ha（具体的には、10、15、16、20、30、50、60、62.5、100、125、または250gの除草剤/ha）

が施用される。

【0322】

薬害軽減剤および除草剤（例えば、式Iの化合物）を、例えば、（例えば、混合製剤中に合わせる時）具体的には、薬害軽減剤がクロキントセットメキシルである場合、g/h

50

aでの除草剤および薬害軽減剤の施用の比率に基づいて測定された、8：1、4：1、または2：1等の16：1～1：1の薬害軽減剤比率を用いることができる。

【0323】

本発明に記載の除草組成物は、例えば、発芽前施用、発芽後施用、および種子粉衣等の、農業において慣習的な全ての施用方法に好適である。使用目的に応じて、薬害軽減剤を、作物植物の種子材料を前処理する（種子または苗を粉衣する）ために使用することができるか、あるいは播種前または播種後に土壤に導入し、その後、任意で共除草剤との組み合わせで、（安全化されていない）式（I）の化合物を施用することができる。しかしながら、それを、植物の発芽前もしくは発芽後に、単独で、または除草剤とともに施用することもできる。したがって、薬害軽減剤での植物または種子材料の処理を、原則として、除草剤の施用時間とは無関係に行うことができる。除草剤および薬害軽減剤（例えば、タンク混合物の形態）の同時施用による植物の処理が、概して好ましい。除草剤に対する薬害軽減剤の施用の比率は、施用の様式によって大きく左右される。地上処理の場合、概して、0.001～5.0 kgの薬害軽減剤/h a、好ましくは、0.001～0.5 kgの薬害軽減剤/h aが施用される。種子粉衣の場合、概して、種子の0.001～10 gの薬害軽減剤/kg、好ましくは、種子の0.05～2 gの薬害軽減剤/kgが施用される。播種の直前に浸種して、薬害軽減剤が液体形態で施用される場合に、1～10000 ppm、好ましくは、100～1000 ppmの濃度の活性成分を含有する薬害軽減剤溶液を用いることが有益である。10

【0324】

式Iの化合物の混合パートナーを、上記の薬害軽減剤のうちの1つとともに施用することが好ましい。

【0325】

以下の実施例は、本発明をさらに例示するが、本発明を制限しない。

【実施例】

【0326】

調製実施例：

当業者は、以下に記載されるある特定の化合物が、-ケトエノールであり、それ自体が、例えば、J. March, Advanced Organic Chemistry, third edition, John Wiley and Sonsによって説明されるように、単一の互変異性体として、またはケト-エノールおよびジケトン互変異性体の混合物として存在し得ることを理解する。以下および表A1に示される化合物は、任意の単一のエノール互変異性体として描写されるが、本記述は、ジケトン形態、および互変異性によって生じる場合もある任意の可能性のあるエノールの両方を包含することが推測されるべきである。1個以上の互変異性体がプロトンNMR中に観察される場合、示されるデータは、互変異性体の混合物に関する。さらに、以下に示される化合物のいくつかは、簡易化のために単一の鏡像異性体として描写されるが、単一の鏡像異性体と特定されない限り、これらの構造は、鏡像異性体の混合物を表すとして解釈されるべきである。加えて、化合物のいくつかは、ジアステレオ異性体として存在する場合もあり、これらは、ジアステレオ異性体の混合物または任意の可能性のある単一のジアステレオ異性体として存在し得ることが推測されるべきである。30

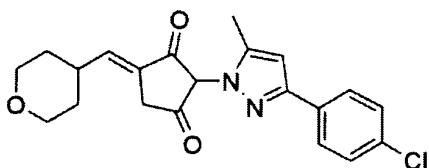
【0327】

実施例1：

2-[3-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピラゾール-1-イル]-4-[1-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メス-(E)-イリデン]-シクロペンタン-1,3-ジオンの調製

【0328】

【化76】



【0329】

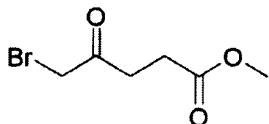
10

ステップ1：

5 - ブロモ - 4 - オキソ - ペンタン酸メチルエステルの調製

【0330】

【化77】



20

【0331】

30 mL のトリメチルシリルジアゾメタン（ジエチルエーテル中の 2 M 溶液）を、アセトニトリル（75 mL）中の 3 - カルボメトキシプロピオニルクロリド（3.75 g、30.5 mmol）の溶液に、室温で 10 分間にわたって滴加した。次に、混合物を 1 時間攪拌した。反応物を 0 まで冷却し、酢酸中の 10 g の 33% HBr を、20 分間にわたって緩徐に添加し、次に、反応物を室温まで温め、16 時間攪拌した。溶媒を、加熱することなく真空中で除去し、残渣を、酢酸エチル（100 mL）中に溶解し、50 mL の飽和重炭酸ナトリウム溶液、次いで、50 mL のブラインで洗浄した。有機物を相分離器に通過させ、任意の水を除去し、溶媒を真空中で除去した。得られた粗物質を、減圧下（約 3 mbar、150 ）で、kuglerhor 蒸留によって精製し、5 - ブロモ - 4 - オキソ - ペンタン酸メチルエステル（7 g）を得た。

30

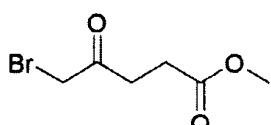
【0332】

ステップ2：

5 - [3 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - ピラゾール - 1 - イル] - 4 - オキソ - ペンタン酸メチルエステルの調製

【0333】

【化78】



40

【0334】

3 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - 1H - ピラゾール（1.84 g、9.6 mmol）を、ジメチルホルムアミド（20 mL）中に溶解し、その後、水素化ナトリウム（油中 60 % 分散、384 mg、9.6 mmol）を添加した。反応物を、室温で 15 分間攪拌し、その後、5 - ブロモ - 4 - オキソ - ペンタン酸メチルエステル（2 g、9.6 mmol）を加え、15 分間攪拌した。反応物を、酢酸エチル（100 mL）中に溶解し、50 mL のブラインで洗浄した。有機物を相分離器に通過させ、任意の水を除去し、溶媒を真空中で除去した。得られた粗物質を、減圧下（約 3 mbar、150 ）で、kuglerhor 蒸留によって精製し、5 - ブロモ - 4 - オキソ - ペンタン酸メチルエステル（2 g）を得た。

50

6 mmol)を添加した。反応物を、水(200mL)の添加前に、室温でさらに30分間攪拌した。次に、溶液を、酢酸エチル(2×150mL)で抽出した。有機物を、硫酸マグネシウムで乾燥させ、真空中で濃縮した。次に、粗生成物を、カラムクロマトグラフィー(120gカラム、50分間にわたる90%DCM/EtOAcに対するDCM)で精製し、5-[3-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピラゾール-1-イル]-4-オキソ-ペンタン酸メチルエステル(1.84g)を得た。

【0335】

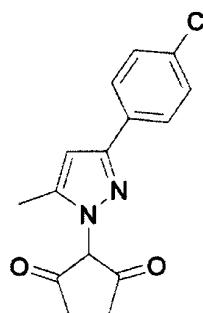
ステップ3:

2-[3-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピラゾール-1-イル]-シクロペ
ンタン-1,3-ジオンの調製

10

【0336】

【化79】



20

【0337】

5-[3-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピラゾール-1-イル]-4-オキソ-ペンタン酸メチルエステル(1.7g、5.5mmol)を、ジメチルホルムアミド(16mL)中に溶解し、無水炭酸カリウム(3g、22mmol)を添加した。次に、混合物を、電子レンジ内で、200まで10分間加熱した(「標準」吸収を用いて)。反応物を真空中で還元し、2M塩酸(50mL)とジクロロメタン(100mL)との間に分配した。層を分離し、水層を、塩化ナトリウムで飽和させ、ジクロロメタン(100mL)で抽出した。有機物を合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を真空中で除去した。次に、反応物を、(DCM:EtOAc:AcOH(9:1:0.01%)~(3:7:0.01%)を用いて)カラムクロマトグラフィーで精製し、2-[3-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピラゾール-1-イル]-シクロ pentan-1,3-ジオン(0.8g)を得た。

30

【0338】

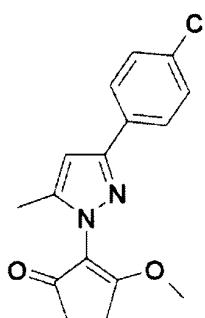
ステップ4:

2-[3-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピラゾール-1-イル]-3-メト
キシ-シクロペント-2-エノンの調製

【0339】

40

【化 8 0】



10

【0340】

純硫酸ジメチル (0.12 mL、1.3 mmol) を、室温で、アセトン (10 mL) 中の 2 - [3 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - ピラゾール - 1 - イル] - シクロペンタン - 1 , 3 - ジオン (374 mg、1.3 mmol) および炭酸カリウム (180 mg、1.3 mmol) の勢いよく攪拌した懸濁液に添加した。次に、混合物を、攪拌し続けながら、60 まで 3 時間加熱し、次いで、冷却し、溶媒を真空内で除去した。残渣を、酢酸エチル (30 mL) と 1 M 水酸化ナトリウム溶液 (20 mL) の間に分配し、層を分離し、水相を、酢酸エチル (2 × 20 mL) でさらに抽出した。合わせた有機物を、ブライン (20 mL) で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮した。粗生成物を、次に、フラッシュクロマトグラフィー (DCM 中の 20 % ~ 100 % EtOAc を用いて) で精製し、2 - [3 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - ピラゾール - 1 - イル] - 3 - メトキシ - シクロペント - 2 - エノン (253.2 mg) を得た。

20

【0341】

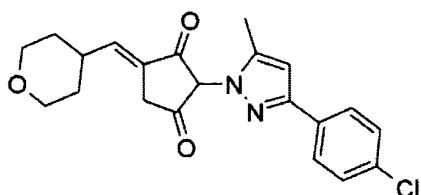
ステップ 5 :

2 - [3 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - ピラゾール - 1 - イル] - 4 - [1 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イル) - メス - (E) - イリデン] - シクロペンタン - 1 , 3 - ジオンの調製

【0342】

30

【化 8 1】



【0343】

40

リチウムジイソプロピルアミド (テトラヒドロフラン / ヘプタン / エチルベンゼン中の 1.8 M、0.25 mL、0.45 mmol) の溶液を、-78 、窒素下で、無水テトラヒドロフラン (1 mL) 中の 2 - [3 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - ピラゾール - 1 - イル] - 3 - メトキシ - シクロペント - 2 - エノン (124 mg、0.41 mmol) の溶液に滴加し、この温度で 30 分間攪拌した。テトラヒドロピラニル - 4 - カルバルデヒド (51.5 mg、0.45 mmol) を滴加し、反応物を、-78 でさらに 30 分間攪拌した。反応物を、室温になるまで 30 分間にわたって温め、1 M 塩酸 (5 mL) の添加で反応停止させ、ジクロロメタン (3 × 10 mL) で抽出し、223.5 mg の粗物質を得た。粗物質を、アセトン (2 mL) 中に溶解し、2 M 塩酸 (2 mL) を添加した。この溶液を、(「標準」吸収を用いて) 電子レンジ内で、120 で 1 時間加

50

熱した。この溶液を、ジクロロメタン(2×10mL)で抽出し、有機物を、硫酸マグネシウムで乾燥させ、真空中で還元した。粗物質を、逆相分取HPLC(アセトニトリル/水で溶出)で精製し、2-[3-(4-クロロフェニル)-5-メチルピラゾール-1-イル]-4-[1-(テトラヒドロピラン-4-イル)-メス-(E)-イリデン]-シクロペンタン-1,3-ジオン(32.2mg)を得た。

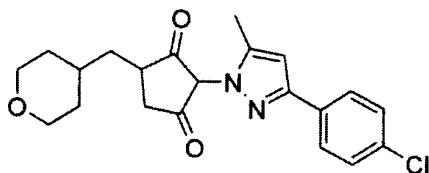
【0344】

2-[3-(4-クロロフェニル)-5-メチルピラゾール-1-イル]-4-(テトラヒドロピラン-4-イルメチル)-シクロペンタン-1,3-ジオンの調製

【0345】

【化82】

10



【0346】

メタノール(0.1mL)中の2-[3-(4-クロロフェニル)-5-メチルピラゾール-1-イル]-4-[1-(テトラヒドロピラン-4-イル)-メス-(E)-イリデン]-シクロペンタン-1,3-ジオン(9mg、0.02mmol)の溶液に、活性炭(1mg)上の5%パラジウムを添加し、反応物を、1.5バールの水素下で、6時間攪拌した。次に、溶液を、セライトのパッドを通して濾過し、メタノール(10mL)で洗浄し、真空中で濃縮し、白色の固体を得て、それを、逆相分取HPLC(アセトニトリル/水で溶出)で精製し、2-[3-(4-クロロフェニル)-5-メチルピラゾール-1-イル]-4-(テトラヒドロピラン-4-イルメチル)-シクロペンタン-1,3-ジオン(4mg)を得た。

20

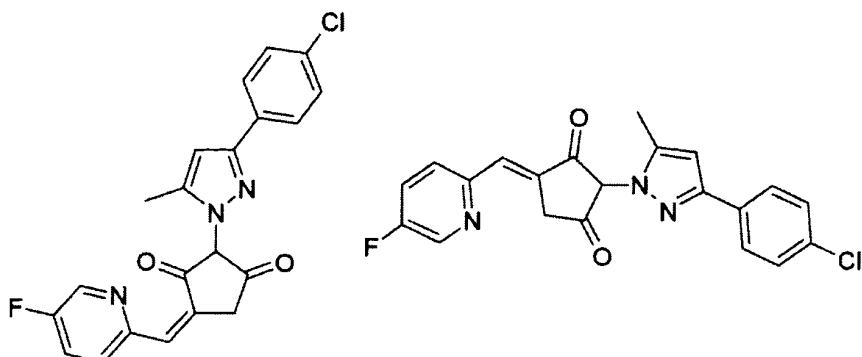
【0347】

2-[3-(4-クロロフェニル)-5-メチルピラゾール-1-イル]-4-[1-(5-フルオロピリジン-2-イル)-メス-(Z)-イリデン]-シクロペンタン-1,3-ジオンおよび2-[3-(4-クロロフェニル)-5-メチルピラゾール-1-イル]-4-[1-(5-フルオロピリジン-2-イル)-メス-(E)-イリデン]-シクロペンタン-1,3-ジオンの調製

30

【0348】

【化83】



【0349】

リチウムジイソプロピルアミド(テトラヒドロフラン/ヘプタン/エチルベンゼン中の

50

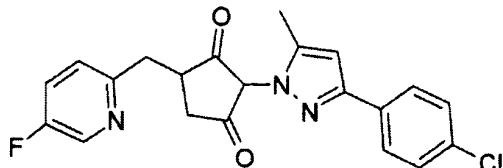
1 . 8 M、0 . 2 5 mL、0 . 4 5 mmol) の溶液を、- 7 8 、窒素下で、無水テトラヒドロフラン(1mL)中の2-[3-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピラゾール-1-イル]-3-メトキシ-シクロペント-2-エノン(124mg、0 . 4 1 mmol)の溶液に滴加し、この温度で30分間攪拌した。次に、5-フルオロ-ピリジン-2-カルバルデヒド(56mg、0 . 4 5 mmol)を滴加し、反応物を、- 7 8 でさらに30分間攪拌した。次に、反応物を、室温になるまで30分間にわたって温め、1M塩酸(5mL)の添加で反応停止させ、ジクロロメタン(3×10mL)で抽出し、186mgの粗物質を得た。粗物質を、アセトン(2mL)中に溶解し、2M塩酸(2mL)を添加した。この溶液を、(「標準」吸収を用いて)電子レンジ内で、120で1時間加熱した。この溶液を、ジクロロメタン(2×10mL)で抽出し、有機物を、硫酸マグネシウムで乾燥させ、真空中で還元した。粗物質を、逆相分取HPLC(アセトニトリル/水で溶出)で精製し、2-[3-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピラゾール-1-イル]-4-[1-(5-フルオロ-ピリジン-2-イル)-メス-(Z)-イリデン]-シクロ pentan-1,3-ジオン(22mg)および2-[3-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピラゾール-1-イル]-4-[1-(5-フルオロ-ピリジン-2-イル)-メス-(E)-イリデン]-シクロ pentan-1,3-ジオン(5mg)を得た。
10

【0350】

2-[3-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピラゾール-1-イル]-4-(5-フルオロ-ピリジン-2-イルメチル)-シクロ pentan-1,3-ジオンの調製
20

