(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5007302号
(P5007302)
(45)発行日　平成24年8月22日(2012.8.22)　(24)登録日　平成24年6月1日(2012.6.1)

(51)Int.Cl.　F I
C07D 231/16 (2006.01)　C07D 231/16

請求項の数 4　(全 10 頁)

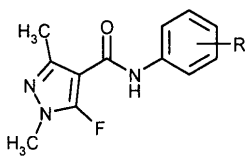
(21)出願番号	特願2008-516178 (P2008-516178)
(86)(22)出願日	平成18年6月7日 (2006.6.7)
(65)公表番号	特表2008-546655 (P2008-546655A)
(43)公表日	平成20年12月25日 (2008.12.25)
(86)国際出願番号	PCT/EP2006/005435
(87)国際公開番号	WO2006/136287
(87)国際公開日	平成18年12月28日 (2006.12.28)
審査請求日	平成21年6月5日 (2009.6.5)
(31)優先権主張番号	102005028293.8
(32)優先日	平成17年6月18日 (2005.6.18)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者　507203353
バイエル・クロップサイエンス・アーゲー
ＢＡＹＥＲ　ＣＲＯＰＳＣＩＥＮＣＥ　ＡＧ
ドイツ国、４０７８９・モンハイム、アルフレート－ノベル－シユトラーセ・５０
(74)代理人　100062007
弁理士　川口　義雄
(74)代理人　100114188
弁理士　小野　誠
(74)代理人　100140523
弁理士　渡邊　千尋
(74)代理人　100119253
弁理士　金山　賢教

最終頁に続く

(54)【発明の名称】カルボキサミド類の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（Ｉ）
【化１】



(I)

［式中、
Ｒは、Ｃ３－Ｃ１２－シクロアルキル、Ｃ３－Ｃ１２－シクロアルケニル、Ｃ６－Ｃ１２－ビシクロアルキル、Ｃ２－Ｃ１２－オキサシクロアルキル、Ｃ４－Ｃ１２－オキサシクロアルケニル、Ｃ３－Ｃ１２－チアシクロアルキル、Ｃ４－Ｃ１２－チアシクロアルケニル若しくはＣ２－Ｃ１２－アザシクロアルキル（ここで、これらは、それぞれ、Ｃ１－Ｃ８－アルキル、Ｃ１－Ｃ８－アルコキシ、ハロゲン及び／又はシアノで、場合により、同じように又は異なったように１置換又は多置換されていてもよい。）であるか、
又は、フェニル（ここで、該フェニルは、場合により、同じように又は異なったように１～５置換されていてもよく、その際、置換基は、それぞれ、リストＷ１から選択される。）であるか、
又は、非置換Ｃ２－Ｃ２０－アルキルであるか、

又は、C_1－C_{20}－アルキル（ここで、該アルキルは、ハロゲン、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、C_1－C_6－アルコキシ、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－ハロアルキルチオ、C_1－C_6－ハロアルキルスルフィニル、C_1－C_6－ハロアルキルスルホニル、C_1－C_6－ハロアルコキシ、C_1－C_6－ハロアルキルアミノ、ハロ－ジ（C_1－C_6－アルキル）アミノ、－$SiR^1R^2R^3$及び／又はC_3－C_6－シクロアルキル（ここで、該シクロアルキル部分自体、ハロゲン、C_1－C_4－アルキル及び／又はC_1－C_4－ハロアルキルで、場合により、同じように又は異なったように１～４置換されていてもよい。）で、同じように又は異なったように１置換又は多置換されている。）であり；

W^1は、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノ、ヒドロキシル、C_1－C_8－アルキル、C_1－C_8－アルコキシ、C_1－C_8－アルキルチオ、C_1－C_8－アルキルスルフィニル、C_1－C_8－アルキルスルホニル、C_2－C_6－アルケニル若しくはC_2－C_6－アルケニルオキシであり、又は、C_1－C_6－ハロアルキル、C_1－C_6－ハロアルコキシ、C_1－C_6－ハロアルキルチオ、C_1－C_6－ハロアルキルスルフィニル若しくはC_1－C_6－ハロアルキルスルホニル（ここで、これらは、いずれの場合も、１～１３個の同一であるか又は異なったハロゲン原子を有している。）であり、又は、C_2－C_6－ハロアルケニル若しくはC_2－C_6－ハロアルケニルオキシ（ここで、これらは、いずれの場合も、１～１１個の同一であるか又は異なったハロゲン原子を有している。）であり、又は、C_3－C_6－シクロアルキル若しくはC_3－C_6－シクロアルキルオキシであり；

