

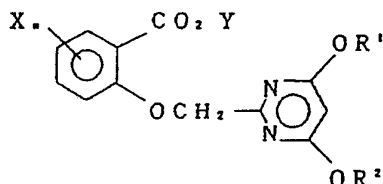


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C07D 239/52	A1	(11) 国際公開番号 WO 92/19603 (43) 国際公開日 1992年11月12日 (12. 11. 1992)
(21) 国際出願番号 PCT/JP92/00560 (22) 国際出願日 1992年4月28日 (28. 04. 92) (30) 優先権データ 特願平3/98511 1991年4月30日 (30. 04. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱油化株式会社 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 佐々木則雄 (SASAKI, Norio) [JP/JP] 工藤祐夫 (KUDO, Sachio) [JP/JP] 渡辺美地 (WATANABE, Michi) [JP/JP] 速藤恵次 (ENDO, Keiji) [JP/JP] 川口真二 (KAWAGUCHI, Shinji) [JP/JP] 〒300-03 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社 筑波総合研究所内 Ibaraki, (JP) (74) 代理人 弁理士 小田島平吉, 外 (ODAJIMA, Heikichi et al.) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : PHENOXYMETHYLPYRIMIDINE DERIVATIVE AND USE THEREOF AS HERBICIDE

(54) 発明の名称 フェノキシメチルピリミジン誘導体およびその除草剤としての利用



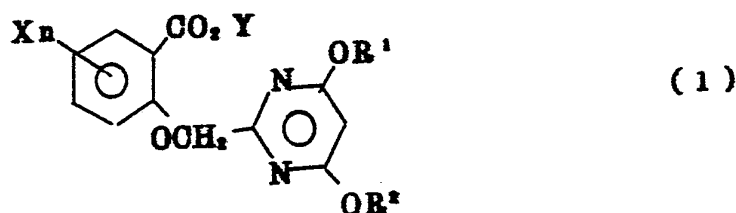
(1)

(57) Abstract

A phenoxyethylpyrimidine derivative represented by general formula (1) and a herbicide containing the same as an active ingredient, wherein X represents halogen, lower alkyl, lower alkoxy, lower acyloxy or nitro; n represents an integer of 0, 1 or 2; Y represents hydrogen, lower alkyl, lower alkenyl, lower alkynyl, substituted lower alkyl, substituted lower alkenyl, substituted lower alkynyl, alkali metal, alkaline earth metal, or optionally alkyl-substituted ammonium; and R¹ and R² represent each independently lower alkyl. This compound has a high herbicidal effect, a wide herbicidal spectrum and a high safety for crops and hence is useful as a herbicide.

(57) 要約

一般式 (1)



で表されるフェノキシメチルピリミジン誘導体およびそれを有効成分とする除草剤。この化合物は殺草効果が高く、殺草スペクトラムが広く、作物に対する安全性が高いので、除草剤として有用である。

式中；

Xは、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アシルオキシ基またはニトロ基を示し、

nは、0、1または2の整数を示し、

Yは、水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、置換低級アルキル基、置換低級アルケニル基、置換低級アルキニル基、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子またはアルキル基で置換されていてもよいアンモニウムカチオンを示し、

R¹およびR²は、各々独立して低級アルキル基を示す。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
AU	オーストラリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
BB	バルバドス	GA	ガボン	MW	マラウイ
BE	ベルギー	GN	ギニア	NL	オランダ
BF	ブルキナファソ	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
BR	ブラジル	IE	アイルランド	RU	ロシア連邦
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU	ソウイェト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャード
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トーゴ
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	UA	ウクライナ
DE	ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
ES	スペイン	ML	マリ		

明 細 書

発明の名称

フェノキシメチルピリミジン誘導体およびその除草剤としての利用

技術分野

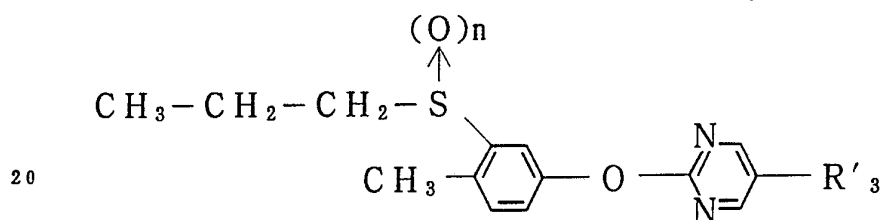
- 5 本発明は、新規なフェノキシメチルピリミジン誘導体およびその除草剤としての利用に関する。更に詳しくは本発明は特定置換基を有するフェニル基と4, 6-ジ低級アルコキシピリミジンの2位とが、酸素原子およびメチレン基を介して結合した構造を有する新規なフェノキシメチルピリミジン誘導体、それを有効成分として含有する除草剤、その除草
- 10 剤を農耕地に施用することによる雑草の除草または防除方法に関する。

背景の技術

従来、フェノキシピリミジン骨格を有する化合物およびその化合物の除草剤としての利用について、長年にわたり多くの提案がなされている。その代表的文献を下記に紹介する。

- 15 (1) 日本特許出願公開54-9297.8号公報

この公報には、代表的な例として下記のフェノキシピリミジン誘導体が開示されている。

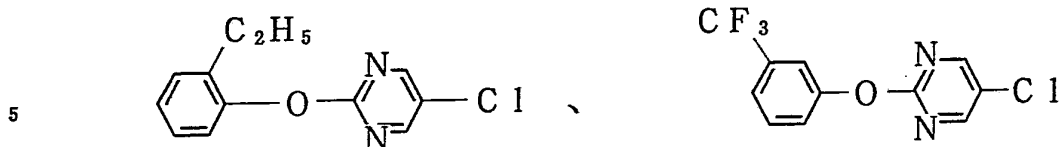


(ここでR'₃はハロゲン原子を示す)