【0351】

【化84】



30

【0352】

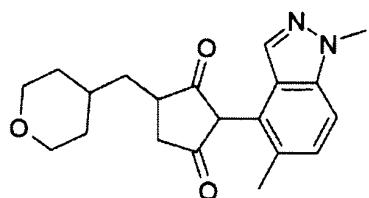
メタノール(0 . 4 mL)中の2-[3-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピラゾール-1-イル]-4-[1-(5-フルオロ-ピリジン-2-イル)-メス-(Z)-イリデン]-シクロ pentan-1,3-ジオン(17mg、0 . 0 4 mmol)の溶液に、活性炭(2mg)上の5%パラジウムを添加し、反応物を、1 . 5 バールの水素下で、6時間攪拌した。次に、溶液を、セライトのパッドを通して濾過し、メタノール(10mL)で洗浄し真空中で濃縮し、白色の固体を得て、それを、DCM:EtOAc:AcOH(9:1:0 . 0 1%)~(3:7:0 . 0 1%)を用いて、カラムクロマトグラフィーで精製し、2-[3-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピラゾール-1-イル]-4-(5-フルオロ-ピリジン-2-イルメチル)-シクロ pentan-1,3-ジオン(15 . 7 mg)を得た。
40

【0353】

2-(1,5-ジメチル-1H-インダゾール-4-イル)-4-(テトラヒドロ-ピラン-4-イルメチル)-シクロ pentan-1,3-ジオンの調製

【0354】

【化 8 5】



【0355】

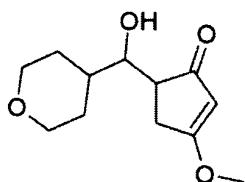
10

ステップ1：

5-[ヒドロキシ-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メチル]-3-メトキシ-シクロペント-2-エノンの調製

【0356】

【化 8 6】



20

【0357】

T H F (2 0 0 m L) 中の 3 - メトキシ - シクロペント - 2 - エノン (1 8 . 8 g , 0 . 1 7 m o l) の溶液を、(追加の漏斗を用いて) - 7 8 、窒素下で、T H F (1 5 0 m L) 中のリチウムジイソプロピルアミド溶液 (テトラヒドロフラン / ヘプタン / エチルベンゼン中の 1 . 8 M , 1 0 3 m L , 0 . 1 8 m o l) の溶液に、3 0 分間にわたって滴加し、この温度で 3 0 分間攪拌した。次に、テトラヒドロピラニル - 4 - カルバルデヒド (2 1 g , 0 . 1 8 m o l) を滴加し、反応物を、室温になるまで終夜 (1 8 時間) 温める前に、- 7 8 で 3 0 分間攪拌した。次に、反応物を、1 M 塩酸 (5 0 0 m L) の添加で反応停止させ、酢酸エチル (3 × 5 0 0 m L で抽出した)。次に、水層を、塩化ナトリウムで飽和させ、酢酸エチル (2 × 2 5 0 m L) で抽出した。合わせた有機物を蒸発させ、粗生成物を、カラムクロマトグラフィー (1 0 0 % E t O A c に対して、E t O A c : ヘキサン 3 : 7) を用いて精製し、5-[ヒドロキシ-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メチル]-3-メトキシ-シクロペント-2-エノン (2 0 . 8 g) を得た。

30

【0358】

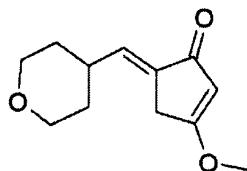
ステップ2：

3 - メトキシ - 5 - [1 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イル) - メチリデン] - シクロペント - 2 - エノンの調製

40

【0359】

【化 8 7】



50

【0360】

5-[ヒドロキシ-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メチル]-3-メトキシ-シクロペント-2-エノン(1.1g、5mmol)を、還流冷却器を取り付けた50mLの丸底フラスコ中のジクロロメタン(25mL)中に溶解した。トリエチルアミン(1.4mL、10mmol)、次いで、塩化メタンスルホニル(0.8mL、10mmol)を滴加し、反応を引き起こし、還流加温した。10分後、反応物を、1M塩酸(10mL)の添加で反応停止させた。層を分離し、有機物を収集し、相分離カートリッジに通過させ、溶媒を、真空中で除去した。粗生成物を、メタノール(25mL)中に溶解し、無水炭酸カリウム(1.4g、10mmol)を添加し、混合物を、室温で72時間攪拌した。次に、溶媒を、真空中で除去し、残渣を、酢酸エチル(25mL)中に溶解し、濾過し、任意の固体を除去した。濾液を蒸発乾固し、残渣を、カラムクロマトグラフィー(100% EtOAcに対して、ヘキサン/EtOAc(7:3))上で精製し、3-メトキシ-5-[1-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メチリデン]-シクロペント-2-エノン(938mg)を得た。
10

【0361】

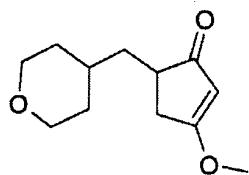
ステップ3：

3-メトキシ-5-[1-(テトラヒドロ-ピラン-4-イルメチル)-シクロペント-2-エノンの調製

【0362】

【化88】

20



【0363】

エタノール(45mL)中の3-メトキシ-5-[1-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メチリデン]-シクロペント-2-エノン(938mg、4.5mmol)の溶液を、活性炭(94mg)上の5%パラジウムに添加し、反応物を、3バールの水素下で、7.5時間攪拌した。次に、反応物を、セライトのパッドを通して濾過し、エタノールで洗浄し、真空中で濃縮し、3-メトキシ-5-[テトラヒドロ-ピラン-4-イルメチル]-シクロペント-2-エノン(906mg)を得た。
30

【0364】

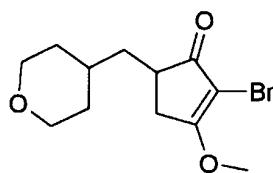
ステップ4：

2-ブロモ-3-メトキシ-5-[テトラヒドロ-ピラン-4-イルメチル]-シクロペント-2-エノンの調製

【0365】

【化89】

40



【0366】

50

琥珀色のフラスコ中の、0 の 1 , 2 - ジクロロエタン (15 mL) 中の 3 - メトキシ - 5 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イルメチル) - シクロペント - 2 - エノン (906 mg、4.7 mmol) の攪拌溶液に、N - プロモコハク酸イミド (890 mg、5 mmol) を、1 時間にわたって分割添加した。反応物を、0 でさらに 90 分間攪拌し、次に、任意の残りの固体を、濾過によって除去した。濾液を、減圧下で蒸発乾固し、得られた固体を、温トルエン (50 mL) 中に溶解し、氷のように冷たい水 (2 × 20 mL) で素早く洗浄した。有機相を、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を、真空中で蒸発させた。残渣を、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン中の 40% ~ 80% EtOAc) を用いて精製し、2 - プロモ - 3 - メトキシ - 5 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イルメチル) - シクロペント - 2 - エノン (1.1 g) を得た。

10

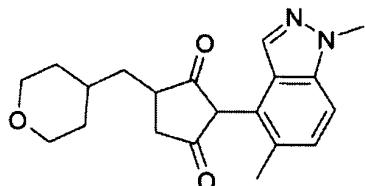
【0367】

ステップ 5 :

2 - (1,5 - ジメチル - 1H - インダゾール - 4 - イル) - 4 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イルメチル) - シクロペンタン - 1 , 3 - ジオンの調製

【0368】

【化90】



20

【0369】

窒素雰囲気下で攪拌した、無水脱氣トルエン (1.5 mL) 中の 2 - プロモ - 3 - メトキシ - 5 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イルメチル) - シクロペント - 2 - エノン (150 mg、0.5 mmol) 、1 , 5 - ジメチル - 1H - インダゾール - 4 - ボロン酸 (148 mg、0.78 mmol) 、および新しく粉末化した三塩基性リン酸カリウム (221 mg、1 mmol) の懸濁液に、酢酸パラジウム (6 mg、0.03 mmol) および 2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2 , 6 - ジメトキシビフェニル (21 mg、0.05 mmol) を添加した。反応物を、(「標準」吸収を用いて) 電子レンジ内で、140 になるまで 30 分間加熱した。反応物を、水 (10 mL) で希釈し、酢酸エチル (3 × 15 mL) で抽出した。合わせた有機抽出物を、ブライン (10 mL) で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で蒸発乾固し、茶色の油を得た。粗生成物を、カラムクロマトグラフィー (溶出剤として、100% EtOAc に対して、30% EtOAc / ヘキサン) で精製し、2 - (1,5 - ジメチル - 1H - インダゾール - 4 - イル) - 3 - メトキシ - 5 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イルメチル) - シクロペント - 2 - エノン (41 mg) を得た。この物質を、アセトン (2 mL) 中に溶解し、2 M 塩酸 (2 mL) を添加した。この溶液を、(「標準」吸収を用いて) 電子レンジ内で、120 で 1 時間加熱した。次に、この溶液を、ジクロロメタン (2 × 10 mL) で抽出し、有機物を、硫酸マグネシウムで乾燥させ、真空中で還元した。粗物質を、逆相分取 HPLC (アセトニトリル / 水で溶出) で精製し、2 - (1,5 - ジメチル - 1H - インダゾール - 4 - イル) - 4 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イルメチル) - シクロペンタン - 1 , 3 - ジオン (4 mg) を得た。

30

【0370】

実施例 2 :

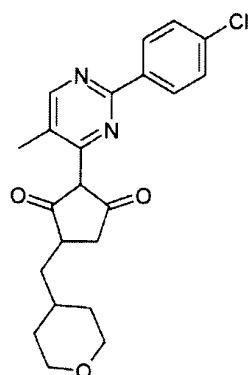
2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - ピリミジン - 4 - イル] - 4 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イルメチル) - シクロペンタン - 1 , 3 - ジオンの調製

【0371】

40

50

【化91】



10

【0372】

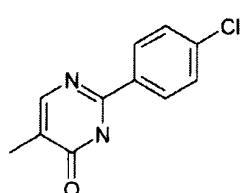
ステップ1：

2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-3H-ピリミジン-4-オンの調製

【0373】

【化92】

20



【0374】

ナトリウム金属 (276 mg、12 mmol) を、窒素雰囲気下で、エタノール (15 mL) に分割して添加し、混合物を、反応物が均一になるまで、室温で30分間攪拌した。次に、4-クロロ-ベンズアミジン (ヨウ化水素酸塩) (1.41 g、5 mmol) を、1度に添加し、反応物を、室温でさらに60分間攪拌した。最終的に、2-メチル-3-オキソ-プロピオン酸エチルエステル (716 mg、5.5 mmol) を滴加した。反応物を、2M塩酸で緩徐に反応停止する前に、反応物を、反応pHがpH1を測定するまで、室温で終夜攪拌したままにした。得られた沈渣を濾過し、空気乾燥させ、1個の白色の固体 (570 mg、2.58 mmol、収率52%) として、2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-3H-ピリミジン-4-オンを得た。

30

【0375】

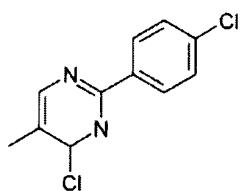
ステップ2：

6-クロロ-2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-1,6-ジヒドロ-ピリミジンの調製

40

【0376】

【化93】



【0377】

2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - 3 H - ピリミジン - 4 - オン (570 mg、2.58 mmol) を、オキシ塩化リン (2 mL) 中に懸濁し、2時間還流加熱した。混合物を、真空中で揮散乾固させる前に冷却した。得られた粗生成物を、水 (10 mL) および酢酸エチル (10 mL) 中で可溶化し、二相混合物を分離した。合わせた有機物を、硫酸マグネシウムで乾燥させる前に、水層を、酢酸エチル (10 mL) でさらに抽出し、濾過し、真空中で揮散乾固させ、白色の固体 (567 mg、2.38 mmol、収率 92 %) として、6 - クロロ - 2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - 1 , 6 - ジヒドロ - ピリミジンを得た。

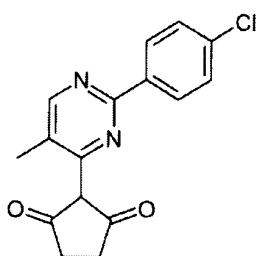
【0378】

ステップ3 :

2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - ピリミジン - 4 - イル] - シクロペンタン - 1 , 3 - ジオンの調製

【0379】

【化94】



【0380】

マイクロ波バイアルに、1 , 3 - シクロペンタジオン (0 . 5 g、5 . 1 mmol) 、6 - クロロ - 2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - 1 , 6 - ジヒドロ - ピリミジン (1 . 04 g、4 . 3 mmol) 、酢酸パラジウム (58 mg、0 . 26 mmol) 、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2 , 4 , 6 - トリイソプロピルビフェニル (183 mg、0 . 38 mmol) 、三塩基性リン酸カリウム (2 . 49 g、11 . 7 mmol) 、および 1 , 4 - ジオキサン (10 mL) を添加した。これを、25秒間事前攪拌する標準設定において、電子レンジ内で、150 °C で 30 分間加熱した。得られたスラリーを、セライトを通して濾過する前に、酢酸エチル (10 mL) 2 M 塩酸 (10 mL) で希釈した。濾過ケーキを、酢酸エチル (10 mL) および 2 M 塩酸 (10 mL) でさらに洗浄した。得られた二相混合物を分離し、水層を、酢酸エチル (2 × 10 mL) でさらに抽出した。次に、合わせた有機層を、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、揮散乾固させて、暗黄色の固体を得た。これを、順相クロマトグラフィー (100 % ジクロロメタン ~ 5 % メタノール : ジクロロメタンの勾配系) で精製し、黄色の固体 (348 mg、1 . 16 mmol、収率 22 %) として、2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - ピリミジン - 4 - イル] - シクロペンタン - 1 , 3 - ジオンを得た。

10

20

30

40

50

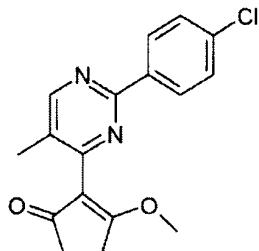
【0381】

ステップ4：

2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピリミジン-4-イル]-3-メトキシ-シクロペント-2-エノンの調製

【0382】

【化95】



10

【0383】

2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピリミジン-4-イル]-シクロペンタン-1,3-ジオン (650 mg、2.16 mmol) を、アセトン (20 mL) 中でスラリー化し、炭酸カリウム (300 mg、2.16 mmol) を添加した。室温で 5 分間攪拌した後、硫酸ジメチル (0.20 mL、2.16 mL) を 1 度に添加し、反応物を還流加熱した。還流で 3 時間後、反応を完了させ、続いて、揮散乾固させる前に、室温まで冷却した。得られた橙色の固体を、酢酸エチル (20 mL) および 1 M 水酸化ナトリウム (20 mL) 中で再可溶化し、二相混合物を分離した。有機層を合わせる前に、水層を、酢酸エチル (2 × 10 mL) でさらに抽出し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、揮散乾固させ、茶色の固体を分離した。これを、順相クロマトグラフィー (100%ジクロロメタン～5%メタノール：ジクロロメタンの勾配系) で精製し、黄色の泡 (526 mg、1.67 mmol、収率 77%) として、2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピリミジン-4-イル]-3-メトキシ-シクロペント-2-エノンを分離した。

20

【0384】

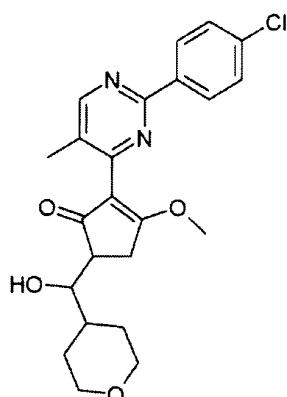
30

ステップ5：

2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピリミジン-4-イル]-5-[ヒドロキシ-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メチル]-3-メトキシ-シクロペント-2-エノンの調製

【0385】

【化96】



40

50

【0386】

リチウムジイソプロピルアミド（ヘキサン / テトラヒドロフラン / エチルベンゼン中の2.0M溶液として）（0.14mL、0.28mmol）の滴加前に、無水テトラヒドロフラン（3mL）中の2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピリミジン-4-イル]-3-メトキシ-シクロペント-2-エノン（69.5mg、0.22mmol）の溶液を、窒素下で、-78まで冷却し、10分間攪拌した。4-ホルミルテトラヒドロピラン（34mg、0.30mmol）の滴加前に、得られた茶色の溶液を、-78でさらに45分間攪拌した。次に、橙色の溶液を、室温まで温めた。2.5時間後、反応物が安定した状態に達したことを示し、したがって、飽和塩化アンモニウム（5mL）、酢酸エチル（5mL）、および水（1mL）で反応停止させた。二相混合物を分離し、水層を、酢酸エチル（2×5mL）でさらに抽出した。合わせた有機物を、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、揮散乾固させて、黄色の油を得た。これを、順相クロマトグラフィー（100%ジクロロメタン～5%メタノール：ジクロロメタン）で精製し、暗黄色の油（50.3mg、0.12mmol、収率53%）として、2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピリミジン-4-イル]-5-[ヒドロキシ-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メチル]-3-メトキシ-シクロペント-2-エノンを得た。
10