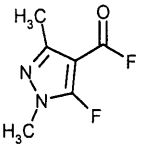
R^1及びR^2は、それぞれ独立して、水素、C_1－C_8－アルキル、C_1－C_8－アルコキシ、C_1－C_4－アルコキシ－C_1－C_4－アルキル、C_1－C_4－アルキルチオ－C_1－C_4－アルキル又はC_1－C_6－ハロアルキルであり；

R^3は、水素、C_1－C_8－アルキル、C_1－C_8－アルコキシ、C_1－C_4－アルコキシ－C_1－C_4－アルキル、C_1－C_4－アルキルチオ－C_1－C_4－アルキル、C_2－C_8－アルケニル、C_2－C_8－アルキニル、C_1－C_6－ハロアルキル、C_2－C_6－ハロアルケニル、C_2－C_6－ハロアルキニル若しくはC_3－C_6－シクロアルキルであり、又は、いずれの場合も場合により置換されてもよいフェノール若しくはフェニルアルキルである。］

で表されるカルボキサミド類を調製する方法であって、

式（ＩＩ）

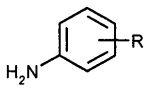
【化２】



(II)

で表される５－フルオロ－１，３－ジメチル－１Ｈ－ピラゾール－４－カルボニルフルオリドを、式（ＩＩＩ）

【化３】



(III)

［式中、Ｒは、上記で定義されているとおりである。］

で表されるアニリン誘導体と、酸受容体の非存在下で反応させることを特徴とする、前記方法。

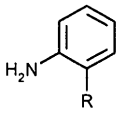
【請求項２】

１２０から１５０℃の温度を使用することを特徴とする、請求項１に記載の調製方法。

【請求項３】

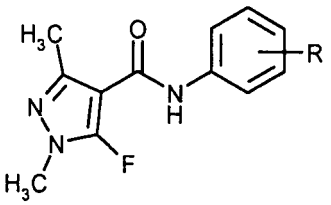
式（ＩＩＩ－１）

【化４】



(III-1)

［式中、Ｒは、請求項１で定義されているとおりである。］
で表されるアニリン誘導体を使用することを特徴とする、請求項１又は２に記載の調製方法。
【請求項４】
式（ＩＩＩ）で表されるアニリン誘導体として、２－（１，３－ジメチルブチル）フェニルアミンを使用することを特徴とする、請求項１、２又は３に記載の調製方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、殺菌活性を有する既知１，３－ジメチル－５－フルオロ－１Ｈ－ピラゾール－４－カルボキサミド類を、酸受容体の非存在下で、対応する酸フッ化物とアニリン誘導体から調製するための新規方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
１，３－ジメチル－５－フルオロ－１Ｈ－ピラゾール－４－カルボキサミド類が、対応する酸フッ化物を所望のアニリン誘導体と反応させることによって得られるということは既に知られている（ｃｆ．　ＥＰ－Ａ０７７６８８９）。その説明によれば、酸受容体として、ジアザビシクロオクタン（ＤＡＢＣＯ）、ジアザビシクロノネン（ＤＢＮ）又はジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）などの二環式第３級アミンを使用するのが好ましい。ＤＡＢＣＯとの反応のみが８０％の収率をもたらす。さらに、ＤＡＢＣＯは、非常に高価であり且つ再利用できないので、工業規模での実施に適していない。
【発明の開示】
【０００３】
式（Ｉ）
【０００４】
【化５】



(I)