この公報には、上記化合物は殺ダニ作用を有していることが記載されているが、除草作用については何等の示唆もない。

- (2) 日本特許出願公開54-117486号公報

この公報には、下記の如き置換フェノキシピリミジン誘導体が記載され、これらは除草活性を有することが示唆されているが、具体的な除草活性は何等記載されていない。



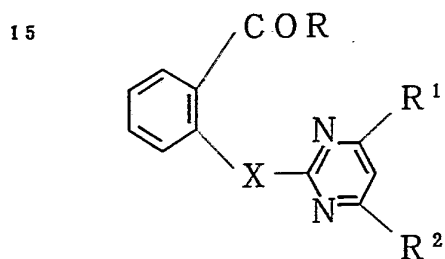
(3) 日本特許出願公開54-55729号公報

この公報には、除草活性を有する例えば下記の如きフェノキシピリミジン誘導体が記載されている。



(4) 日本特許出願公開62-174059号公報

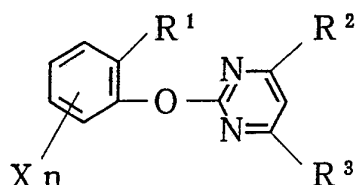
この公報には下記一般式で表わされるピリミジン誘導体およびそれを有効成分として含有する除草剤が記載されている。



(ここでXはOまたはSを示す)

20 (5) 日本特許出願公開63-115870号公報

この公報には、下記一般式で表わされる2-フェノキシピリミジン誘導体およびそれを有効成分とする除草剤が記載されている。



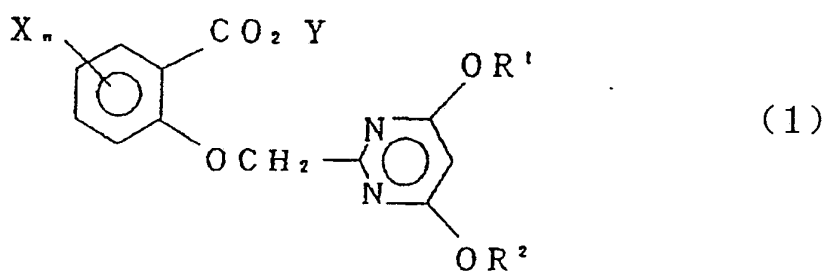
発明が解決しようとする課題

- 5 しかしながら、上記文献中に記載の化合物は、殺草スペクトラム、投下薬量、作物選択性等の面から、実用上必ずしも満足できる性能を有していず、さらに優れた除草剤の開発が望まれている。

本発明者等は、殺草スペクトラムが広く、除草効果が高く且つ作物に対する安全性の優れた除草剤を開発すべく鋭意研究した結果、フェニル
10 基とジ低級アルコキシピリミジンの2位を酸素原子及びメチレン基を介して結合した特定構造のフェノキシメチルピリミジン誘導体が、一年生はもとより多年生の雑草に対して優れた除草効果を示すとともに、作物に対して高い安全性を有することを見い出し本発明を完成するに至った。

課題を解決するための手段

- 15 本発明によれば、下記一般式(1)



20

式中；

Xは、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アシルオキシ基またはニトロ基を示し、

nは、0、1または2の整数を示し、

Yは、水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、置換低級アルキル基、置換低級アルケニル基、置換低級アルキニル基、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子またはアルキル基で置換されていてもよいアンモニウムカチオンを示し、

- 5 R¹およびR²は、各々独立して低級アルキル基を示す。

で表わされるフェノキシメチルピリミジン誘導体が提供される。

上記一般式(1)における、X, Y, R¹およびR²の定義において、それぞれの基および原子についての具体例を下記に示す。

ハロゲン原子；

- 10 例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等、

低級アルキル基；

例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、第二ブチル、第三ブチル基等の如き炭素数4以下の低級アルキル基等、

低級アルコキシ基；

- 15 例えば、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、第二ブトキシ、第三ブトキシ基等の如き炭素数4以下の低級アルコキシ基等、

低級アシルオキシ基；

- 20 例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ基等の如き炭素数4以下の低級アシルオキシ基、

低級アルケニル基；

例えば、ビニル、アリル、3-ブテニル、1-メチル-2-プロペニル基等の炭素数4以下の低級アルケニル基、

低級アルキニル基；

例えば、プロパルギル、2-ブチニル、3-ブチニル基等、

低級アルキルチオ基；

例えば、メチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、イソプロピルチオ、n-ブチルチオ、第二ブチルチオ、第三ブチルチオ基等の如き炭

5 素数4以下の低級アルキルチオ基、

置換されていてもよいフェニル基；

フェニル、2-フルオロフェニル、3-フルオロフェニル、4-フル
オロフェニル、2-クロロフェニル、3-クロロフェニル、4-クロロ
フェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェ
10 ニル、2-メトキシフェニル、3-メトキシフェニル、4-メトキシフェ
ニル、2, 4-ジクロロフェニル、2, 4-ジメチルフェニル基等、

置換されていてもよい複素環基；

例えば、ピリジル、チエニル、フリル、ピリミジル、ピラゾリル、イ
ミダゾリニル、トリアゾリル、チアゾリル基が挙げられ、これらの置換
15 基としては、ハロゲン、低級アルキル、低級アルコキシ、低級アルキル
チオ基等、

アルカリ金属原子；

例えば、ナトリウム、カリウム等、

アルカリ土類金属原子；

20 例えば、カルシウム、バリウム等、

アルキル基で置換されていてもよいアンモニウムカチオン；

例えば、アンモニウム、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、
トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、
トリエチルアンモニウム、プロピルアンモニウム、ジイソプロピルアン

モニウム基等、

上記一般式(1)において、Xはハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アシルオキシ基、ニトロ基を示し、nは0、1、2を示すが、これらの中で、Xがハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基が好ましく、殊に塩素原子、メチル基またはメトキシ基であり、nが1の場合が最も好ましい。またベンゼン環上のX_nの結合位置としては、nが1の場合は6位が最も好ましい。