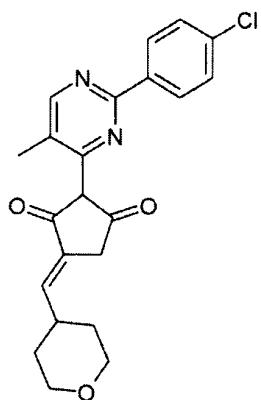
【0387】

ステップ6：

2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピリミジン-4-イル]-4-[1-（テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メス-(E)-イリデン-シクロペンタン-1,3-ジオンの調製
20

【0388】

【化97】



【0389】

2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピリミジン-4-イル]-5-[ヒドロキシ-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メチル]-3-メトキシ-シクロペント-2-エノン（50mg、0.12mmol）を、1,4-ジオキサン（2.0mL）中で可溶化し、黄色の溶液を形成した。次に、濃縮した塩酸（20μL）を、1度に添加し、得られた橙色の溶液を、60まで加熱した。それを、反応完了が見られる前、3時間後（20μL）および4時間後（20μL）に濃縮した塩酸をさらに添加しながら、この温度で6時間攪拌した。反応物を、室温まで冷却し、次いで、揮散乾固させ、暗橙色の油（88mg、0.22mmol、収率185%）として、2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-ピリミジン-4-イル]-4-[1-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メス-(E)-イリデン-シクロペンタン-1,3-ジオンを得た。
40

【0390】

10

20

30

40

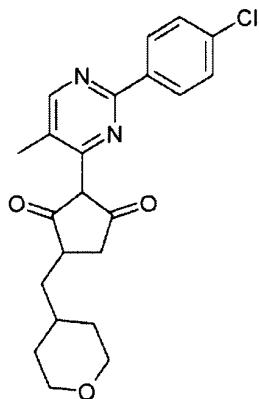
50

ステップ 7 :

2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - ピリミジン - 4 - イル] - 4 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イルメチル) - シクロペンタン - 1 , 3 - ジオンの調製

【 0 3 9 1 】

【 化 9 8 】



10

【 0 3 9 2 】

20

2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - ピリミジン - 4 - イル] - 4 - [1 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イル) - メス - (E) - イリデン - シクロペンタン - 1 , 3 - ジオン (8.8 mg, 0.22 mmol) を、エタノール (2.5 mL) 中で可溶化し、活性炭 (4.4 mg, 出発原料に対して 5 重量 %) 上の 5 % パラジウムを添加した。反応物を、7.5 時間後に、活性炭 (4.4 mg, 出発原料に対して 5 重量 %) 上の 5 % パラジウムをさらに添加しながら、1.5 バール圧の水素下で、室温で 14.5 時間攪拌した。次に、反応を、セライトを通して濾過し、フィルターパッドをエタノール (10 mL) で洗浄した。得られた溶液を、揮散乾固させて、黄色の油を得て、これを、(水、アセトニトリルを用いて) 逆相分取 HPLC で精製し、淡黄色の油 (9.8 mg, 0.025 mmol, 収率 11 %) として、2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - ピリミジン - 4 - イル] - 4 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イルメチル) - シクロペンタン - 1 , 3 - ジオンを得た。

30

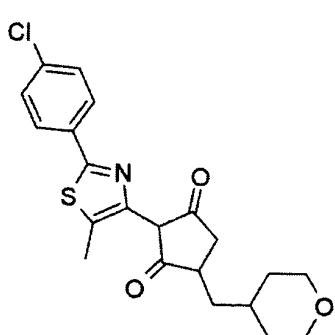
【 0 3 9 3 】

実施例 3 :

2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - チアゾール - 4 - イル] - 4 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イルメチル) - シクロペンタン - 1 , 3 - ジオンの調製

【 0 3 9 4 】

【 化 9 9 】



40

50

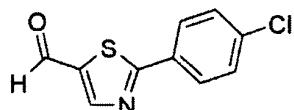
【0395】

ステップ1：

2-(4-クロロフェニル)-チアゾール-5-カルバルデヒドの調製

【0396】

【化100】



10

【0397】

1,2-ジメトキシエタン(80mL)中の4-クロロフェニルチオアミド(10g、58.2mmol)の懸濁液に、2-クロロマロンアルデヒド(11.3g、87.3mmol)、続いて、炭酸マグネシウム六水和物(14.12g、30.8mmol)を添加し、反応物を、60になるまで、窒素下で3時間加熱した。粗反応混合物を、シリカグラフ(50g)を通して濾過し、酢酸エチルで洗浄し、合わせた濾液を、減圧下で濃縮し、2-(4-クロロフェニル)-チアゾール-5-カルバルデヒド(7.66g)を得た。

【0398】

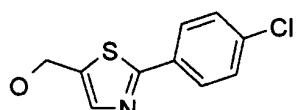
20

ステップ2：

[2-(4-クロロフェニル)-チアゾール-5-イル]-メタノールの調製

【0399】

【化101】



30

【0400】

0のメタノール(65mL)中の2-(4-クロロフェニル)-チアゾール-5-カルバルデヒド(5.59g、25mmol)の溶液に、水素化ホウ素ナトリウム(1.04g、27.5mmol)を、5分間にわたって分割して添加した。次に、反応物を、室温まで温め、窒素下で3時間攪拌した。メタノールを減圧下で除去する前に、反応物を、飽和塩化アンモニウム水溶液(100mL)で反応停止させ、5分間攪拌した。次に、得られた不均一混合物を、酢酸エチル(2×100mL)で抽出し、合わせた有機物を、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を、減圧下で除去し、[2-(4-クロロフェニル)-チアゾール-5-イル]-メタノール(5.27g)を得た。

【0401】

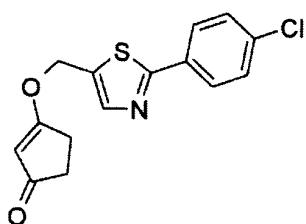
40

ステップ3：

3-[2-(4-クロロフェニル)-チアゾール-5-イルメトキシ]-シクロペント-2-エノンの調製

【0402】

【化102】



10

【0403】

窒素雰囲気下で、0 の無水THF (50mL) 中の [2 - (4 - クロロ - フェニル) - チアゾール - 5 - イル] - メタノール (2g、8.8mmol) の溶液に、シクロペニタン - 1 , 3 - ジオン (1.12g、11.4mmol) 、続いて、トリフェニルホスファイン (2.99g、11.4mmol) を添加した。次に、ジイソプロピルアゾジカルボキシレート (2.2mL、11.4mmol) を、5分間にわたって滴加し、反応物を、室温まで温め、2時間攪拌した。粗反応混合物を、シリカ上で乾燥装填し、フラッシュクロマトグラフィーで精製し、3 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - チアゾール - 5 - イルメトキシ] - シクロペント - 2 - エノン (2.12g) を得た。

【0404】

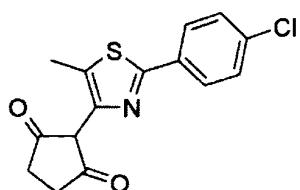
20

ステップ4 :

2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - チアゾール - 4 - イル] - シクロペニタン - 1 , 3 - ジオンの調製

【0405】

【化103】



30

【0406】

エチレングリコールジメチルエーテル (10mL) 中の 3 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - チアゾール - 5 - イルメトキシ] - シクロペント - 2 - エノン (1.29g、4.22mmol) の溶液に、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド (100μL) を添加し、反応物を、230 になるまで、マイクロ波照射で30分間加熱した。粗反応混合物を、シリカ上で乾燥装填し、フラッシュクロマトグラフィーで精製し、2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - チアゾール - 4 - イル] - シクロペンタン - 1 , 3 - ジオン (1.12g) を得た。

40

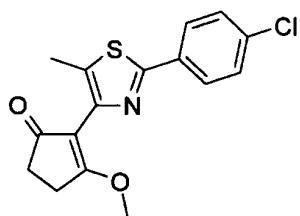
【0407】

ステップ5 :

2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - チアゾール - 4 - イル] - 3 - メトキシ - シクロペント - 2 - エノンの調製

【0408】

【化104】



10

【0409】

アセトン(20mL)中の2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-チアゾール-4-イル]-シクロペンタン-1,3-ジオン(1.12g、3.66mmol)の溶液に、炭酸カリウム(1.04g、7.32mmol)、続いて、ヨードメタン(455μL、7.32mmol)を添加し、反応物を、40まで6時間加熱した。次に、溶媒を、減圧下で粗反応混合物から除去し、残渣を、水(100mL)と酢酸エチル(100mL)の間に分配した。有機層を分離し、シリカ上で乾燥装填し、フラッシュクロマトグラフィーで精製し、2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-チアゾール-4-イル]-3-メトキシ-シクロペント-2-エノン(780mg)を得た。

【0410】

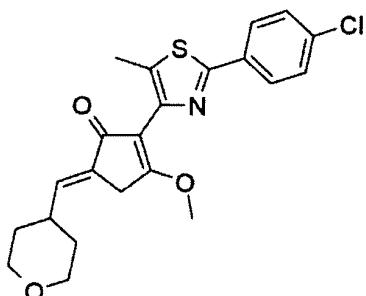
20

ステップ6：

2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-チアゾール-4-イル]-3-メトキシ-5-[1-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メス-(E)-イリデン]-シクロペント-2-エノンの調製

【0411】

【化105】



30

【0412】

無水テトラヒドロフラン(12mL)中の2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-チアゾール-4-イル]-3-メトキシ-シクロペント-2-エノン(640mg、2mmol)の溶液に、-78、窒素雰囲気下で、5分間にわたってリチウムジイソプロピルアミド(THF/ヘプタン/エチルベンゼン中の1.8M、1.1mL、2mmol)を滴加し、反応物を、78で30分間攪拌した。次に、反応物を、室温まで温め、さらに30分間攪拌する前に、無水テトラヒドロフラン(1mL)中のテトラヒドロ-ピラン-4-カルバルデヒド(228mg、2mmol)の溶液を、5分間にわたって滴加した。次に、カリウムtert-ブトキシド(337mg、3mmol)を、1度に添加し、反応物を、さらに90分間攪拌した。反応物を、飽和塩化アンモニウム水溶液(50mL)の添加で反応停止させ、酢酸エチル(50mL)で抽出し、有機層を分離し、シリカ上で乾燥装填し、フラッシュクロマトグラフィーで精製し、2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-チアゾール-4-イル]-3-メトキシ-5-[1-(テ

40

50

トラヒドロ - ピラン - 4 - イル) - メス - (E) - イリデン] - シクロペント - 2 - エノン (195 mg) を得た。

【0413】

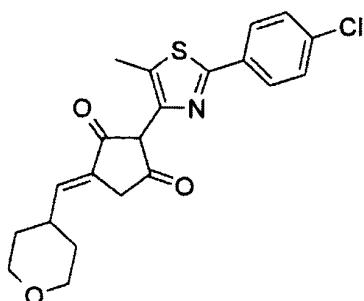
ステップ7:

2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - チアゾール - 4 - イル] - 4 - [1 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イル) - メス - (E) - イリデン] - シクロペンタン - 1, 3 - ジオンの調製

【0414】

【化106】

10



20

【0415】

アセトン (2 mL) 中の 2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - チアゾール - 4 - イル] - 3 - メトキシ - 5 - [1 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イル) - メス - (E) - イリデン] - シクロペント - 2 - エノン (190 mg, 0.45 mmol) の溶液に、2 N 塩酸 (2 mL) を添加し、反応物を、120 になるまで、マイクロ波照射で 30 分間加熱した。粗反応を、酢酸エチル (25 mL) で希釈し、飽和塩化アンモニウム水溶液 (25 mL)、ブライン (25 mL) で洗浄し、有機層を分離し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧下で除去し、2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - チアゾール - 4 - イル] - 4 - [1 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イル) - メス - (E) - イリデン] - シクロペンタン - 1, 3 - ジオン (168 mg) を得た。

30

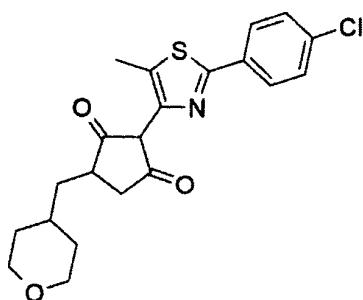
【0416】

ステップ8:

2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - チアゾール - 4 - イル] - 4 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イルメチル) - シクロペンタン - 1, 3 - ジオンの調製

【0417】

【化107】



40

【0418】

エタノール (2 mL) 中の 2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - チアゾール - 4 - イル] - 4 - [1 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イル) - メス - (E) - イ

50

リデン] - シクロヘキサン - 1 , 3 - デオノン (130 mg 、 0 . 32 mmol) の溶液に、炭素 (13 mg) 上の 5 % パラジウムを添加し、反応物を、2 バールの圧の水素雰囲気下で、4 時間攪拌した。粗反応混合物を、セライトのパッドを通して濾過し、質量直結分取 HPLC で精製し、2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - チアゾール - 4 - イル] - 4 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イルメチル) - シクロヘキサン - 1 , 3 - デオノン (30 mg) を得た。

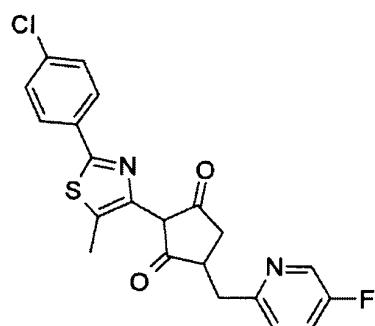
【 0419】

2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - チアゾール - 4 - イル] - 4 - (5 - フルオロ - ピリジン - 2 - イルメチル) - シクロヘキサン - 1 , 3 - デオノンの調製

【 0420】

【 化 108】

10



20

【 0421】

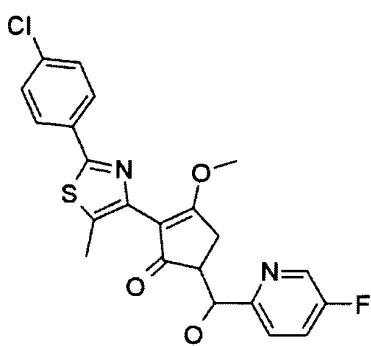
ステップ 1 :

2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - チアゾール - 4 - イル] - 5 - [(5 - フルオロ - ピリジン - 2 - イル) - ヒドロキシ - メチル] - 3 - メトキシ - シクロヘキント - 2 - エノンの調製

【 0422】

【 化 109】

30



40

【 0423】

- 78 、窒素雰囲気下で、無水テトラヒドロフラン (10 mL) 中の 2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - メチル - チアゾール - 4 - イル] - 3 - メトキシ - シクロヘキント - 2 - エノン (400 mg 、 1 . 25 mmol) の溶液に、リチウムジイソプロピルアミド (THF / ヘプタン / エチルベンゼン中の 1 . 8 M 、 0 . 76 mL 、 1 . 37 mmol) を、5 分間にわたって滴加し、反応物を、78 で 30 分間攪拌した。次に、反応物を、室温まで温め、さらに 30 分間攪拌する前に、無水テトラヒドロフラン (1 mL) 中の 5 - フルオロ - ピリジン - 2 - カルバルデヒド (171 mg 、 1 . 37 mmol) の

50

溶液を、5分間にわたって滴加した。反応物を、飽和塩化アンモニウム水溶液(50mL)の添加で反応停止させ、酢酸エチル(50mL)で抽出し、有機層を分離し、シリカ上で乾燥装填し、フラッシュクロマトグラフィーで精製し、2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-チアゾール-4-イル]-5-[(5-フルオロ-ピリジン-2-イル)-ヒドロキシ-メチル]-3-メトキシ-シクロペント-2-エノン(400mg)を得た。