［式中、
Ｒは、Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{12}$－シクロアルキル、Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{12}$－シクロアルケニル、Ｃ$_{6}$－Ｃ$_{12}$－ビシクロアルキル、Ｃ$_{2}$－Ｃ$_{12}$－オキサシクロアルキル、Ｃ$_{4}$－Ｃ$_{12}$－オキサシクロアルケニル、Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{12}$－チアシクロアルキル、Ｃ$_{4}$－Ｃ$_{12}$－チアシクロアルケニル若しくはＣ$_{2}$－Ｃ$_{12}$－アザシクロアルキル（ここで、これらは、それぞれ、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{8}$－アルキル、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{8}$－アルコキシ、ハロゲン及び／又はシアノで、場合により、同じように又は異なったように１置換又は多置換されていてもよい。）であるか、
又は、フェニル（ここで、該フェニルは、場合により、同じように又は異なったように１～５置換されていてもよく、その際、置換基は、それぞれ、リストＷ^{1}から選択される。）であるか、
又は、非置換Ｃ$_{2}$－Ｃ$_{20}$－アルキルであるか、
又は、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$－アルキル（ここで、該アルキルは、ハロゲン、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、Ｃ$_{1}$－

C_6－アルコキシ、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－ハロアルキルチオ、C_1－C_6－ハロアルキルスルフィニル、C_1－C_6－ハロアルキルスルホニル、C_1－C_6－ハロアルコキシ、C_1－C_6－ハロアルキルアミノ、ハロージ（C_1－C_6－アルキル）アミノ、－$SiR^1R^2R^3$及び／又はC_3－C_6－シクロアルキル（ここで、該シクロアルキル部分自体、ハロゲン、C_1－C_4－アルキル及び／又はC_1－C_4－ハロアルキルで、場合により、同じように又は異なったように１～４置換されていてもよい。）で、同じように又は異なったように１置換又は多置換されている。）であり；

W^1は、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノ、ヒドロキシル、C_1－C_8－アルキル、C_1－C_8－アルコキシ、C_1－C_8－アルキルチオ、C_1－C_8－アルキルスルフィニル、C_1－C_8－アルキルスルホニル、C_2－C_6－アルケニル若しくはC_2－C_6－アルケニルオキシであり、又は、C_1－C_6－ハロアルキル、C_1－C_6－ハロアルコキシ、C_1－C_6－ハロアルキルチオ、C_1－C_6－ハロアルキルスルフィニル若しくはC_1－C_6－ハロアルキルスルホニル（ここで、これらは、いずれの場合も、１～１３個の同一であるか又は異なったハロゲン原子を有している。）であり、又は、C_2－C_6－ハロアルケニル若しくはC_2－C_6－ハロアルケニルオキシ（ここで、これらは、いずれの場合も、１～１１個の同一であるか又は異なったハロゲン原子を有している。）であり、又は、C_3－C_6－シクロアルキル若しくはC_3－C_6－シクロアルキルオキシであり；

R^1及びR^2は、それぞれ独立して、水素、C_1－C_8－アルキル、C_1－C_8－アルコキシ、C_1－C_4－アルコキシ－C_1－C_4－アルキル、C_1－C_4－アルキルチオ－C_1－C_4－アルキル又はC_1－C_6－ハロアルキルであり；

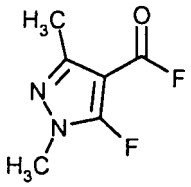
R^3は、水素、C_1－C_8－アルキル、C_1－C_8－アルコキシ、C_1－C_4－アルコキシ－C_1－C_4－アルキル、C_1－C_4－アルキルチオ－C_1－C_4－アルキル、C_2－C_8－アルケニル、C_2－C_8－アルキニル、C_1－C_6－ハロアルキル、C_2－C_6－ハロアルケニル、C_2－C_6－ハロアルキニル若しくはC_3－C_6－シクロアルキルであるか、又は、いずれの場合も場合により置換されてもよいフェノール若しくはフェニルアルキルである。］

で表されるカルボキサミド類が見いだされ、ここで、該カルボキサミド類は、

式（ＩＩ）

【０００５】

【化６】

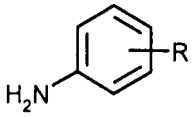


(II)

で表される５－フルオロ－１，３－ジメチル－１Ｈ－ピラゾール－４－カルボニルフルオリドを、式（ＩＩＩ）

【０００６】

【化７】



(III)