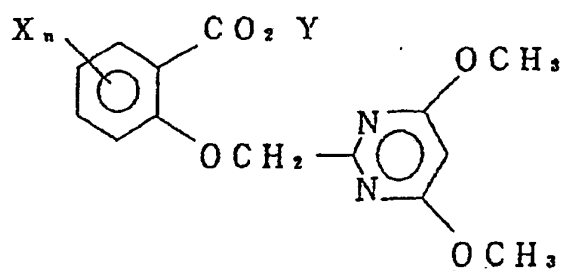
Yは水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、置換低級アルキル基、置換低級アルケニル基、置換低級アルキニル基、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アルキル基で置換されていてもよいアンモニウムカチオンを示し、置換低級アルキル基、置換低級アルケニル基および置換低級アルキニル基の置換基としては、ハロゲン原子、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、カルボキシ基、カルボキシアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい複素環基が挙げられる。上記したYは、水素原子、ナトリウム原子、低級アルキル基またはアルキル置換されていてもよいアンモニウムカチオンが好ましい(ここで“アルキル置換”としては低級アルキル基が適当である)。これらの中で、水素原子、メチル基、エチル基、アンモニウムカチオンまたはアルキル置換アンモニウムカチオンが特に好ましい。

R¹およびR²は各々独立して低級アルキル基を示すが、この中で、R¹およびR²がともにメチル基である場合が最も好ましい。

前記一般式(1)で表される本発明化合物を第1表に例示する。

7

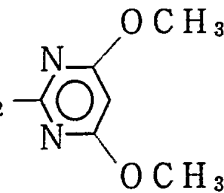
第 1 表



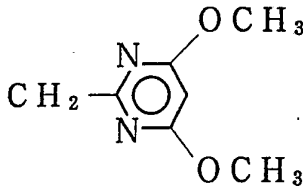
5

化合物No.	X_n	Y
1	—	H
2	—	CH_3
10 3	—	C_2H_5
4	—	$CH_2CH_2OCH_3$
5	—	NH_4
6	3-C1	H
7	3-C1	CH_3
15 8	3-C1	C_2H_5
9	3-C1	i s o - C_3H_7
10	3-C1	$CH_2CH=CH_2$
11	4-C1	H
12	4-C1	CH_3
20 13	4-C1	C_2H_5
14	4-C1	n - C_4H_9
15	4-C1	CH_2 - 

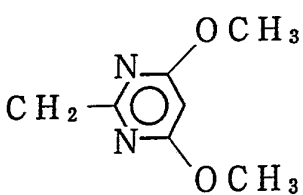
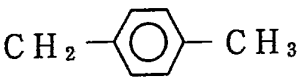
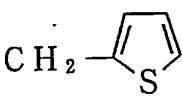
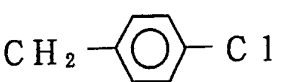
第1表 (つづき)

	16	5 - C 1	H
	17	5 - C 1	CH ₃
	18	5 - C 1	C ₂ H ₅
5	19	5 - C 1	i s o - C ₃ H ₇
	20	5 - C 1	CH ₂ CO ₂ CH ₃
	21	5 - C 1	CH ₂ C≡CH
	22	6 - C 1	H
	23	6 - C 1	CH ₃
10	24	6 - C 1	C ₂ H ₅
	25	6 - C 1	n - C ₃ H ₇
	26	6 - C 1	i s o - C ₃ H ₇
	27	6 - C 1	n - C ₄ H ₉
	28	6 - C 1	CH ₂ CH=CH ₂
15	29	6 - C 1	CH ₂ CH≡CH
	30	6 - C 1	CH ₂ CH ₂ C 1
	31	6 - C 1	CH ₂ - 
20	32	6 - C 1	Na
	33	6 - C 1	NH ₄
	34	6 - C 1	CH ₂ - 

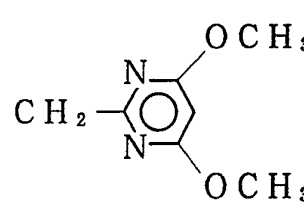
第1表 (つづき)

	35	—	
5	36	3, 6 - Cl ₂	H
	37	3, 6 - Cl ₂	CH ₃
	38	3, 6 - Cl ₂	CH ₂ OCH ₂ - 
10	39	3, 6 - Cl ₂	CH ₂ CH ₂ OCH ₃
	40	3, 6 - Cl ₂	CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅
	41	3, 6 - Cl ₂	CH ₂ CO ₂ CH ₃
	42	3, 6 - Cl ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
15	43	3, 6 - Cl ₂	CH ₂ OC ₂ H ₅
	44	6 - CH ₃	H
	45	6 - CH ₃	CH ₃
	46	6 - CH ₃	C ₂ H ₅
	47	6 - CH ₃	CH ₂ CH ₂ Cl
20	48	6 - CH ₃	CH ₂ OC ₂ H ₅
	49	6 - OCH ₃	H
	50	6 - OCH ₃	CH ₃
	51	6 - OCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂
	52	6 - OCH ₃	CH ₂ OC ₂ H ₅

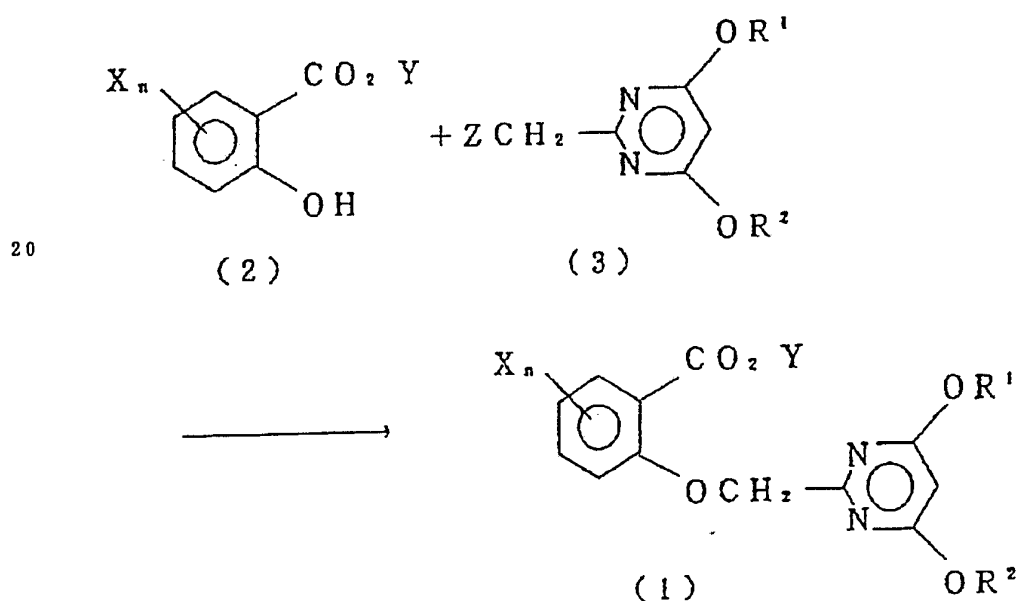
第1表 (つづき)