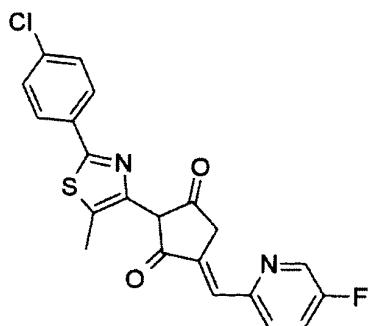
【0424】

ステップ2：

2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-チアゾール-4-イル]-4-[1-(5-フルオロ-ピリジン-2-イル)-メス-(E)-イリデン]-シクロpentan
-1,3-ジオンの調製 10

【0425】

【化110】



20

【0426】

アセトン(2mL)中の2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-チアゾール-4-イル]-3-メトキシ-5-[1-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メス-(E)-イリデン]-シクロペント-2-エノン(190mg、0.45mmol)の溶液に、2N塩酸(2mL)を添加し、反応物を、130°になるまで、マイクロ波照射で90分間加熱した。次に、粗反応物を、シリカ上で乾燥装填し、フラッシュクロマトグラフィーで精製し、2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-チアゾール-4-イル]-4-[1-(5-フルオロ-ピリジン-2-イル)-メス-(E)-イリデン]-シクロpentan-1,3-ジオン(93mg)を得た。 30

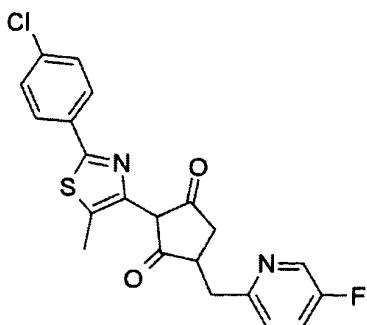
【0427】

ステップ3：

2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-チアゾール-4-イル]-4-(5-フルオロ-ピリジン-2-イルメチル)-シクロpentan-1,3-ジオンの調製

【0428】

【化111】



10

【0429】

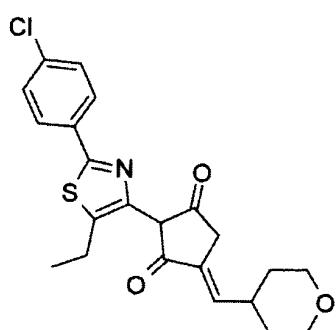
氷酢酸(2 mL)中の2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-チアゾール-4-イル]-4-[1-(5-フルオロ-ピリジン-2-イル)-メス-(E)-イリデン]-シクロヘキサン-1,3-ジオン(70 mg、0.17 mmol)の溶液に、亜鉛粉末(10 mg)を添加し、反応物を、80 になるまで17時間加熱した。次に、粗反応混合物を、シリカ上で乾燥装填し、フラッシュクロマトグラフィーで精製し、2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-メチル-チアゾール-4-イル]-4-(5-フルオロ-ピリジン-2-イルメチル)-シクロヘキサン-1,3-ジオン(55 mg)を得た。

【0430】

2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-エチル-チアゾール-4-イル]-4-[1-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メス-(E)-イリデン]-シクロヘキサン-1,3-ジオンの調製

【0431】

【化112】



30

【0432】

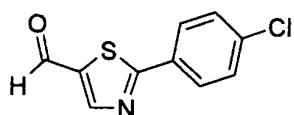
ステップ1：

2-(4-クロロ-フェニル)-チアゾール-5-カルバルデヒドの調製

【0433】

40

【化113】



【0434】

1, 2 -ジメトキシエタン (80 mL) 中の 4 - クロロフェニルチオアミド (10 g、
58.2 mmol) の懸濁液に、2 - クロロマロンアルデヒド (11.3 g、87.3 m
m o l) 、続いて、炭酸マグネシウム六水和物 (14.12 g、30.8 mmol) を添
加し、反応物を、60 になるまで、窒素雰囲気下で 3 時間加熱した。粗反応混合物を、
シリカグラフ (50 g) を通して濾過し、酢酸エチルで洗浄し、合わせた濾液を、減圧下
で濃縮し、2 - (4 - クロロ - フェニル) - チアゾール - 5 - カルバルデヒド (7.66
g) を得た。

【0435】

ステップ2：

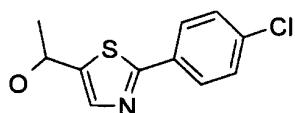
1 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - チアゾール - 5 - イル] - エタノールの調製

【0436】

【化114】

10

20



【0437】

0 、窒素雰囲気下で、THF (65 mL) 中の 2 - (4 - クロロ - フェニル) - チア
ゾール - 5 - カルバルデヒド (4.95 g、22.14 mmol) の溶液に、塩化メチル
マグネシウム (THF 中の 3 M、8.11 mL、24.35 mmol) を、5 分間にわた
って滴加した。次に、反応物を、室温まで温め、さらに 2 時間攪拌した。メタノールを減
圧下で除去する前に、反応物を、飽和塩化アンモニウム水溶液 (100 mL) で反応停止
させ、5 分間攪拌した。次に、得られた不均一混合物を、酢酸エチル (2 × 100 mL)
で抽出し、合わせた有機物を、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧下で除去し、1
- [2 - (4 - クロロ - フェニル) - チアゾール - 5 - イル] - エタノール (4.71 g)
を得た。

30

【0438】

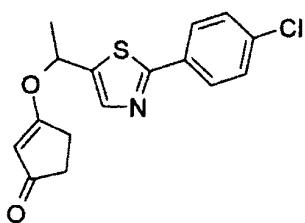
ステップ3：

3 - {1 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - チアゾール - 5 - イル] - エトキシ} - シ
クロペント - 2 - エノンの調製

40

【0439】

【化115】



10

【0440】

0、窒素雰囲気下で、無水THF(100mL)中、1-[2-(4-クロロ-フェニル)-チアゾール-5-イル]-エタノール(4.1g、17.1mmol)の溶液に、シクロペンタン-1,3-ジオン(2.18g、22.23mmol)、続いて、トリフェニルホスフィン(5.83g、22.23mmol)を添加した。次に、ジイソプロピルアゾジカルボキシレート(4.31mL、22.23mmol)を、5分間にわたって滴加し、反応物を、室温まで温め、2時間攪拌した。粗反応混合物を、シリカ上で乾燥装填し、フラッシュクロマトグラフィーで精製し、3-{1-[2-(4-クロロ-フェニル)-チアゾール-5-イル]-エトキシ}-シクロペント-2-エノン(2.29g)を得た。

20

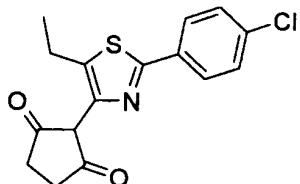
【0441】

ステップ4：

2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-エチル-チアゾール-4-イル]-シクロペンタン-1,3-ジオンの調製

【0442】

【化116】



30

【0443】

エチレングリコールジメチルエーテル(10mL)中の3-{1-[2-(4-クロロ-フェニル)-チアゾール-5-イル]-エトキシ}-シクロペント-2-エノン(2.29g、7.16mmol)の溶液に、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(100μL)を添加し、反応物を、230℃になるまで、マイクロ波照射で30分間加熱した。粗反応混合物を、シリカ上で乾燥装填し、フラッシュクロマトグラフィーで精製し、2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-エチル-チアゾール-4-イル]-シクロペンタン-1,3-ジオン(681mg)を得た。

40

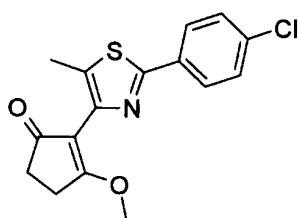
【0444】

ステップ5：

2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-エチル-チアゾール-4-イル]-3-メトキシ-シクロペント-2-エノンの調製

【0445】

【化117】



10

【0446】

アセトン(10mL)中の2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-エチル-チアゾール-4-イル]-シクロpentan-1,3-ジオン(650mg、2.03mmol)の溶液に、炭酸カリウム(553mg、4mmol)、続いて、ヨードメタン(248μL、4mmol)を添加し、反応物を、40になるまで6時間加熱した。次に、溶媒を、減圧下で粗反応混合物から除去し、残渣を、水(100mL)と酢酸エチル(100mL)との間に分配した。有機層を分離し、シリカ上で乾燥装填し、フラッシュクロマトグラフィーで精製し、2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-エチル-チアゾール-4-イル]-3-メトキシ-シクロpent-2-エノン(395mg)を得た。

【0447】

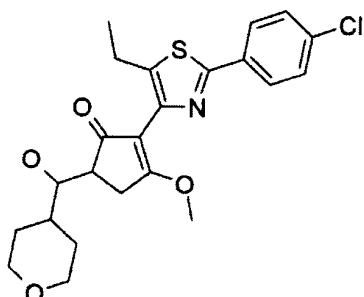
20

ステップ6：

2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-エチル-チアゾール-4-イル]-5-[ヒドロキシ-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メチル]-3-メトキシ-シクロpent-2-エノンの調製

【0448】

【化118】



30

【0449】

-78、窒素雰囲気下で、無水テトラヒドロフラン(5mL)中の2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-エチル-チアゾール-4-イル]-3-メトキシ-シクロpent-2-エノン(175mg、0.52mmol)の溶液に、リチウムジイソプロピルアミド(THF/ヘプタン/エチルベンゼン中の1.8M、1.1mL、2mmol)を、1分間にわたって滴加し、反応物を、78で40分間攪拌した。次に、反応物を、室温まで温め、さらに30分間攪拌する前に、無水テトラヒドロフラン(1mL)中のテトラヒドロ-ピラン-4-カルバルデヒド(228mg、2mmol)の溶液を、30秒間にわたって滴加した。反応物を、飽和塩化アンモニウム水溶液(50mL)の添加で反応停止させ、酢酸エチル(50mL)で抽出し、有機層を分離し、シリカ上で乾燥装填し、フラッシュクロマトグラフィーで精製し、2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-エチル-チアゾール-4-イル]-5-[ヒドロキシ-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メチル]-3-メトキシ-シクロpent-2-エノン(86mg)を得た。

40

50

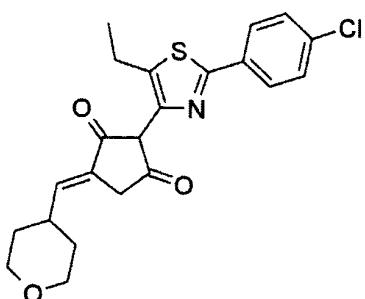
[0 4 5 0]

ステップ7：

2 - [2 - (4 - クロロ - フェニル) - 5 - エチル - チアゾール - 4 - イル] - 4 - [1 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イル) - メス - (E) - イリデン] - シクロペンタン - 1 , 3 - ジオンの調製

[0 4 5 1]

【化 1 1 9 】



10

〔 0 4 5 2 〕

1,4-ジオキサン(3mL)中の2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-エチル-チアゾール-4-イル]-3-メトキシ-5-[1-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メス-(E)-イリデン]-シクロペント-2-エノン(85mg、0.19mmol)を攪拌溶液に、12M塩酸(32μL、0.38mmol)を添加し、反応物を、60になるまで12時間加熱した。溶媒を、減圧下で除去し、残渣を、質量直結分取HPLCで精製し、2-[2-(4-クロロ-フェニル)-5-エチル-チアゾール-4-イル]-4-[1-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メス-(E)-イリデン]-シクロペンタン-1,3-ジオン(4mg)を得た。

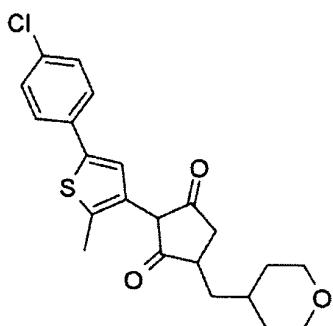
[0 4 5 3]

塞施例 4：

2 - [5 - (4 - クロロ - フェニル) - 2 - メチル - チオフェン - 3 - イル] - 4 - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イルメチル) - シクロペンタン - 1 , 3 - ジオンの調製 30

[0 4 5 4]

【化 120】



40

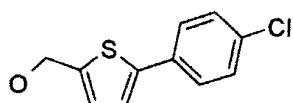
〔 0 4 5 5 〕

ステップ1：

[5 - (4 - クロロ - フェニル) - チオフェン - 2 - イル] - メタノールの調製

[0 4 5 6]

【化121】



【0457】

0、窒素雰囲気下でメタノール(250mL)中の5-(4-クロロ-フェニル)-チオフェン-2-カルバルデヒド(5g、22.45mmol)の溶液に、水素化ホウ素ナトリウム(1.02g、26.94mmol)を、5分間にわたって分割して添加した。次に、反応物を、室温まで温め、3時間搅拌した。メタノールを減圧下で除去する前に、反応物を、飽和塩化アンモニウム水溶液(100mL)で反応停止させ、5分間搅拌した。次に、得られた不均一混合物を、酢酸エチル(2×100mL)で抽出し、合わせた有機物を、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を、減圧下で除去し、[5-(4-クロロ-フェニル)-チオフェン-2-イル]-メタノール(4.89g)を得た。

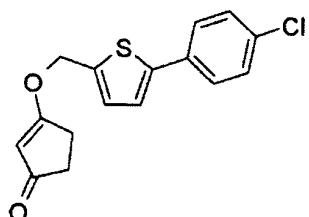
【0458】

ステップ2：

3-[5-(4-クロロ-フェニル)-チオフェン-2-イルメトキシ]-シクロペント-2-エノンの調製

【0459】

【化122】



30

【0460】

0、窒素雰囲気下で、無水THF(100mL)中の[2-(4-クロロ-フェニル)-チアゾール-5-イル]-メタノール(4.89g、21.75mmol)の溶液に、シクロペンタン-1,3-ジオン(2.78g、28.27mmol)、続いて、トリフェニルホスフィン(7.41g、28.27mmol)を添加した。次に、ジイソプロピルアゾジカルボキシレート(5.48mL、28.27mmol)を、5分間にわたって滴加し、反応物を、室温まで温め、2時間搅拌した。粗反応混合物を、シリカ上で乾燥装填し、フラッシュクロマトグラフィーで精製し、3-[5-(4-クロロ-フェニル)-チオフェン-2-イルメトキシ]-シクロペント-2-エノン(5.1g)を得た。

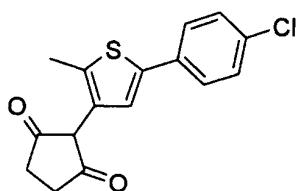
【0461】

ステップ3：

2-[5-(4-クロロ-フェニル)-2-メチル-チオフェン-3-イル]-シクロペントン-1,3-ジオンの調製

【0462】

【化123】



【0463】

10

1, 2 -ジメトキシエタン (10 mL) 中の 3 - [5 - (4 - クロロ - フェニル) - チオフェン - 2 - イルメトキシ] - シクロペント - 2 - エノン (4.89、4.22 mmol) の溶液に、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド (100 μL) を添加し、反応物を、180 になるまで、マイクロ波照射で 30 分間加熱した。粗反応混合物を、シリカ上で乾燥装填し、フラッシュクロマトグラフィーで精製し、2 - [5 - (4 - クロロ - フェニル) - 2 - メチル - チオフェン - 3 - イル] - シクロペンタン - 1 , 3 - ジオン (2.21 g) を得た。

【0464】

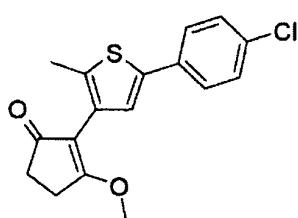
ステップ4：

2 - [5 - (4 - クロロ - フェニル) - 2 - メチル - チオフェン - 3 - イル] - 3 - メトキシ - シクロペント - 2 - エノンの調製

20

【0465】

【化124】



30

【0466】

アセトン (50 mL) 中の 2 - [5 - (4 - クロロ - フェニル) - 2 - メチル - チオフェン - 3 - イル] - シクロペンタン - 1 , 3 - ジオン (2.21 g、7.25 mmol) の溶液に、炭酸カリウム (1514 g、10.87 mmol)、続いて、ヨードメタン (670 μL、10.87 mmol) を添加し、反応物を、40 になるまで 6 時間加熱した。次に、溶媒を、減圧下で粗反応混合物から除去し、残渣を、水 (100 mL) と酢酸エチル (100 mL) との間に分配した。有機層を分離し、シリカ上で乾燥装填し、フラッシュクロマトグラフィーで精製し、2 - [5 - (4 - クロロ - フェニル) - 2 - メチル - チオフェン - 3 - イル] - 3 - メトキシ - シクロペント - 2 - エノン (818 mg) を得た。