［式中、Ｒは、上記で定義されているとおりである。］

で表されるアニリン誘導体と、酸受容体の非存在下で反応させることを特徴とする。

【０００７】

驚くべきことに、本発明の条件下において、高い純度及び高い選択性で、良好な収率で、式（Ｉ）のカルボキサミド類を調製することが可能である。本発明の調製方法のさらな

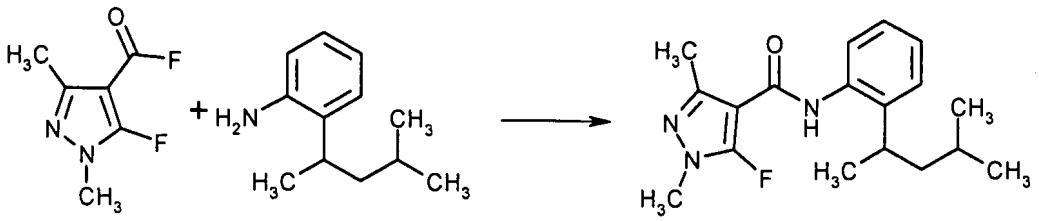
る有利点は、酸受容体を使用しないで実施できるので、後処理がより簡単であるということである。その結果、本発明の調製方法は、さらにまた、より経済的に実施することも可能となる。さらに、反応時間も短縮可能である。

【０００８】

例えば、５－フルオロ－１，３－ジメチル－１Ｈ－ピラゾール－４－カルボニルフルオリドと２－（１，３－ジメチルブチル）フェニルアミンを出発物質として使用する場合、本発明の調製方法は、以下のスキームによって例示することができる。

【０００９】

【化８】



【００１０】

本発明の調製方法の実施において出発物質として使用される式（ＩＩ）の５－フルオロ－１，３－ジメチル－１Ｈ－ピラゾール－４－カルボニルフルオリドは、既知である（ｃｆ．　ＥＰ－Ａ０７７６８８９）。

【００１１】

本発明の調製方法の実施において同様に出発物質として使用されるアニリン誘導体は、概して、式（ＩＩＩ）によって定義される。

【００１２】

Ｒは、好ましくは、C_3－C_8－シクロアルキル、C_3－C_8－シクロアルケニル、C_6－C_{10}－ビシクロアルキル、C_2－C_7－オキサシクロアルキル、C_4－C_7－オキサシクロアルケニル、C_3－C_7－チアシクロアルキル、C_4－C_7－チアシクロアルケニル若しくはC_2－C_7－アザシクロアルキル（ここで、これらは、それぞれ、C_1－C_4－アルキル、C_1－C_4－アルコキシ、フッ素、塩素、臭素及び／又はシアノで、場合により、同じように又は異なったように１～４置換されていてもよい。）であるか、
又は、フェニル（ここで、該フェニルは、同じように又は異なったように１～３置換されており、その際、置換基は、リストW^1から選択される。）であるか、
又は、非置換C_2－C_{12}－アルキル（例えば、エチル、並びに、直鎖又は分枝鎖のプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル及びドデシルなど）であるか、
又は、C_1－C_{12}－アルキル（例えば、メチル、エチル、並びに、直鎖又は分枝鎖のプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル及びドデシルなど）（ここで、該アルキルは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、C_1－C_6－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、C_1－C_4－アルコキシ、C_1－C_4－アルキルアミノ若しくはジ（C_1－C_4－アルキル）アミノで、又は、C_1－C_4－ハロアルキルチオ、C_1－C_4－ハロアルキルスルフィニル、C_1－C_4－ハロアルキルスルホニル、C_1－C_4－ハロアルコキシ、C_1－C_4－ハロアルキルアミノ若しくはハロージ（C_1－C_4－アルキル）アミノ（ここで、これらは、いずれの場合も、１～９個のフッ素原子、塩素原子及び／又は臭素原子を有している。）で、又は、－ＳｉＲ^{1}Ｒ^{2}Ｒ^3、シクロプロピル、ジクロロシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル若しくはシクロヘキシルで、同じように又は異なったように１置換又は多置換されている。）である。

【００１３】

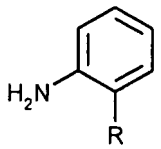
Ｒは、さらに好ましくは、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル若しくはビシクロ［２．２．１］ヘプチルであるか、