	53	6-OCH ₃	
5	54	6-Cl	NH(C ₂ H ₅) ₃
	55	6-Cl	K
	56	6-Cl	1/2Ca
	57	6-OCOCH ₃	CH ₃
	58	6-OCOCH ₃	C ₂ H ₅
10	59	6-OCOCH ₃	iso-C ₃ H ₇
	60	4-NO ₂	H
	61	4-NO ₂	CH ₃
	62	4-NO ₂	C ₂ H ₅
15	63	—	
	64	—	
20	65	6-Cl	CH ₂ CO ₂ CH ₃
	66	6-Cl	CH ₂ OC ₂ H ₅
	67	6-Cl	CH ₂ CH ₂ F
	68	6-Cl	

第1表 (つづき)

		CH_3 $\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
69	3-C1	
70	3-C1	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$
5 71	3-C1	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$
72	3-C1	
73	6-C1	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$
10 74	6-C1	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$
75	6-C1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2$

本発明の化合物(1)はたとえば下記に示す方法(A法、B法、C法、D法、E法)により製造することができる。これらは適当に変更することもできまた適当に組合せることもできる。

15 A 法A法による合成ルート

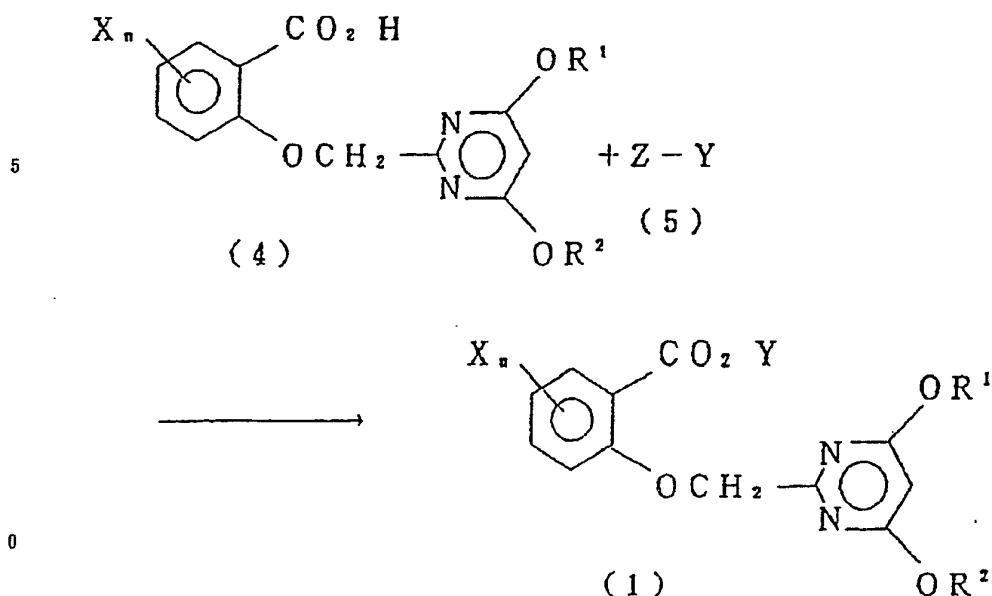
(式中X、n、Y、R¹およびR²は前記と同じ意味を示し、Zはハロゲン原子またはアルキルスルホニルオキシ基を示す)。

上記A法の反応式において、式(1)で表される化合物は、上記式(2)のサリチル酸誘導体₅を無溶媒ないし適当な溶媒の存在下、適当な塩基を用いて、-78℃ないし溶媒の沸点の温度範囲において、上記式(3)のピリミジン誘導体と、1~24時間反応させることにより製造することができる。

この反応の原料である化合物(3)は、例えばジャーナル・オブ・ヘテロサイクリック・ケミストリー・26巻913頁に従って合成₁₀することができる。

この反応において溶媒を使用する場合、その例としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒；ジクロルメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエー₁₅テル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒；アセトニトリル、水などを挙げることができる。

また、塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類；₂₀ 水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化金属類；ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等の金属アルコラート類；水素化ナトリウム、水素化カリウム等の水素化アルキル金属類；リチウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムピストリメチルシリルアミド等のリチウムアミド類を挙げることができる。

B 法B法による合成ルート

[式中X、n、Y、R¹およびR²は前記と同じ意味を示し、Zは水酸基、ハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基（例えばメタンスルホニルオキシ基、エタンスルホニルオキシ基等）またはアリールスルホニルオキシ基（例えばベンゼンスルホニルオキシ基、パラトルエンスルホニルオキシ基等）を示す]。