40

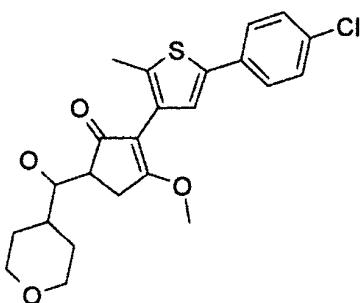
【0467】

ステップ5：

2 - [5 - (4 - クロロ - フェニル) - 2 - メチル - チオフェン - 3 - イル] - 5 - [ヒドロキシ - (テトラヒドロ - ピラン - 4 - イル) - メチル] - 3 - メトキシ - シクロペント - 2 - エノンの調製

【0468】

【化125】



10

【0469】

-78、窒素雰囲気下で、無水テトラヒドロフラン(6 mL)中の2-[5-(4-クロロ-フェニル)-2-メチル-チオフェン-3-イル]-3-メトキシ-シクロペント-2-エノン(255 mg、0.8 mmol)の溶液に、リチウムジイソプロピルアミド(THF/ヘプタン/エチルベンゼン中の1.8 M、0.49 mL、0.89 mmol)を、5分間にわたって滴加し、反応物を、78で30分間攪拌した。次に、反応物を、室温まで温め、さらに30分間攪拌する前に、無水テトラヒドロフラン(1 mL)中のテトラヒドロ-ピラン-4-カルバルデヒド(102 mg、0.89 mmol)の溶液を、5分間にわたって滴加した。反応物を、飽和塩化アンモニウム水溶液(50 mL)の添加で反応停止させ、酢酸エチル(50 mL)で抽出し、有機層を分離し、シリカ上で乾燥装填し、フラッシュクロマトグラフィーで精製し、2-[5-(4-クロロ-フェニル)-2-メチル-チオフェン-3-イル]-5-[ヒドロキシ-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メチル]-3-メトキシ-シクロペント-2-エノン(292 mg)を得た。

20

【0470】

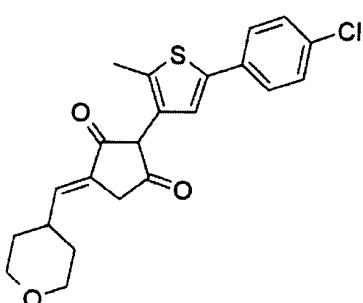
ステップ6：

2-[5-(4-クロロ-フェニル)-2-メチル-チオフェン-3-イル]-4-[1-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メス-(E)-イリデン]-シクロペンタン-1,3-ジオンの調製

30

【0471】

【化126】



40

【0472】

アセトン(2 mL)中の2-[5-(4-クロロ-フェニル)-2-メチル-チオフェン-3-イル]-5-[ヒドロキシ-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メチル]-3-メトキシ-シクロペント-2-エノン(280 mg、0.65 mmol)の溶液に、2 N 塩酸(2 mL)を添加し、反応物を、120になるまで、マイクロ波照射で60分間加熱した。粗反応を、酢酸エチル(25 mL)で希釈し、飽和塩化アンモニウム水溶液

50

(25 mL)、ブライン(25 mL)で洗浄し、有機層を、シリカ上で乾燥装填し、フラッシュクロマトグラフィーで精製し、2-[5-(4-クロロ-フェニル)-2-メチル-チオフェン-3-イル]-4-[1-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メス-(E)-イリデン]-シクロペンタン-1,3-ジオン(88 mg)を得た。

【0473】

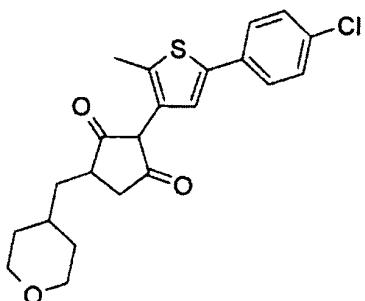
ステップ7:

2-[5-(4-クロロ-フェニル)-2-メチル-チオフェン-3-イル]-4-(テトラヒドロ-ピラン-4-イルメチル)-シクロペンタン-1,3-ジオンの調製

【0474】

【化127】

10



20

【0475】

エタノール(2 mL)中の2-[5-(4-クロロ-フェニル)-2-メチル-チオフェン-3-イル]-4-[1-(テトラヒドロ-ピラン-4-イル)-メス-(E)-イリデン]-シクロペンタン-1,3-ジオン(88 mg, 0.22 mmol)の溶液に、炭素(9 mg)上の5%パラジウムを添加し、反応物を、2バールの圧の水素雰囲気下で、4時間攪拌した。粗反応混合物を、セライトのパッドを通して濾過し、分取質量直結HPLCで精製し、2-[5-(4-クロロ-フェニル)-2-メチル-チオフェン-3-イル]-4-(テトラヒドロ-ピラン-4-イルメチル)-シクロペンタン-1,3-ジオン(43 mg)を得た。

30

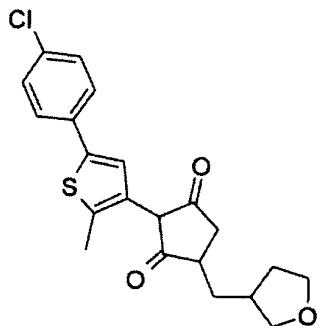
【0476】

2-[5-(4-クロロ-フェニル)-2-メチル-チオフェン-3-イル]-4-(テトラヒドロ-フラン-3-イルメチル)-シクロペンタン-1,3-ジオンの調製

【0477】

【化128】

30



40

【0478】

ステップ1:

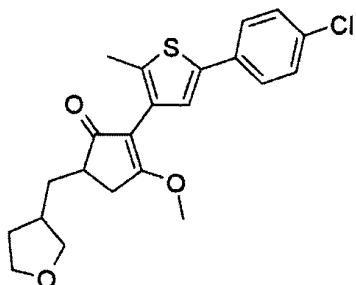
2-[5-(4-クロロ-フェニル)-2-メチル-チオフェン-3-イル]-3-メト

50

キシ - 5 - (テトラヒドロ - フラン - 3 - イルメチル) - シクロペント - 2 - エノンの調製

【 0 4 7 9 】

【 化 1 2 9 】



10

【 0 4 8 0 】

- 7 8 、窒素雰囲気下で、無水テトラヒドロフラン (6 m L) 中の 2 - [5 - (4 - クロロ - フェニル) - 2 - メチル - チオフェン - 3 - イル] - 3 - メトキシ - シクロペント - 2 - エノン (2 8 5 m g 、 0 . 8 9 m m o l) の溶液に、リチウムジイソプロピルアミド (T H F / ヘプタン / エチルベンゼン中の 1 . 8 M 、 0 . 5 5 m L 、 1 . 0 m m o l) を、5分間にわたって滴加し、反応物を、- 7 8 で 3 0 分間攪拌した。次に、反応物を、室温まで温め、さらに 3 0 分間攪拌する前に、無水テトラヒドロフラン (1 m L) 中の 3 - ヨードメチルテトラヒドロフラン (2 1 2 m g 、 1 m m o l) の溶液を、5分間にわたって滴加した。反応物を、飽和塩化アンモニウム水溶液 (5 0 m L) の添加で反応停止させ、酢酸エチル (5 0 m L) で抽出し、有機層を分離し、シリカ上で乾燥装填し、フラッシュクロマトグラフィーで精製し、2 - [5 - (4 - クロロ - フェニル) - 2 - メチル - チオフェン - 3 - イル] - 3 - メトキシ - 5 - (テトラヒドロ - フラン - 3 - イルメチル) - シクロペント - 2 - エノン (1 5 0 m g) を得た。

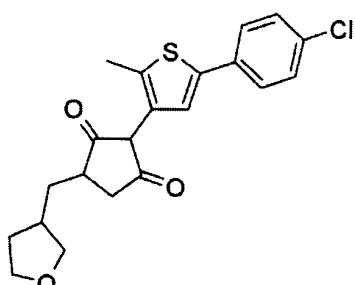
【 0 4 8 1 】

ステップ 2 :

2 - [5 - (4 - クロロ - フェニル) - 2 - メチル - チオフェン - 3 - イル] - 4 - (テトラヒドロ - フラン - 3 - イルメチル) - シクロペンタン - 1 , 3 - ジオンの調製

【 0 4 8 2 】

【 化 1 3 0 】



30

【 0 4 8 3 】

アセトン (2 m L) 中の 2 - [5 - (4 - クロロ - フェニル) - 2 - メチル - チオフェン - 3 - イル] - 3 - メトキシ - 5 - (テトラヒドロ - フラン - 3 - イルメチル) - シクロペント - 2 - エノン (1 5 0 m g 、 0 . 3 7 m m o l) の溶液に、2 N 塩酸 (2 m L) を添加し、反応物を、1 2 0 になるまで、マイクロ波照射で 6 0 分間加熱した。粗反応

40

50

物を、酢酸エチル（25 mL）で希釈し、飽和塩化アンモニウム水溶液（25 mL）、ブライン（25 mL）で洗浄した。溶媒を、減圧下で除去し、残渣を、質量直結分取HPLCで精製し、2-[5-(4-クロロ-フェニル)-2-メチル-チオフェン-3-イル]-4-(テトラヒドロ-フラン-3-イルメチル)-シクロヘキサン-1,3-ジオン（15 mg）を得た。

【0484】

HPLC-MSを特徴とする化合物を、以下に記載される3つの方法のうちの1つを用いて分析した。

【0485】

方法A

HPLC-MSを特徴とする化合物を、Waters Atlantis dC18カラム（カラムの長さ20 mm、カラムの内径3 mm、粒径3ミクロン、温度40）、Watersフォトダイオードアレイ、およびMicromass ZQ2000を装備する、Waters 2795 HPLCを用いて分析した。以下の勾配表に従って、3分間の実行時間で分析を行った。

【0486】

【表11】

時間 (分)	溶媒A (%)	溶媒B (%)	流量 (mL/分)
0.00	90.0	10.0	2.00
0.25	90.0	10.0	2.00
2.00	10.0	90.0	2.00
2.50	10.0	90.0	2.00
2.60	90.0	10.0	2.00
3.0	90.0	10.0	2.00

溶媒A：0.1%HCOOHを含有するH₂O

溶媒B：0.1%HCOOHを含有するCH₃CN

10

20

30

【0487】

方法B

HPLC-MSを特徴とする化合物を、Waters Atlantis dC18 ISカラム（カラムの長さ20 mm、カラムの内径3 mm、粒径3ミクロン）、Waters 2996 フォトダイオードアレイ、Waters 2420 ELS D、およびMicromass ZQ2000を装備する、1525マイクロポンプHPLCを有するWaters 2777 インジェクタを用いて分析した。以下の勾配表に従って、3分の実行時間で分析を行った。

【0488】

40

【表 1 2】

時間 (分)	溶媒 A (%)	溶媒 B (%)	流量 (mL/分)
0.00	95.0	5	1.300
2.50	0.00	100	1.300
2.80	0.00	100	1.300
2.90	95.0	5	1.300

溶媒 A : 0. 05% TFA を有する H₂O
 溶媒 B : 0. 05% TFA を有する CH₃CN

10

【0489】

方法 C :

HPLC - MS を特徴とする化合物を、Waters Xterra カラム（カラムの長さ 50 mm、カラムの内径 4.6 mm、粒径 3.5 ミクロン、温度 40）、Waters フォトダイオードアレイ、および Micro mass ZQ 2000 を装備する、 Finnigan Surveyor MSQ Plus を用いて分析した。以下の勾配表に従って、6 分の実行時間で分析を行った。

20

【0490】

【表 1 3】

時間 (分)	溶媒 A (%)	溶媒 B (%)	流量 (mL/分)
0.00	90.0	10.0	1.30
3.80	0.00	100	1.30
4.80	0.00	100	1.30
5.00	90.0	10.0	1.30
6.00	90.0	10.0	1.30

溶媒 A : 0. 05% HCOOH を含有する H₂O
 溶媒 B : 0. 05% HCOOH を含有する CH₃CN

30

【0491】

方法 D

UPLC - MS を特徴とする化合物を、Waters Atlantis dC18 カラム（カラムの長さ 20 mm、カラムの内径 3 mm、粒径 3 ミクロン、温度 40）、Waters フォトダイオードアレイ、および Micro mass ZQ 2000 を装備する Waters Acuity UPLC を用いて分析した。以下の勾配表に従って、2 分の実行時間で分析を行った。

50

【0492】

【表14】

時間 (分)	溶媒 A (%)	溶媒 B (%)	流量 (mL/分)
0.00	90.0	10.0	2.00
1.50	10.0	90.0	2.00
1.75	10.0	90.0	2.00
1.9	90.0	10.0	2.00
2.00	90.0	10.0	2.00

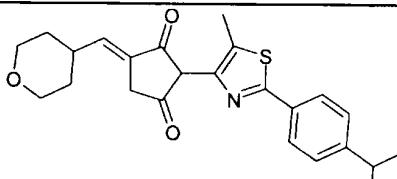
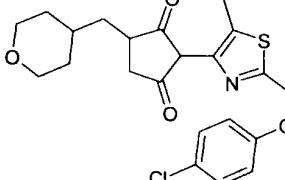
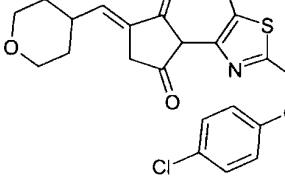
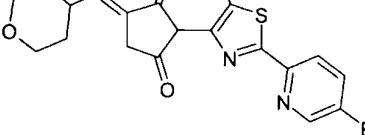
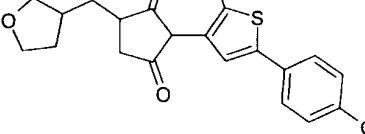
溶媒A : 0.1% HCOOHを含有するH₂O溶媒B : 0.1% HCOOHを含有するCH₃CN

10

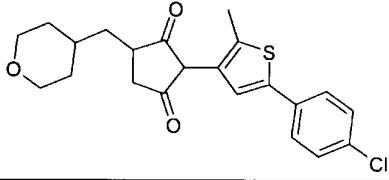
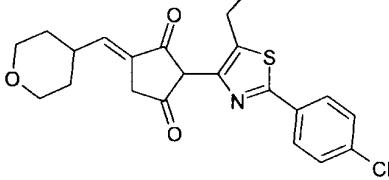
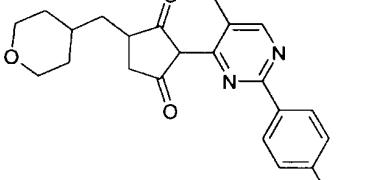
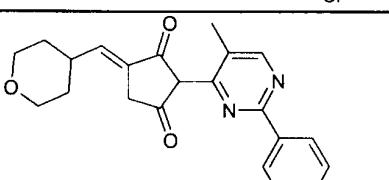
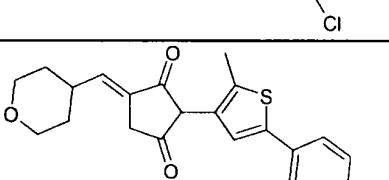
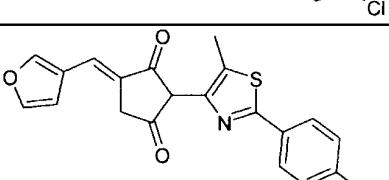
20

【表 1 5】

表 A 1

化合物番号	構造	LC/MS、NMR、または他の物理的データ	
A1		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =410 rt=1.43 分	10
A2		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =434、436 rt=1.03 分	
A3		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =432、434 rt=1.16 分	20
A4		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =447、449 rt=1.12 分	
A5		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =389、391 rt=0.94 分	30

【表 1 6】

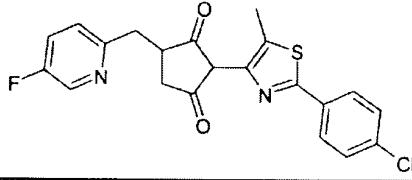
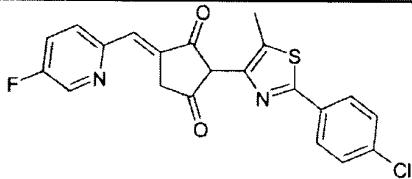
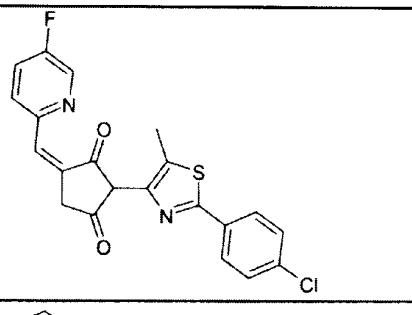
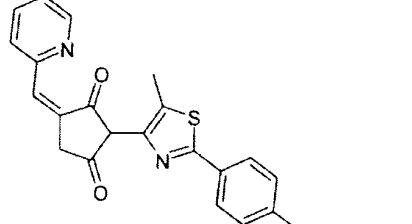
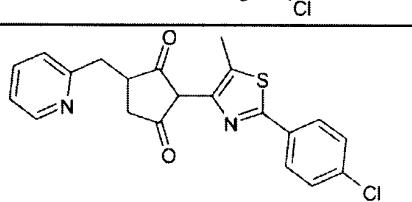
A6		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =403、405 rt=0.99 分
A7		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =416、418 rt=1.35 分
A8		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =399、401 rt=1.00 分
A9		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =397、399 rt=1.04 分
A10		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =401、403 rt=1.01 分
A11		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =384、386 rt=1.36 分