又は、４位が１置換されているフェニル、３，４位、２，３位、２，４位若しくは３，５位が同じように若しくは異なったように２置換されているフェニル、若しくは、２，４，６位が同じように若しくは異なったように３置換されているフェニル（ここで、置換基は、それぞれ、リストW^1から選択される。）であるか、
又は、非置換C_3－C_{10}－アルキル（例えば、プロピル、１－メチルエチル、ブチル、１－メチルプロピル、２－メチルプロピル、１，１－ジメチルエチル、ｎ－ペンチル、１－メチルブチル、２－メチルブチル、３－メチルブチル、１，２－ジメチルプロピル、１，１－ジメチルプロピル、２，２－ジメチルプロピル、１－エチルプロピル、ｎ－ヘキシル、１－メチルペンチル、２－メチルペンチル、３－メチルペンチル、４－メチルペンチル、１，２－ジメチルブチル、１，３－ジメチルブチル、２，３－ジメチルブチル、１，１－ジメチルブチル、２，２－ジメチルブチル、３，３－ジメチルブチル、１，１，２－トリメチルプロピル、１，２，２－トリメチルプロピル、１－エチルブチル、２－エチルブチル、１－エチル－３－メチルプロピル、ｎ－ヘプチル、１－メチルヘキシル、１－エチルペンチル、２－エチルペンチル、１－プロピルブチル、オクチル、１－メチルヘプチル、２－メチルヘプチル、１－エチルヘキシル、２－エチルヘキシル、１－プロピルペンチル、２－プロピルペンチル、ノニル、１－メチルオクチル、２－メチルオクチル、１－エチルヘプチル、２－エチルヘプチル、１－プロピルヘキシル、２－プロピルヘキシル、デシル、１－メチルノニル、２－メチルノニル、１－エチルオクチル、２－エチルオクチル、１－プロピルヘプチル及び２－プロピルヘプチルなど）であるか、
又は、C_1－C_{10}－アルキル（例えば、メチル、エチル、プロピル、１－メチルエチル、ブチル、１－メチルプロピル、２－メチルプロピル、１，１－ジメチルエチル、ｎ－ペンチル、１－メチルブチル、２－メチルブチル、３－メチルブチル、１，２－ジメチルプロピル、１，１－ジメチルプロピル、２，２－ジメチルプロピル、１－エチルプロピル、ｎ－ヘキシル、１－メチルペンチル、２－メチルペンチル、３－メチルペンチル、４－メチルペンチル、１，２－ジメチルブチル、１，３－ジメチルブチル、２，３－ジメチルブチル、１，１－ジメチルブチル、２，２－ジメチルブチル、３，３－ジメチルブチル、１，１，２－トリメチルプロピル、１，２，２－トリメチルプロピル、１－エチルブチル、２－エチルブチル、１－エチル－３－メチルプロピル、ｎ－ヘプチル、１－メチルヘキシル、１－エチルペンチル、２－エチルペンチル、１－プロピルブチル、オクチル、１－メチルヘプチル、２－メチルヘプチル、１－エチルヘキシル、２－エチルヘキシル、１－プロピルペンチル、２－プロピルペンチル、ノニル、１－メチルオクチル、２－メチルオクチル、１－エチルヘプチル、２－エチルヘプチル、１－プロピルヘキシル、２－プロピルヘキシル、デシル、１－メチルノニル、２－メチルノニル、１－エチルオクチル、２－エチルオクチル、１－プロピルヘプチル及び２－プロピルヘプチルなど）（ここで、該アルキルは、フッ素、塩素、メチルチオ、エチルチオ、ｎ－プロピルチオ、イソプロピルチオ、ｎ－ブチルチオ、イソブチルチオ、ｓ－ブチルチオ、ｔ－ブチルチオ、ペンチルチオ、ヘキシルチオ、メチルスルホニル、エチルスルホニル、ｎ－プロピルスルホニル、イソプロピルスルホニル、ｎ－ブチルスルホニル、イソブチルスルホニル、ｓ－ブチルスルホニル、ｔ－ブチルスルホニル、メトキシ、エトキシ、ｎ－プロポキシ、イソプロポキシ、ｎ－ブトキシ、イソブトキシ、ｓ－ブトキシ、ｔ－ブトキシ、メチルアミノ、エチルアミノ、ｎ－プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、ｎ－ブチルアミノ、イソブチルアミノ、ｓ－ブチルアミノ、ｔ－ブチルアミノ、ジメチルアミノ、ジイソプロピルアミノ、トリフルオロメチルチオ、トリフルオロメトキシ、－$SiR^1R^2R^3$、シクロプロピル、ジクロロシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル又はシクロヘキシルで、同じように又は異なったように１置換又は多置換されている。）である。