15

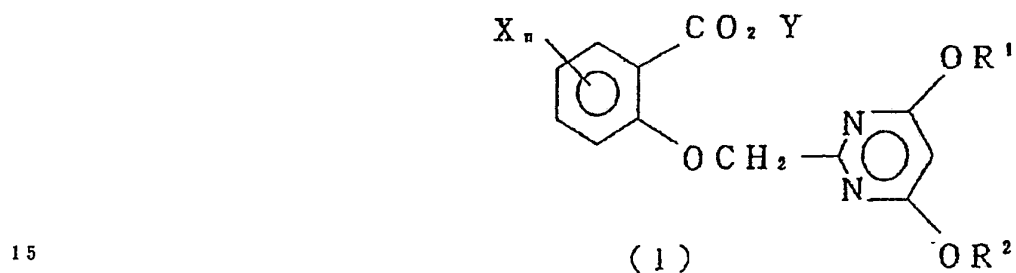
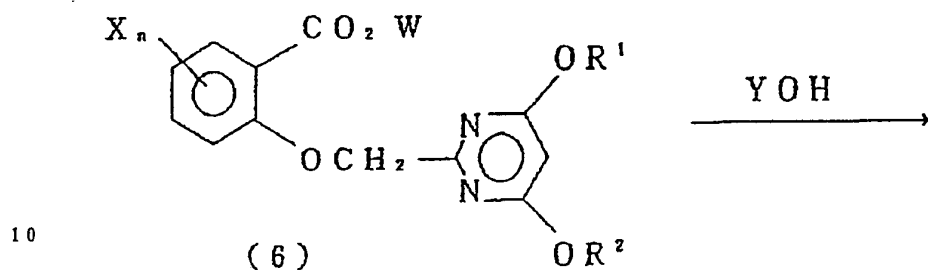
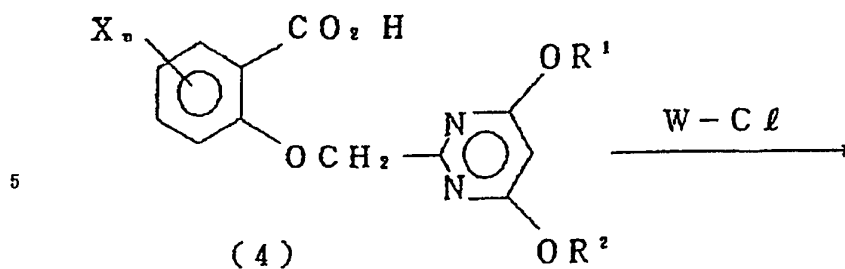
上記反応式において式（1）で表される化合物は、式（4）で表されるカルボン酸と式（5）で示される化合物を適当な縮合剤の存在下、無溶媒ないし適当な溶媒の存在下、氷冷下ないし溶媒の沸点の温度範囲で、

20 1～48時間反応させることにより製造することができる。

反応に使用される溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒；ジクロルメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチ

ルケトン等のケトン系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル等の非プロトン性極性溶媒などを挙げることができる。

- 5 また縮合剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸塩類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化金属類；ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等の金属アルコラート；水素化ナトリウム、水素化カリウム等の水素化アルキル金属；ジアザビスクロウンデセン等の有機塩基；ジシクロヘキシルカルボジイミド等の脱水縮合剤が挙げられる。
- 10

C 法C法による合成ルート

(式中 X 、 n 、 Y 、 R^1 および R^2 は前記と同じ意味を示し、 W は低級アルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基、低級アルキルスルホニル基または置換されていてもよいアリールスルホニル基を示す)。

20 上記反応式において、式 (1) で表される化合物は式 (4) のカルボン酸を適当な塩基の存在下、 $W-Cl$ で表される適当な活性化剤と反応させ、式 (6) で表される活性中間体に導いてから無溶媒ないしは触媒の存在下、対応するアルコールと反応させて製造することができる。

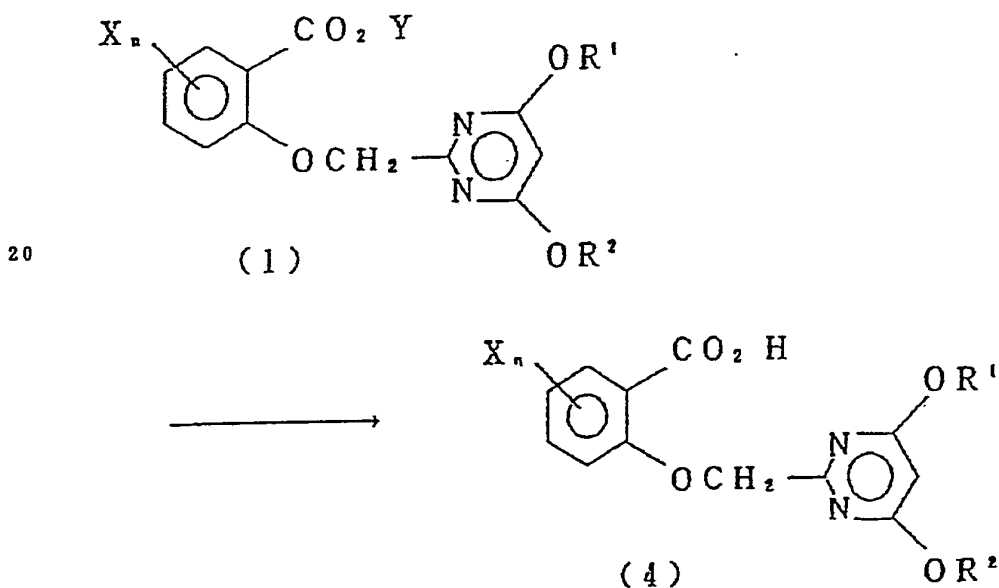
反応において使用される溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、

キシレン等の炭化水素系溶媒、ジクロルメタン、クロロホルム等のハロ
 ゲン化炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、
 テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等のエーテル系溶媒、アセト
 ン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル等
 5 のエステル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジ
 メチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒、アセトニトリル、水な
 どを挙げることができる。

塩基としてはピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基が挙げられ、
 活性化剤としては、クロル蟻酸メチル、クロル蟻酸エチル等のクロル蟻
 10 酸アルキル類、クロル蟻酸フェニル等のクロル蟻酸アリール類、塩化ベ
 ンゼンスルホニル、塩化メタンスルホニル、塩化エタンスルホニル等の
 アルキルスルホニルクロライド、塩化トルエンスルホニル等のアリール
 スルホニルクロライド等が挙げられる。触媒としてはジメチルアミノピ
 リジン、4-ピロリジノピリジン等が挙げられる。