10

20

30

【表 1 7】

A12		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =415、417 rt=1.03 分
A13		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =413、415 rt=1.03 分
A14		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =413、415 rt=1.41 分
A15		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =395、397 rt=1.24 分
A16		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =397、399 rt=0.79 分

10

20

30

【表 1 8】

A17		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =370 rt=1.02 分
A18		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =404、406 rt=1.12 分
A19		LC/MS (方法 A) ES ⁺ : MH ⁺ =341、342 rt=1.14 分
A20		LC/MS (方法 A) ES ⁺ : MH ⁺ =398、400 rt=1.41 分
A21		LC/MS (方法 A) ES ⁺ : MH ⁺ =396、398 rt=1.45 分
A22		LC/MS (方法 A) ES ⁺ : MH ⁺ =396、398 rt=1.59 分

10

20

30

【表 1 9】

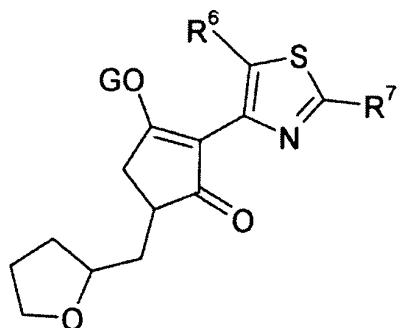
A23		LC/MS (方法 A) ES ⁺ : MH ⁺ =385、387 rt=1.40 分
A24		LC/MS (方法 D) ES ⁺ : MH ⁺ =402、404 rt=1.27 分
A25		LC/MS (方法 A) ES ⁺ : MH ⁺ =387、389 rt=1.35 分

40

【0493】

50

表1は、以下の型の98個の化合物を包含し、
【0494】
【化131】



【0495】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、以下の表1に記載される通りである。

【0496】

【表 20】

化合物番号	R ⁶	R ⁷
1. 001	CH ₃	H
1. 002	CH ₃	F
1. 003	CH ₃	Cl
1. 004	CH ₃	Br
1. 005	CH ₃	I
1. 006	CH ₃	CH ₃
1. 007	CH ₃	CH ₂ CH ₃
1. 008	CH ₃	<i>n</i> -Pr
1. 009	CH ₃	<i>i</i> -Pr
1. 010	CH ₃	<i>n</i> -Bu
1. 011	CH ₃	<i>i</i> -Bu
1. 012	CH ₃	<i>t</i> -Bu
1. 013	CH ₃	OCH ₃
1. 014	CH ₃	OCH ₂ CH ₃
1. 015	CH ₃	O <i>n</i> -Pr
1. 016	CH ₃	O <i>i</i> -Pr
1. 017	CH ₃	-CCH
1. 018	CH ₃	-CH=CH ₂
1. 019	CH ₃	フェニル
1. 020	CH ₃	2-フルオロフェニル
1. 021	CH ₃	2-クロロフェニル
1. 022	CH ₃	2-トリフルオロメチルフェニル
1. 023	CH ₃	2-ニトロフェニル
1. 024	CH ₃	2-メチルフェニル
1. 025	CH ₃	2-メタンスルホニルフェニル
1. 026	CH ₃	2-シアノフェニル

10

20

30

【表 2 1】

1. 027	CH ₃	3-フルオロフェニル
1. 028	CH ₃	3-クロロフェニル
1. 029	CH ₃	3-トリフルオロメチルフェニル
1. 030	CH ₃	3-ニトロフェニル
1. 031	CH ₃	3-メチルフェニル
1. 032	CH ₃	3-メタンスルホニルフェニル
1. 033	CH ₃	3-シアノフェニル
1. 034	CH ₃	4-フルオロフェニル
1. 035	CH ₃	4-クロロフェニル
1. 036	CH ₃	4-ブロモフェニル
1. 037	CH ₃	4-ジフルオロメトキシフェニル
1. 038	CH ₃	2-フルオロ-4-クロロフェニル
1. 039	CH ₃	3-フルオロ-4-クロロフェニル
1. 040	CH ₃	2-クロロ-4-クロロフェニル
1. 041	CH ₃	2-クロロ-4-フルオロフェニル
1. 042	CH ₃	3-クロロ-4-クロロフェニル
1. 043	CH ₃	3-クロロ-4-フルオロフェニル
1. 044	CH ₃	2-メチル-4-クロロフェニル
1. 045	CH ₃	4-トリフルオロメチルフェニル

10

20

【表 2 2】

1. 046	CH ₃	4-ニトロフェニル
1. 047	CH ₃	4-メチルフェニル
1. 048	CH ₃	4-メタンスルホニルフェニル
1. 049	CH ₃	4-シアノフェニル
1. 050	CH ₂ CH ₃	H
1. 051	CH ₂ CH ₃	F
1. 052	CH ₂ CH ₃	Cl
1. 053	CH ₂ CH ₃	Br
1. 054	CH ₂ CH ₃	I
1. 055	CH ₂ CH ₃	CH ₃
1. 056	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
1. 057	CH ₂ CH ₃	n-Pr
1. 058	CH ₂ CH ₃	i-Pr
1. 059	CH ₂ CH ₃	n-Bu
1. 060	CH ₂ CH ₃	i-Bu
1. 061	CH ₂ CH ₃	t-Bu
1. 062	CH ₂ CH ₃	OCH ₃
1. 063	CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃
1. 064	CH ₂ CH ₃	O <i>n</i> -Pr
1. 065	CH ₂ CH ₃	O <i>i</i> -Pr
1. 066	CH ₂ CH ₃	-CCH
1. 067	CH ₂ CH ₃	-CH=CH ₂
1. 068	CH ₂ CH ₃	フェニル
1. 069	CH ₂ CH ₃	2-フルオロフェニル
1. 070	CH ₂ CH ₃	2-クロロフェニル
1. 071	CH ₂ CH ₃	2-トリフルオロメチルフェニル
1. 072	CH ₂ CH ₃	2-ニトロフェニル

10

20

30

【表 2 3】

1. 073	CH ₂ CH ₃	2-メチルフェニル
1. 074	CH ₂ CH ₃	2-メタンスルホニルフェニル
1. 075	CH ₂ CH ₃	2-シアノフェニル
1. 076	CH ₂ CH ₃	3-フルオロフェニル
1. 077	CH ₂ CH ₃	3-クロロフェニル
1. 078	CH ₂ CH ₃	3-トリフルオロメチルフェニル
1. 079	CH ₂ CH ₃	3-ニトロフェニル
1. 080	CH ₂ CH ₃	3-メチルフェニル
1. 081	CH ₂ CH ₃	3-メタンスルホニルフェニル
1. 082	CH ₂ CH ₃	3-シアノフェニル
1. 083	CH ₂ CH ₃	4-フルオロフェニル
1. 084	CH ₂ CH ₃	4-クロロフェニル
1. 085	CH ₂ CH ₃	4-ブロモフェニル
1. 086	CH ₂ CH ₃	4-ジフルオロメトキシフェニル
1. 087	CH ₂ CH ₃	2-フルオロ-4-クロロフェニル
1. 088	CH ₂ CH ₃	3-フルオロ-4-クロロフェニル
1. 089	CH ₂ CH ₃	2-クロロ-4-クロロフェニル
1. 090	CH ₂ CH ₃	2-クロロ-4-フルオロフェニル
1. 091	CH ₂ CH ₃	3-クロロ-4-クロロフェニル
1. 092	CH ₂ CH ₃	3-クロロ-4-フルオロフェニル

10

20

【表 2 4】

1. 093	CH ₂ CH ₃	2-メチル-4-クロロフェニル
1. 094	CH ₂ CH ₃	4-トリフルオロメチルフェニル
1. 095	CH ₂ CH ₃	4-ニトロフェニル
1. 096	CH ₂ CH ₃	4-メチルフェニル
1. 097	CH ₂ CH ₃	4-メタンスルホニルフェニル
1. 098	CH ₂ CH ₃	4-シアノフェニル

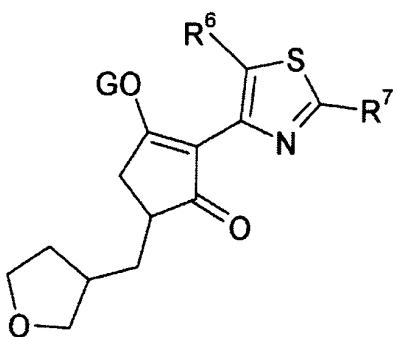
30

【0 4 9 7】

表 2 は、以下の型の 98 個の化合物を包含し、

【0 4 9 8】

【化132】



10

【0499】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

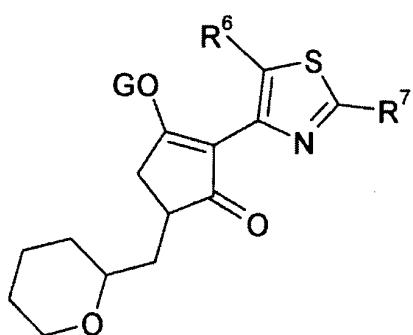
【0500】

表3は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0501】

【化133】

20



30

【0502】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

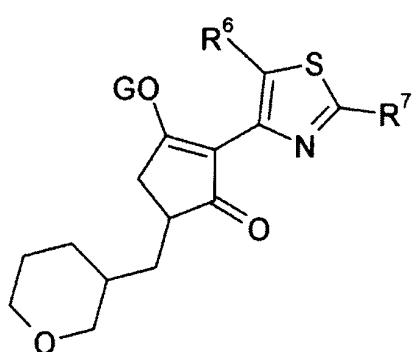
【0503】

表4は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0504】

【化134】

40



【0505】

50

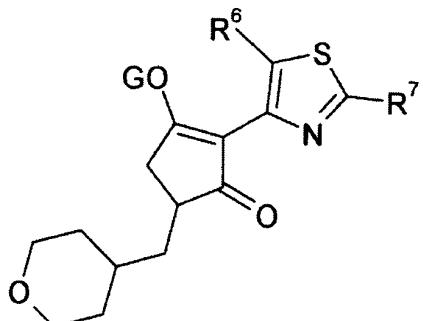
式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

【0506】

表5は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0507】

【化135】



10

【0508】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

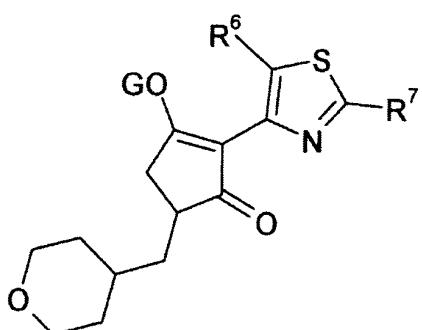
【0509】

20

表6は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0510】

【化136】



30

【0511】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

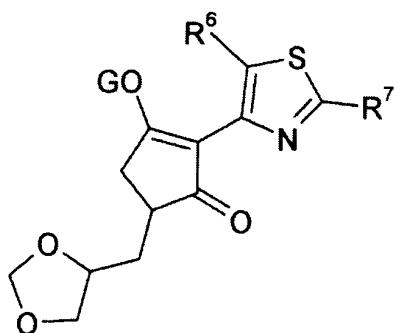
【0512】

表7は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0513】

40

【化137】



10

【0514】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

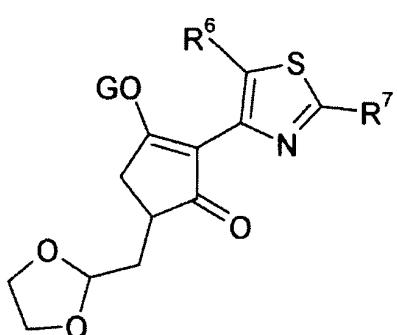
【0515】

表8は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0516】

【化138】

20



30

【0517】

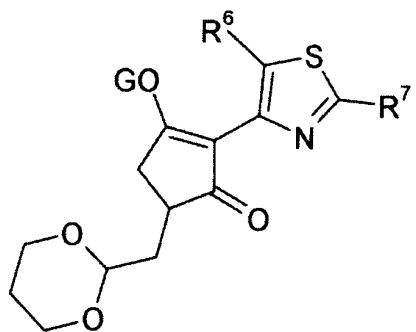
式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

【0518】

表8は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0519】

【化139】



40

【0520】

50

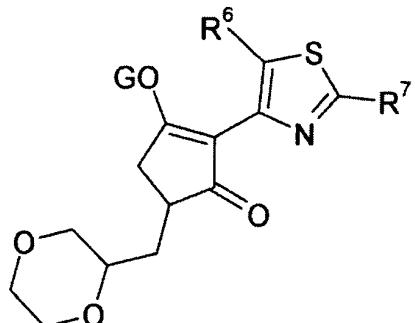
式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

【0521】

表9は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0522】

【化140】



10

【0523】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

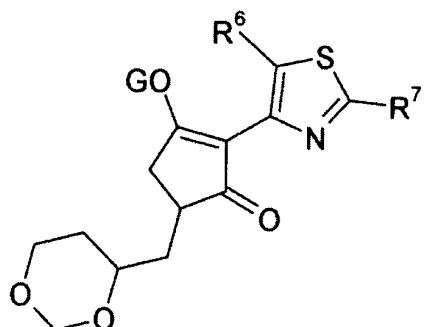
【0524】

20

表10は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0525】

【化141】



30

【0526】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

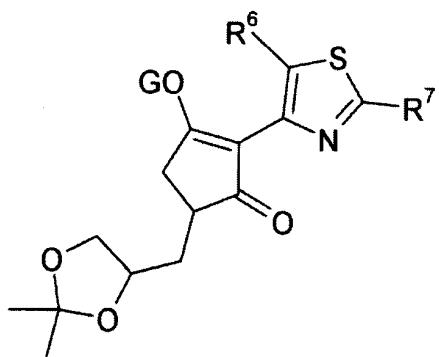
【0527】

表11は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0528】

40

【化142】



10

【0529】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

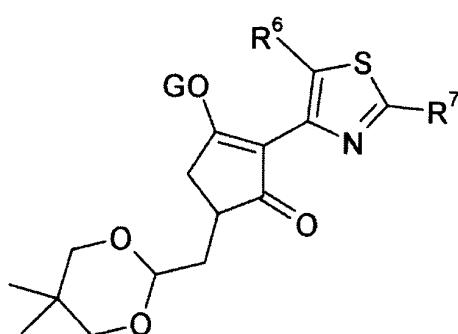
【0530】

表12は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0531】

【化143】

20



30

【0532】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

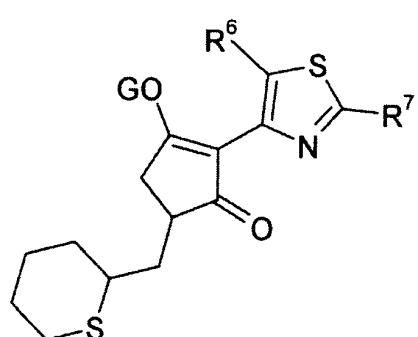
【0533】

表13は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0534】

【化144】

40



【0535】

50

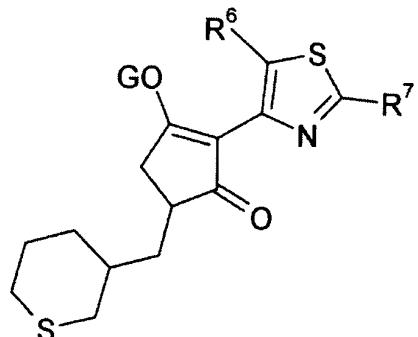
式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