【００１４】

W^1は、好ましくは、フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、メトキシ、エトキシ、ｎ－プロポキシ、ｉ－プロポキシ、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、ジフルオロクロロメトキシ又はトリフルオロエトキシであ

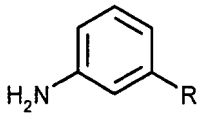
る。
【００１５】
Ｗ[1]は、さらに好ましくは、フッ素、塩素又は臭素である。
【００１６】
Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ独立して、好ましくは、Ｃ[1]－Ｃ[6]－アルキル、Ｃ[1]－Ｃ[6]－アルコキシ、Ｃ[1]－Ｃ[3]－アルコキシ－Ｃ[1]－Ｃ[3]－アルキル又はＣ[1]－Ｃ[3]－アルキルチオ－Ｃ[1]－Ｃ[3]－アルキルである。
【００１７】
Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ独立して、さらに好ましくは、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、メトキシメチル、エトキシメチル、メトキシエチル、エトキシエチル、メチルチオメチル、エチルチオメチル、メチルチオエチル又はエチルチオエチルである。
【００１８】
Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ独立して、最も好ましくは、メチル、メトキシ、メトキシメチル又はメチルチオメチルである。
【００１９】
Ｒ[1]及びＲ[2]は、特に好ましくは、それぞれ、メチルである。
【００２０】
Ｒ[3]は、好ましくは、Ｃ[1]－Ｃ[6]－アルキル、Ｃ[1]－Ｃ[6]－アルコキシ、Ｃ[1]－Ｃ[3]－アルコキシ－Ｃ[1]－Ｃ[3]－アルキル、Ｃ[1]－Ｃ[3]－アルキルチオ－Ｃ[1]－Ｃ[3]－アルキル、Ｃ[3]－Ｃ[6]－シクロアルキル、フェニル又はベンジルである。
【００２１】
Ｒ[3]は、さらに好ましくは、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｓ－ブチル、イソブチル、ｔ－ブチル、メトキシ、エトキシ、ｎ－プロポキシ、イソプロポキシ、ｎ－ブトキシ、ｓ－ブトキシ、イソブトキシ、ｔ－ブトキシ、メトキシメチル、エトキシメチル、メトキシエチル、エトキシエチル、メチルチオメチル、エチルチオメチル、メチルチオエチル、エチルチオエチル、シクロプロピル、フェニル又はベンジルである。
【００２２】
Ｒ[3]は、最も好ましくは、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、イソブチル、ｔ－ブチル、メトキシ、イソプロポキシ、イソブトキシ又はｔ－ブトキシである。
【００２３】
Ｒ[3]は、特に好ましくは、メチルである。
【００２４】
本発明の調製方法においては、式（ＩＩＩ－１）
【００２５】
【化９】



(III-1)

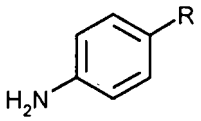
［式中、Ｒは、上記で定義されているとおりである。］
で表されるアニリン誘導体を使用するのが好ましい。
【００２６】
本発明の調製方法においては、式（ＩＩＩ－２）
【００２７】

【化１０】



(III-2)

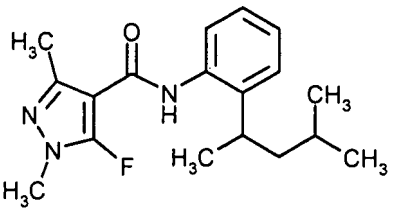
［式中、Ｒは、上記で定義されているとおりである。］
で表されるアニリン誘導体を使用するのも好ましい。
【００２８】
本発明の調製方法においては、式（ＩＩＩ－３）
【００２９】
【化１１】



(III-3)