15 D 法

D法による合成ルート

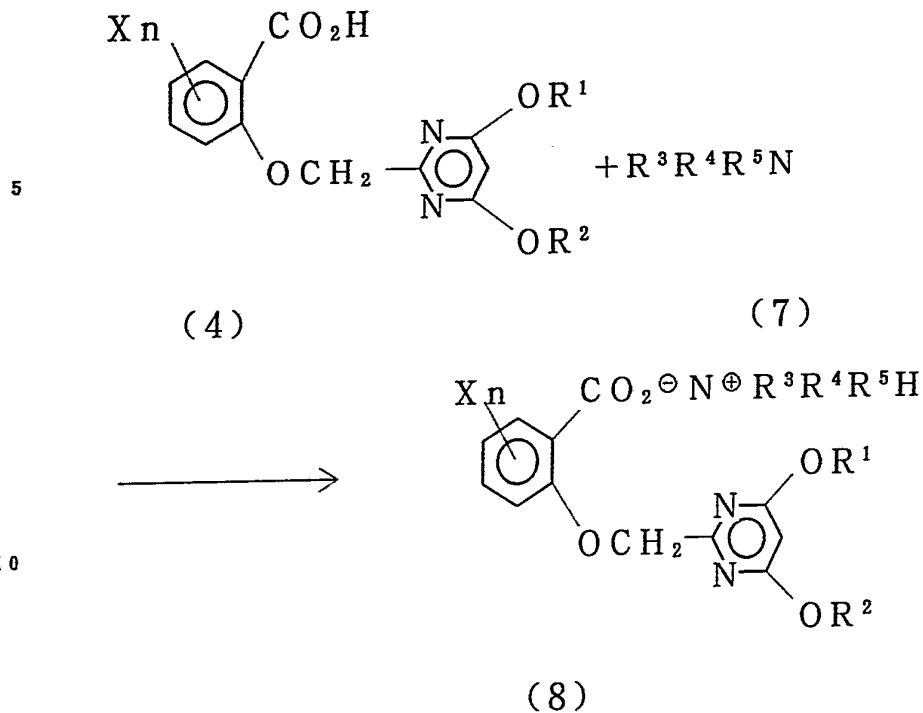


(式中X、n、Y、R¹およびR²は前記と同じ意味を示す)。

上記反応式において、式(4)で表されるカルボン酸は、式(1)で表される化合物を酸または塩基の存在下、水または水と適当な溶媒の混合物中、氷冷ないし溶媒の沸点の温度範囲で、1～48時間加水分解を行なうことにより製造することができる。

反応において使用される溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒；ベンゼン、キシレン等の炭化水素系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の非プロトン性極性溶媒等を挙げることができる。

酸としては、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸類、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等のアリールスルホン酸類、三フッ化ホウ素、塩化アルミ等のルイス酸を挙げることができ、塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物等を挙げることができる。

E 法E 法による合成ルート

(式中 X、n および Y は前記と同じ意味を示し、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に、水素原子、前記低級アルキル基または前記置換低級アルキル基を示す)。

15

上記反応式において、式 (8) で表されるカルボン酸塩は、式 (4) で表されるカルボン酸と式 (7) で表されるアミンとを、溶媒の存在または非存在下に反応させることにより製造することができる。

反応において使用される溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、ジクロロエタン、クロロホルム、ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶

20

媒、酢酸エチル、アセトニトリル水等を挙げる事ができる。

式(7)のアミンとしては、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルアミン、
5 イソブチルアミン、セカンダリーブチルアミン、ターシャリーブチルアミン、ジブチルアミン、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、ノニルアミン等のアルキルアミン類、アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、N-エチルアニリン、アニシジン等の芳香族アミン等が挙げられる。

10 【実施例】

次に実施例を挙げて、本発明の化合物について更に具体的に説明する。

実施例 1

メチル 2-[(4, 6-ジメトキシ-2-ピリミジル)メチルオキシ]ベンゾエート(化合物No. 2)の合成(A法)

15 サリチル酸メチル 1.52g、2-ブロモメチル-4, 6-ジメトキシピリミジン 2.33g、炭酸カリウム 1.6gを、ジメチルホルムアミド 20ml中、60℃で2時間攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出、硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を留去したのち、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製し、メチル 2-(4, 6-ジ
20 メトキシ-2-ピリミジル)メチルオキシベンゾエート 2.5gを得た(収率82%)。

以下、反応原料を変え、上記と同様の方法で前記第1表に示した化合物No. 7、12、17、23、29、37、43、45、48、50、52、53、57、61、66および77を合成した。

これらの化合物のNMRスペクトル及び／又は融点を第2表に示す。

なお、表中「—」は「未測定」を示す。

第 2 表

化合物No.	$^1\text{H}-\text{NMR}$ (δ , CDCl_3 中; ppm)	融点 ($^{\circ}\text{C}$)	
5	2	3.9(9H, s)、5.23(2H, s)、5.93(1H, s)、 6.8-7.9(4H, m)	—
	7	—	—
	12	3.85(9H, s)、5.15(3H, s)、5.85(1H, s)、 6.75-7.85(3H, m)	82.5~83.0
10	17	3.87(9H, s)、5.18(2H, s)、5.90(1H, s)、 6.85-7.81(3H, m)	92.5~93.5
	23	3.86(6H, s)、3.93(3H, s)、5.13(2H, s)、 5.90(1H, s)、6.73-7.36(3H, m)	124~126
	29	2.36-2.53(1H, m)、3.83(6H, s)、 4.83-4.93(2H, m)、5.10(2H, s)、 5.83(1H, s)、6.63-7.33(3H, m)	—
-15	37	3.82(3H, s)、3.90(6H, s)、5.12(2H, s)、 5.98(1H, s)、7.12(1H, d)、7.40(1H, d)	—
	43	1.18(3H, t)、3.71(2H, d)、3.90(6H, s)、 5.13(2H, s)、5.43(2H, s)、5.95(1H, s)、 7.10(1H, d)、7.38(1H, d)	—
20	45	3.90(9H, s)、5.16(2H, s)、5.90(1H, s)、 6.66-6.90(2H, m)、7.10-7.33(1H, m)	—
	48	1.16(3H, t)、2.33(3H, s)、3.76(2H, q)、	—