【0536】

表14は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0537】

【化145】



10

【0538】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

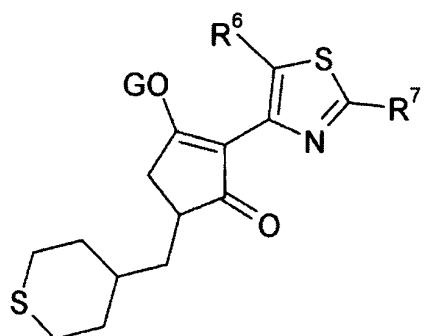
【0539】

20

表15は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0540】

【化146】



30

【0541】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

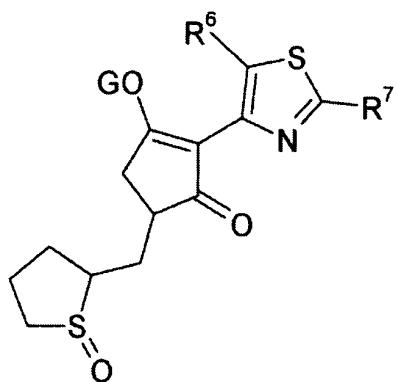
【0542】

表16は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0543】

40

【化147】



10

【0544】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

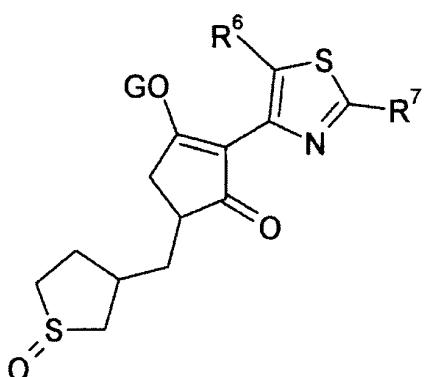
【0545】

表17は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0546】

【化148】

20



30

【0547】

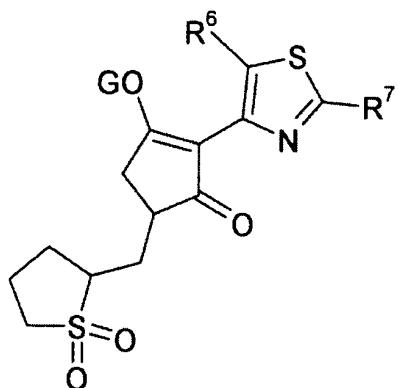
式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

【0548】

表18は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0549】

【化149】



【0550】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

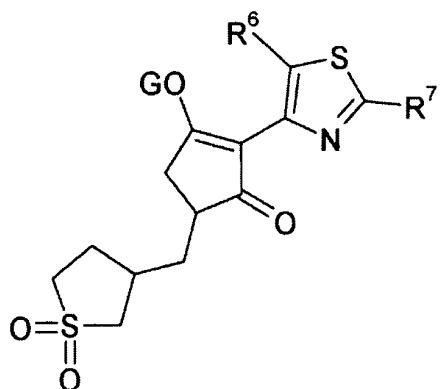
【0551】

表19は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0552】

【化150】

20



【0553】

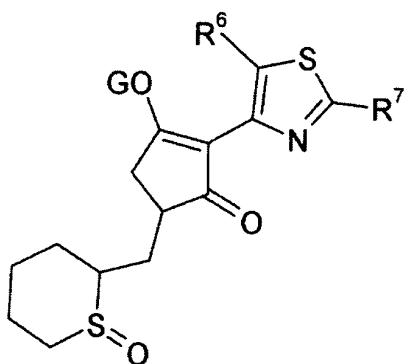
式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

【0554】

表20は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0555】

【化151】



10

【0556】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

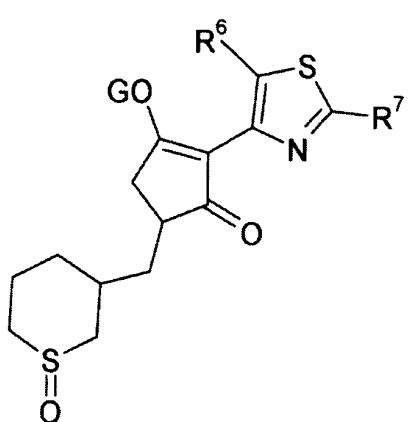
【0557】

表21は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0558】

【化152】

20



30

【0559】

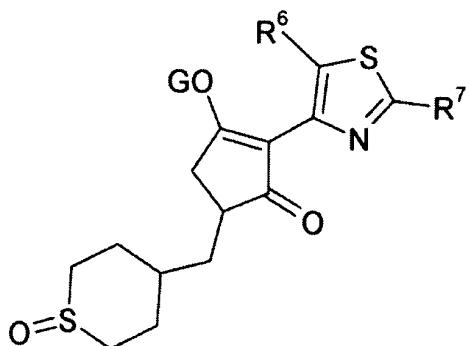
式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

【0560】

表22は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0561】

【化153】



【0562】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

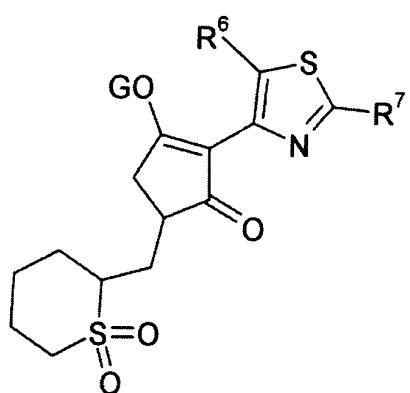
【0563】

表23は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0564】

【化154】

20



【0565】

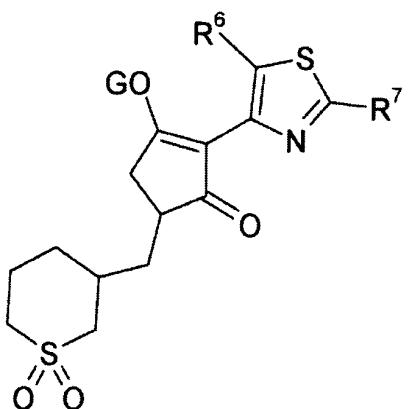
式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

【0566】

表24は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0567】

【化155】



10

【0568】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

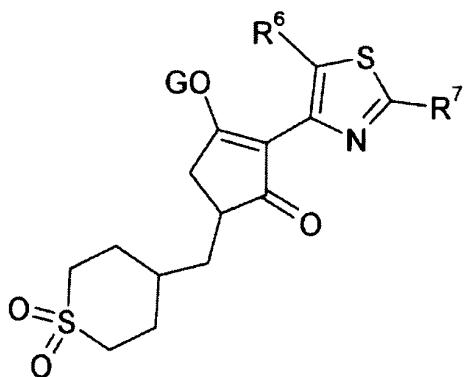
【0569】

表25は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0570】

【化156】

20



30

【0571】

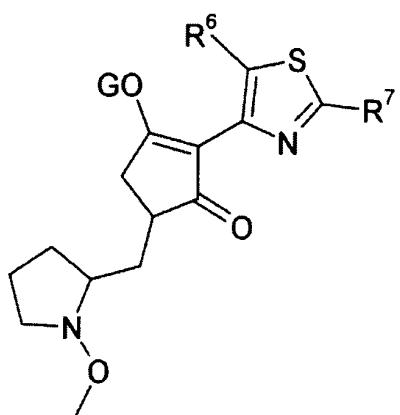
式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

【0572】

表26は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0573】

【化157】



【0574】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

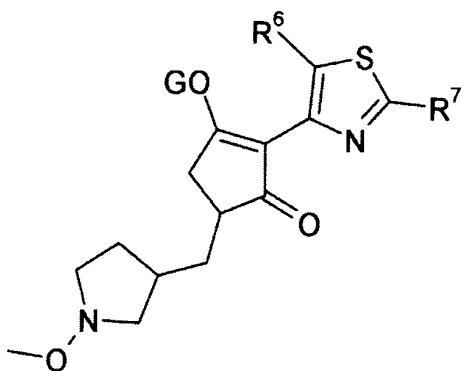
【0575】

表26は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0576】

【化158】

20



【0577】

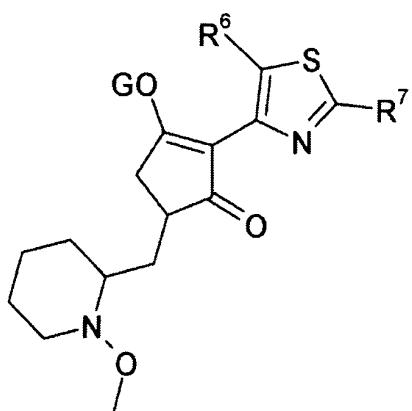
式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

【0578】

表28は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0579】

【化159】



【0580】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

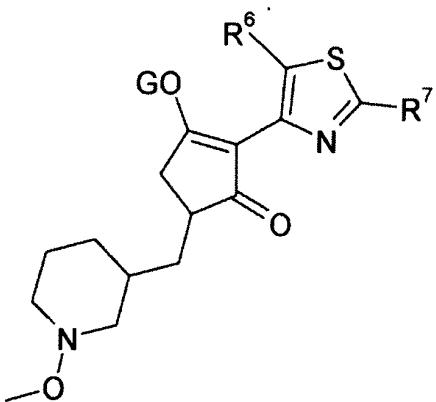
【0581】

表29は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0582】

【化160】

20



【0583】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

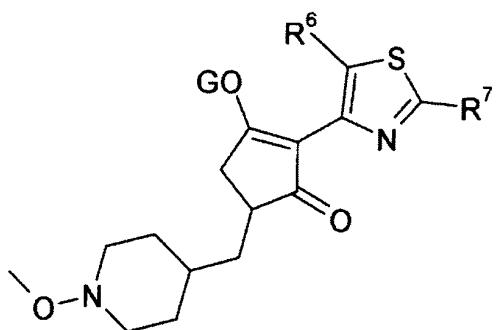
【0584】

表30は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0585】

40

【化161】



【0586】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

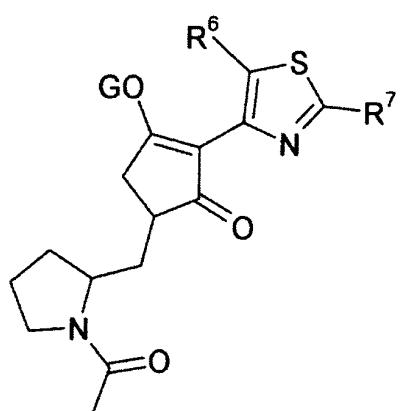
【0587】

表31は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0588】

【化162】

20



【0589】

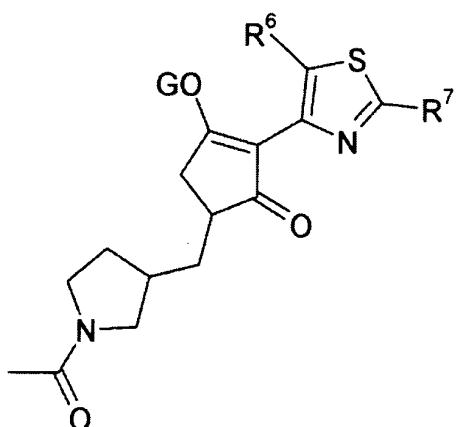
式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

【0590】

表32は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0591】

【化163】



10

【0592】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

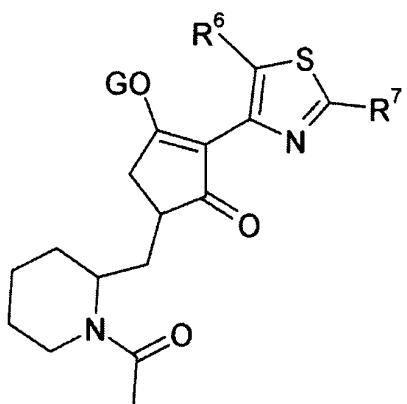
【0593】

表33は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0594】

【化164】

20



30

【0595】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

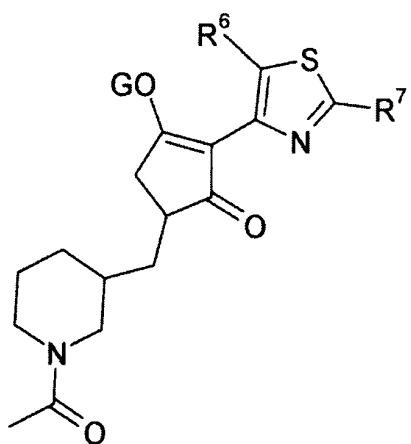
【0596】

表34は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0597】

40

【化165】



10

【0598】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

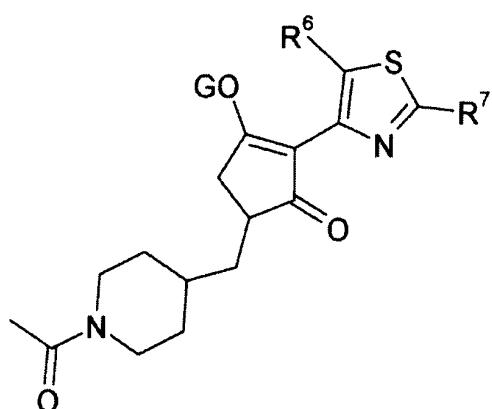
【0599】

表35は、以下の型の98個の化合物を包含し、

20

【0600】

【化166】



30

【0601】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

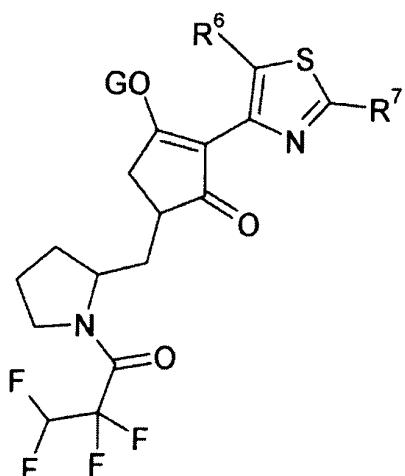
【0602】

表36は、以下の型の98個の化合物を包含し、

40

【0603】

【化167】



10

【0604】

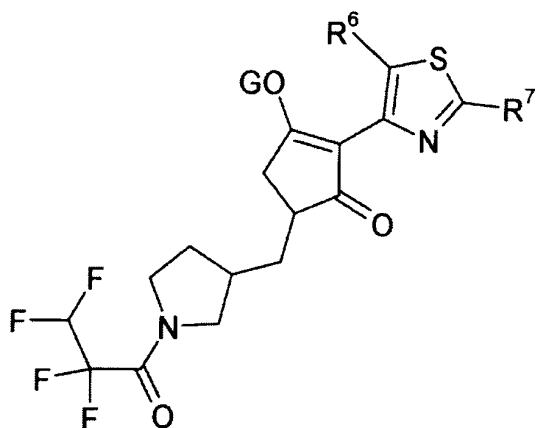
式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

【0605】

表37は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0606】

【化168】



30

【0607】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

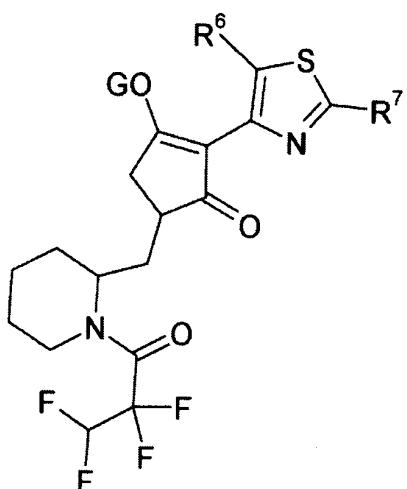
【0608】

表38は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0609】

40

【化169】



【0610】

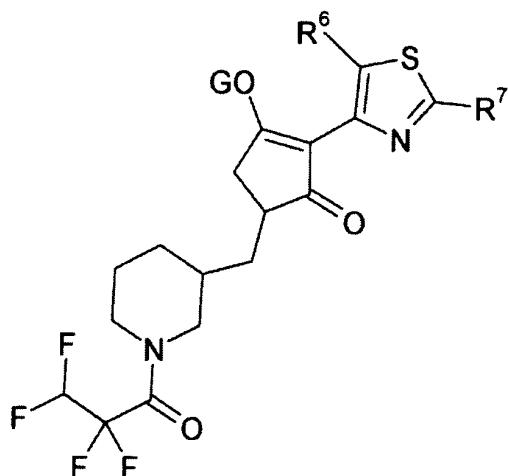
式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