［式中、Ｒは、上記で定義されているとおりである。］
で表されるアニリン誘導体を使用するのも好ましい。
【００３０】
式（ＩＩＩ－１）で表されるアニリン誘導体を使用するのが特に好ましい。
【００３１】
式（ＩＩＩ）で表されるアニリン誘導体、又は、式（ＩＩＩ－１）、式（ＩＩＩ－２）及び式（ＩＩＩ－３）で表されるアニリン誘導体は、既知であるか、又は、既知方法で調製することができる（ｃｆ．　ＥＰ－Ａ０７７６８８９、ＷＯ０３／０１０１４９）。
【００３２】
本発明の調製方法は、希釈剤の存在下で実施することができる。この目的のために有用な希釈剤としては、不活性な全ての有機溶媒が包含されであり、好ましくは、脂肪族、脂環式又は芳香族の炭化水素類、例えば、石油エーテル、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン又はデカリン；ハロゲン化炭化水素類、例えば、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン又はトリクロロエタン；エーテル類、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルｔ－ブチルエーテル、メチルｔ－アミルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン又はアニソール；ケトン類、例えば、アセトン、ブタノン、メチルイソブチルケトン又はシクロヘキサノン；ニトリル類、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ｎ－ブチロニトリル、ｉ－ブチロニトリル又はベンゾニトリル；アミド類、例えば、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－メチルホルムアニリド、Ｎ－メチルピロリドン又はヘキサメチルホスホルアミドなどを挙げることができ、さらに好ましくは、クロロベンゼン又はトルエンなどである。
【００３３】
本発明の調製方法の実施において、反応温度は比較的広い範囲内でさまざまであり得る。一般に、１２０℃～１５０℃の温度を使用し、好ましくは、１３０℃～１４０℃の温度を使用する。
【００３４】
本発明の調製方法の実施において、式（ＩＩ）で表される５－フルオロ－１，３－ジメチル－１Ｈ－ピラゾール－４－カルボニルフルオリドの１モル当たり、一般に、０．８～１．５モル、好ましくは、等モル量の式（ＩＩＩ）のアニリン誘導体を使用する。
【００３５】
当該反応体の反応性に応じて、反応時間は最長で１０時間までであり得る。しかしながら、変換が完結した場合には、該反応をもっと早く終結させることも可能である。５時間の反応時間が好ましい。

【００３６】
本発明による全プロセスは、一般に、標準圧力下で実施する。しかしながら、加圧下又は減圧下（一般に、０．１バール～１０バール）で実施することも可能である。
【００３７】
本発明の調製方法で調製された式（Ｉ）のカルボキサミド類は、有用な殺菌剤である（ｃｆ．　例えば、ＷＯ０３／０１０１４９）。
【００３８】
式（Ｉ）で表されるカルボキサミド類の本発明による調製について下記実施例において記述し、上記の記載についてさらに例証する。しかしながら、該実施例は、限定的に解釈されるべきではない。
【実施例】
【００３９】
調製実施例
【００４０】
【化１２】



【００４１】
保護ガス（アルゴン）の下で、４０ｍＬのクロロベンゼン中の１８．０５ｇ（１００ｍｍｏｌ）の２－（１，３－ジメチルブチル）フェニルアミンの溶液を、最初に添加する。１６．１７ｇ（１００ｍｍｏｌ）の５－フルオロ－１，３－ジメチル－１Ｈ－ピラゾール－４－カルボニルフルオリドを添加し、得られた混合物を、１３０℃でさらに５時間撹拌する。後処理のために、その混合物を冷却し、１００ｍＬの水を添加する。その混合物を、毎回１００ｍＬの酢酸エチルで３回抽出する。有機相を合して１００ｍＬの水で１回洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水し、減圧下に濃縮する。生じた懸濁液を１００ｍＬと一緒に室温でさらに２時間撹拌する。これにより、２８．２ｇ（理論の８９％）のＮ－［２－（１，３－ジメチルブチル）フェニル］－５－フルオロ－１，３－ジメチル－１Ｈ－ピラゾール－４－カルボキサミドが結晶形態で得られる（融点　１０４～１０６℃）。

フロントページの続き

(74)代理人 100103920
弁理士 大崎 勝真
(74)代理人 100124855
弁理士 坪倉 道明
(72)発明者 ネーフ，アルント
ドイツ国、５８２５６・エナペタル、シヤルペンベルガー・シユトラーセ・２３・アー
(72)発明者 パゼノク，セルゲイ
ドイツ国、４２６９９・ゾーリンゲン、ビツペラオエア・シユトラーセ・５７

審査官 植原 克典

(56)参考文献 特開平９－１７６１２６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07D 231/16
CA/REGISTRY/CASREACT(STN)