3. 86(6H, s)、5. 10(2H, s)、5. 50(2H, s)、
5. 90(1H, s)、6. 60-6. 90(2H, m)、7. 10-7. 30(1H, m)

第 2 表 (つづき)

化合物 No.	$^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3 中 ; ppm)	融点 ($^{\circ}\text{C}$)
5 50	3. 80(3H, s)、3. 88(9H, s)、5. 10(2H, s)、 5. 87(1H, s)、6. 06-6. 66(2H, m)、 7. 07-7. 40(1H, m)	—
52	1. 20(3H, t)、3. 70(2H, q)、3. 78(3H, s)、 3. 86(6H, s)、5. 06(2H, s)、5. 43(2H, s)、 5. 83(1H, s)、6. 16-6. 6(2H, dd)、 7. 0-7. 26(1H, m)	—
10 53	3. 80(3H, s)、3. 85(6H, s)、3. 90(9H, s)、 5. 13(2H, s)、5. 33(2H, s)、5. 90(2H, s)、 6. 58(2H, dd)、7. 20-7. 36(1H, m)	—
15 57	2. 23(3H, s)、3. 87(9H, s)、5. 18(2H, s) 5. 92(1H, s)、6. 6-7. 53(3H, m)	46~47
61	—	126~130
66	1. 23(3H, t)、3. 76(2H, q)、3. 86(6H, s)、 5. 13(2H, s)、5. 50(2H, s)、5. 90(1H, s)、 6. 73-7. 30(3H, d)	—
20 72	3. 83(6H, s)、3. 90(9H, s)、5. 13(2H, s)、 5. 36(2H, s)、5. 90(2H, s)、6. 76-7. 30(3H, m)	—

実施例 2

メトキシカルボニルメチル 3, 6-ジクロロ-2-[(4, 6-ジ

メトキシ-2-ピリミジル) メチルオキシ] -ベンゾエート (化合物No. 41) の合成 (B法)

3, 6-ジクロロ-2-[(4, 6-ジメトキシ-2-ピリミジル) メチルオキシ] -ベンゾイックアシッド 1. 18 g、プロモ酢酸メチル 0. 3 g、炭酸カリウム 0. 7 g を 10 ml のジメチルホルムアミド中 60℃で4時間攪拌した。反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出、無水硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒を留去した後シリカゲルクロマトグラフィを用いて精製し、メトキシカルボニルメチル 3, 6-ジクロロ-2-[(4, 6-ジメトキシ-2-ピリミジル) メチルオキシ] -ベンゾエート 1. 19 g を得た (収率 85%)。

以下、反応原料を変え、上記と同様の方法で前記第1表に示した化合物No. 38、40、42、69、70および71を合成した。

これらの化合物のNMRスペクトル及び／又は融点を第3表に示す。
なお、表中「-」は「未測定」を示す。

第 3 表

化合物No.	$^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3 中; ppm)	融点 ($^{\circ}\text{C}$)
38	—	—
40	—	—
41	3. 75(3H, s)、3. 90(6H, s)、4. 78(2H, s)、 5. 16(2H, s)、5. 94(1H, s)、7. 12(1H, d)、 7. 40(1H, d)	—
42	—	—

69	1. 27(3H, t)、1. 27(3H, d)、3. 92(6H, s)、 4. 23(2H, q)、5. 19(2H, s)、5. 27(1H, q)、 5. 79(1H, s)、6. 97-7. 97(3H, m)	—
70	—	—
5 71	3. 75(3H, s)、3. 90(6H, s)、4. 78(2H, s)、 5. 16(2H, s)、5. 94(1H, s)、6. 95-7. 90(3H, m)	—

実施例 3

エチル 6-クロロ-2-[(4, 6-ジメトキシ-2-ピリミジル)メチルオキシ]ベンゾエート (化合物No. 24) の合成 (C法)

10 6-クロロ-2-[(4, 6-ジメトキシ-2-ピリミジル)メチル
オキシ]ベンゾイックアシッド1. 0 gを、20 mlのテトラヒドロ
フランに溶解し氷冷した。この中に、テトラヒドロフラン1 mlに溶解
したトリエチルアミン0. 35 g次いでテトラヒドロフラン1 mlに溶
解したクロロ蟻酸エチル0. 40 gを加え、氷冷下約30分攪拌した。
15 次いで、エタノール1 gとトリエチルアミン0. 35 gをテトラヒドロ
フラン2 mlに溶解した溶液を加え、約1時間かけて室温まで温度を上
げた。溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィーを用いて精製し、
エチル 6-クロロ-2-[(4, 6-ジメトキシ-2-ピリミジル)
メチルオキシ]ベンゾエート1. 0 gを得た (収率92%)。

20 この化合物のNMRスペクトル ($^1\text{H-NMR}$: δ , CDCl_3 中; ppm) は1. 26 (3H, t)、3. 83 (6H, s)、4. 26 (2
H, q)、5. 13 (2H, s)、5. 83 (1H, s)、6. 66~
7. 40 (3H, m) であった。

実施例 4

2-[(4, 6-ジメトキシ-2-ピリミジル) メチルオキシ] ベン
ゾイックアシッド (化合物No. 1) の合成 (D法)