【0611】

表39は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0612】

【化170】



【0613】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

【0614】

表40は、以下の型の98個の化合物を包含し、

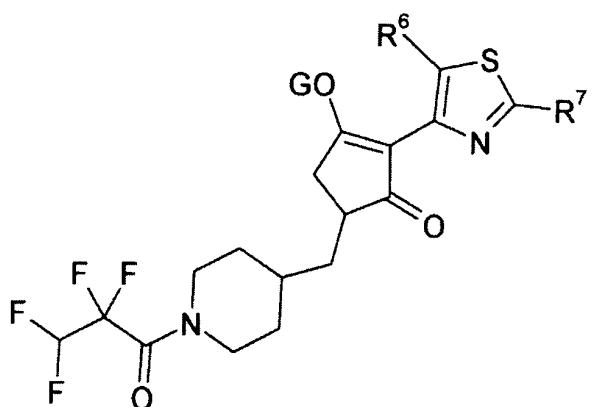
【0615】

30

30

40

【化171】



【0616】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

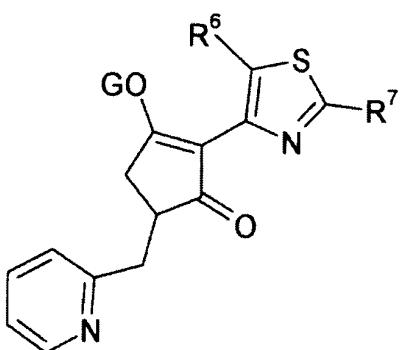
【0617】

表41は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0618】

【化172】

20



【0619】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

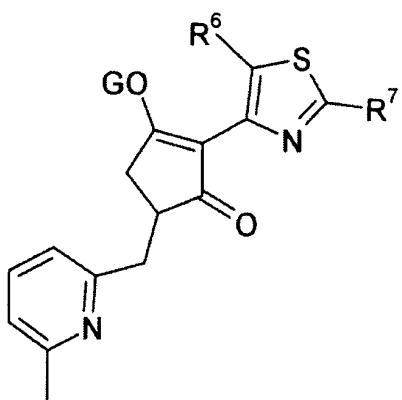
【0620】

表42は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0621】

30

【化173】



10

【0622】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

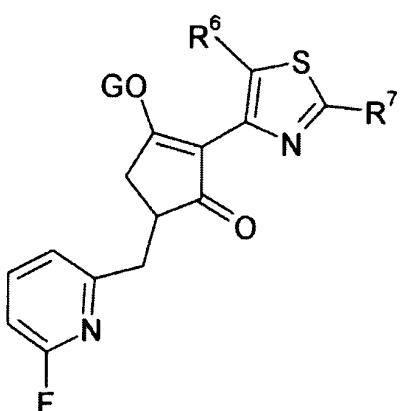
【0623】

表43は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0624】

【化174】

20



30

【0625】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

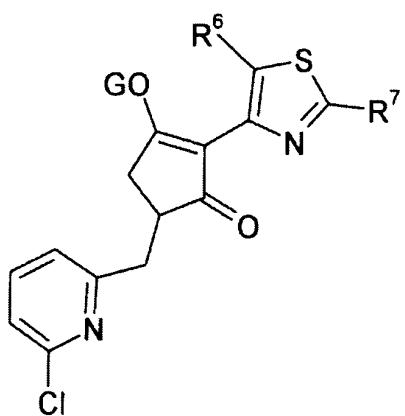
【0626】

表44は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0627】

40

【化175】



10

【0628】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

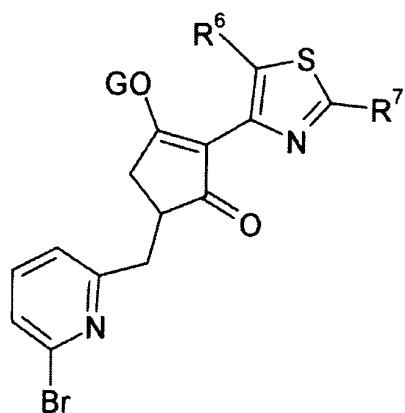
【0629】

表44は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0630】

【化176】

20



30

【0631】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

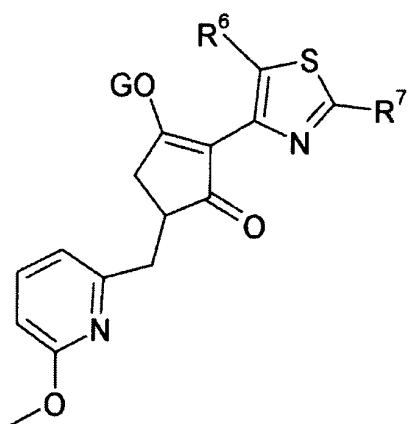
【0632】

表45は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0633】

40

【化177】



10

【0634】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

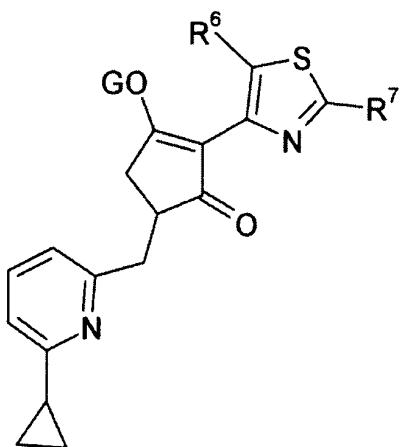
【0635】

表46は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0636】

【化178】

20



30

【0637】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

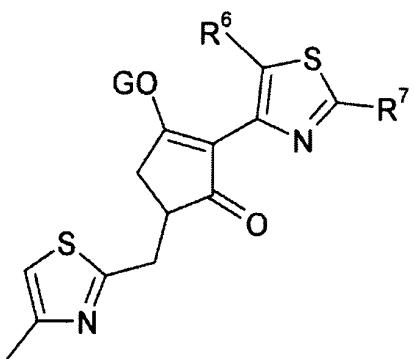
【0638】

表47は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0639】

40

【化179】



【0640】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

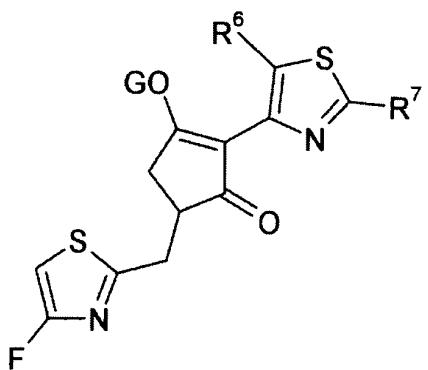
【0641】

表48は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0642】

【化180】

20



【0643】

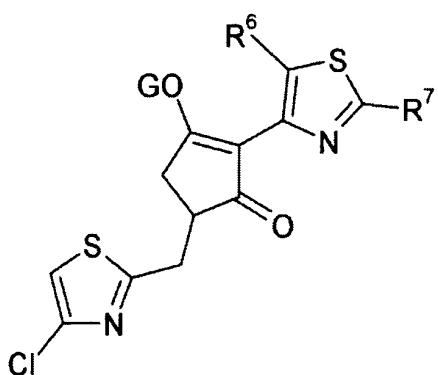
式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

【0644】

表49は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0645】

【化181】



【0646】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

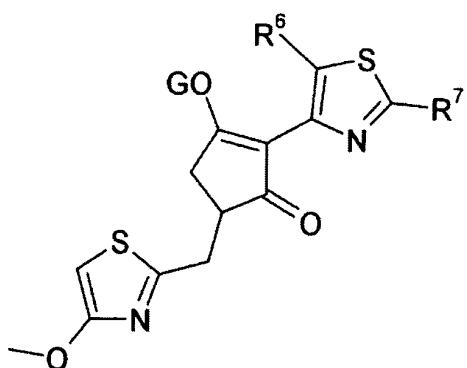
【0647】

表50は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0648】

【化182】

20



【0649】

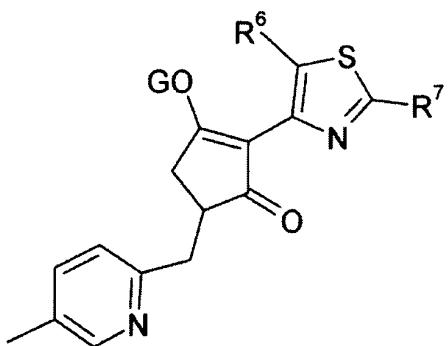
式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

【0650】

表51は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0651】

【化183】



【0652】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

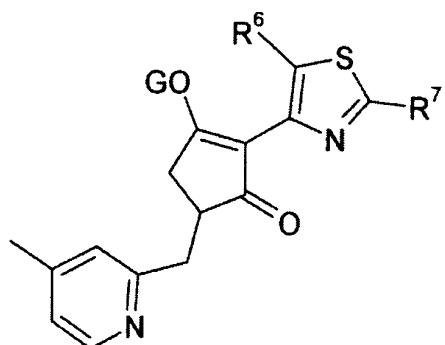
【0653】

表52は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0654】

【化184】

20



30

【0655】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

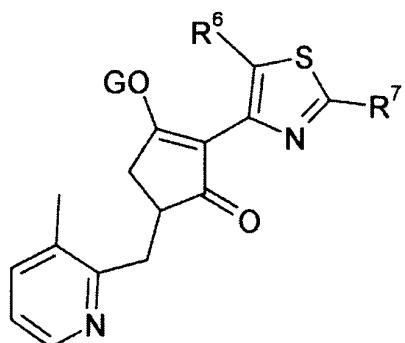
【0656】

表54は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0657】

【化185】

40



50

【0658】

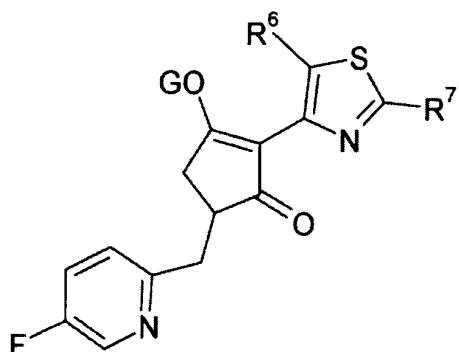
式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

【0659】

表55は、以下の型の98個の化合物を包含し、

【0660】

【化186】



10

【0661】

式中、Gは水素であり、かつR⁶およびR⁷は、表1に記載される通りである。

20

【0662】

生物学的実施例

実施例A:

様々な試験種の種子を、鉢中の標準の土壤に蒔いた。温室中の制御された条件下(24/16、日中/夜間、14時間の光、65%湿度)で、1日間の栽培後(発芽前)または8日間の栽培後(発芽後)、0.5%のTween 20(ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、CAS RN 9005-64-5)を含有するアセトン/水(50:50)溶液中の技術上の活性成分の製剤由来の噴霧水溶液を、植物に噴霧した。

【0663】

次に、試験植物を、温室中の制御された条件下(24/16、日中/夜間、14時間の光、65%湿度)で、成長させ、1日2回水をやった。発芽前および発芽後過程の13日後、試験を評価した(100=植物への全損傷、0=植物への損傷なし)。

30

【0664】

試験植物:

ペレニアルライグラス(LOLPE)、ノスズメノテッポウ(ALOMY)、ヒエ(ECHCG)、およびカラスマギ(AVEFA)

【0665】

【表 25】

発芽後活性

化合物番号	比率 g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A1	250	0	10	10	0
A2	250	10	10	20	0
A3	250	0	10	20	0
A4	250	0	20	70	0
A5	250	30	50	80	50
A6	250	0	50	60	0
A7	250	60	90	100	100
A8	250	50	50	90	50
A9	250	40	20	100	60
A10	250	10	20	70	0
A11	250	0	10	80	0
A12	250	100	100	100	90
A13	250	0	10	20	10
A15	250	0	10	20	0
A16	250	100	90	100	100
A17	250	100	90	100	90
A18	250	100	100	100	100
A19	250	0	20	40	10
A20	250	90	80	100	90
A21	250	60	70	90	30
A22	250	50	70	90	60
A23	250	100	90	100	100
A24	250	90	100	100	90
A25	250	100	100	100	100

10

20

30

【表26】

発芽前活性

化合物番号	比率g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A1	10	10	50	0	A1
A7	80	70	100	70	A7
A8	80	50	100	60	A8
A9	70	10	100	50	A9
A12	100	100	100	90	A12
A16	90	90	100	80	A16
A17	100	70	100	50	A17
A18	100	80	100	90	A18
A20	70	40	100	20	A20
A21	90	40	90	10	A21
A22	60	40	70	20	A22
A23	100	90	100	90	A23
A24	100	60	100	60	A24
A25	90	70	100	70	A25

10

20

【0666】

実施例B:

冬小麦品種「H e r e w a r d」の種子を、鉢中の標準の土壤に蒔いた。温室中の制御された条件下(24/16、日中/夜間、14時間の光、65%湿度)での8日間の栽培後、0.5%のT w e e n 2 0(ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、C A S R N 9 0 0 5 - 6 4 - 5)を含有するアセトン/水(50:50)溶液中の技術上の活性成分の製剤由来の噴霧水溶液を、植物に噴霧した。

【0667】

30

冬小麦品種「H e r e w a r d」の種子は、温室試験の開始前に、乾燥種子1キログラム当たり0.5グラムの比率で、穀類除草剤薬害軽減剤の可溶性粉末製剤、クロキントセットメキシルで処理された種子であった。試験化合物の施用の8日前に、1.5インチのプラスチックポット当たり1個の種子を、深さ1cmで砂壤土中に蒔き、水をやり、温室中の制御された条件下(24/16、日中/夜間、14時間の光、65%湿度)で成長させた。発芽後、0.5%のT w e e n 2 0(ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、C A S R N 9 0 0 5 - 6 4 - 5)を含有するアセトン/水(50:50)溶液中の技術上の活性成分の製剤由来の噴霧水溶液を、植物に噴霧した。

【0668】

次に、試験植物を、温室中の制御された条件下(24/16、日中/夜間、14時間の光、65%湿度)で成長させ、1日2回水をやった。発芽前および発芽後過程の13日後、試験を評価した(100=植物への全損傷、0=植物への損傷なし)。

40

【0669】

【表 2 7】

化合物番号	比率 g/ha	冬小麦 (Hereward)	冬小麦 (Hereward) +クロキント セットメキシル
A1	250	20	0
A6	250	10	0
A7	250	90	40
A8	250	20	0
A9	250	50	0
A12	250	70	80
A15	250	10	0
A16	250	60	60
A17	250	60	40
A18	250	80	90
A20	250	70	70
A21	250	20	10
A22	250	60	10
A23	250	80	60
A24	250	70	0
A25	250	80	40

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
A 01 N	43/78	(2006.01)
A 01 N	43/10	(2006.01)
A 01 N	43/16	(2006.01)
A 01 N	43/54	(2006.01)
A 01 N	43/56	(2006.01)
A 01 P	13/02	(2006.01)
		A 01 N 43/78
		A 01 N 43/10
		A 01 N 43/16
		A 01 N 43/54
		A 01 N 43/56
		A 01 N 43/56
		G
		A 01 P 13/02

(74)代理人 100117019

弁理士 渡辺 陽一

(74)代理人 100150810

弁理士 武居 良太郎

(74)代理人 100164563

弁理士 佐々木 貴英

(72)発明者 ステファーヌ アンドレ マリー ジャンマール

スイス国, ツェーハー - 4 3 3 2 シュタイン, シャフハウザーシュトラーセ, ツェーノー シンジエンタ クロップ プロテクション ミュンヒビレン アクチングゼルシャフト

(72)発明者 エイドリアン ロングスタッフ

イギリス国, バークシャー アールジー 4 2 6 イーワイ, ブラックネル, ジエロツツ ヒル インターナショナル リサーチ センター, シー/オー シンジエンタ リミテッド

(72)発明者 クリストファー ジョン マシューズ

イギリス国, バークシャー アールジー 4 2 6 イーワイ, ブラックネル, ジエロツツ ヒル インターナショナル リサーチ センター, シー/オー シンジエンタ リミテッド

(72)発明者 クレア ジャネット ラッセル

イギリス国, バークシャー アールジー 4 2 6 イーワイ, ブラックネル, ジエロツツ ヒル インターナショナル リサーチ センター, シー/オー シンジエンタ リミテッド

(72)発明者 ラッセル コリン ピナー

イギリス国, バークシャー アールジー 4 2 6 イーワイ, ブラックネル, ジエロツツ ヒル インターナショナル リサーチ センター, シー/オー シンジエンタ リミテッド

(72)発明者 フランシス キャスリン ウッド

イギリス国, バークシャー アールジー 4 2 6 イーワイ, ブラックネル, ジエロツツ ヒル インターナショナル リサーチ センター, シー/オー シンジエンタ リミテッド

審査官 三木 寛

(56)参考文献 国際公開第02/088098 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 07 D 4 0 1 / 0 8

C 07 D 4 0 5 / 0 8

C 07 D 4 0 9 / 0 8

C 07 D 4 1 7 / 0 8

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)