メチル 2-[(4, 6-ジメトキシ-2-ピリミジル) メチルオキシ] ベンゾエート 1.5 g をエタノール 10 ml に溶解した。この溶液
5 に水 10 ml 次いで 1 規定の水酸化カリウム水溶液 7 ml を加え液が透明になるまで攪拌した (約 4 時間)。反応液を水で希釈した後エーテル
で洗浄し、水層を 1 規定塩酸で中和した後クロロホルムで抽出、無水硫酸
マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して 2-[(4, 6-ジメト
キシ-2-ピリミジル) メチルオキシ] ベンゾイックアシッド 1.3 g
10 を得た (収率 91%)。

この化合物の NMR スペクトル (^1H -NMR: δ , CDCl_3 中; ppm) は 3.9 (3H, s)、5.23 (2H, s)、5.93 (1H, s)、6.8~7.9 (4H, m) であった。

実施例 5

15 6-クロロ-2-[(4, 6-ジメトキシ-2-ピリミジル) メチル
オキシ] ベンゾイックアシッド (化合物No. 22) の合成 (D法)

エトキシメチル 6-クロロ-2-[(4, 6-ジメトキシ-2-ピ
リミジル) メチルオキシ] ベンゾエート 3.8 g をメタノール 30 ml
および水 10 ml の混合溶媒中で攪拌した中に、濃塩酸 0.5 ml を加
20 え約 2 時間室温で反応させた。反応液を水で希釈後クロロホルムで抽出、
無水硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒を留去して 6-クロロ-2-[(4,
6-ジメトキシ-2-ピリミジル) メチルオキシ] ベンゾイックアシ
ッド 3.1 g を得た (収率 95%)。

以下、反応原料を変え、上記と同様の方法で前記第 1 表に示した化

物No. 6、11、16、36、44、49および60を合成した。

これらの化合物のNMRスペクトル及び／又は融点を第4表に示す。

なお、表中「—」は「未測定」を示す。

第 4 表

5	化合物No.	$^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3 中; ppm)	融点 ($^{\circ}\text{C}$)
	6		129~130
	11	—	180~182
	16	—	195~200
	22	3.85(6H, s)、5.13(2H, s)、5.93(1H, s)、	165~167
10		6.7-7.3(3H, m)	
	36	3.90(6H, s)、5.13(2H, s)、5.98(1H, s)、	—
		7.16(1H, d)、7.41(1H, d)	
	44	2.56(3H, s)、2.92(6H, s)、5.33(2H, s)、	—
		5.96(1H, s)、6.80-7.33(3H, m)	
15	49	3.76(3H, s)、3.83(6H, s)、5.08(2H, s)、	—
		6.01(1H, s)、6.16-6.73(2H, m)、	
		7.03-7.2(1H, m)	
	60	—	232~234

実施例 6

20 6-クロロ-2-[(4, 6-ジメトキシ-2-ピリミジル)メチル
オキシ]ベンゾイックアシッドジエチルアミン塩 (化合物No. 75)
の合成 (E法)

6-クロロ-2-[(4, 6-ジメトキシ-2-ピリミジル)メチル
オキシ]ベンゾイックアシッド0.4gをテトラヒドロフラン5mlに

溶解し、この溶液ジエチルアミン0.11gを加え攪拌した後、溶媒を減圧留去して6-クロロ-2-[(4,6-ジメトキシ-2-ピリミジル)メチルオキシ]ベンゾイックアシッドジエチルアミン塩0.49gを得た。

- 5 以下、反応原料を変え、上記と同様の方法で前記第1表に示した化合物No. 33、54、73、74および75を合成した。

これらの化合物のNMRスペクトル及び／又は融点を第5表に示す。
なお、表中「-」は「未測定」を示す。

第 5 表

10 化合物No.	$^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3 中; ppm)	融点 ($^{\circ}\text{C}$)
33	—	192~195(分解)
54	1.30(9H, t)、3.05(6H, q)、3.90(3H, s)、 5.10(2H, s)、5.94(1H, s)、6.95-7.90(3H, m)	—
73	—	—
15 74	—	—
75	1.30(6H, t)、2.83(4H, q)、3.86(6H, s)、 5.07(2H, s)、5.90(1H, s)、6.80-7.30(3H, m)	—

- 本発明者らの研究によれば、本発明の前記化合物(1)は、種々の雑
草に対して優れた殺草活性を有すること、並びに栽培作物に対して安全
20 性が高いことがわかった。

かくして本発明によれば、前記化合物(1)および農業学的に許容さ
れる担体とよりなる除草剤が提供される。

本発明の除草剤は、前記一般式(1)の新規フェノキシメチルピリミ
ジン誘導体を有効成分として含有している。

前記一般式（１）で表される本発明化合物を除草剤として用いる場合には、農業学的にそれ自体既知の固体ないし液体の担体もしくは希釈剤、界面活性剤その他の製剤用補助剤と、それ自体既知の方法で混合して、通常農薬として用いられる製剤形態、例えば、粒剤、乳剤、水和剤、フロアブル剤等に調製して使用することが出来る。また、他の農薬、例えば殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、他の除草剤、植物生長調節剤、肥料、土壌改良剤等と混合して用いることができる。特に他の除草剤と混合使用することにより、使用薬量を減少させ、また省力化をもたらすのみならず、両薬剤の共力作用による殺草スペクトルの拡大並びに相乗作用による一層高い効果も期待できる。

上記製剤に際して用い得る固体担体としては、カオリナイト群、モンモリナイト群、イライト群あるいはポリグロスカイト群などで代表されるクレー類、詳しくはパイロフィライト、アタパルジャイト、セピオライト、カオリナイト、ベントナイト、サポナイト、パーミキュライト、雲母やタルク等；石こう、炭酸カルシウム、ドロマイト、けいそう土、方解石、マグネシウム石灰、りん灰石、ゼオライト、無水ケイ酸、合成ケイ酸カルシウム等のその他無機物質；大豆粉、タバコ粉、クルミ粉、小麦粉、木粉、でんぷん、結晶セルロース等の植物性有機物質；クマロン樹脂、石油樹脂、アルキッド樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアルキレングリコール、ケトン樹脂、エステルガム、コーバルガム、ダンマルガム等の合成または天然の高分子化合物；カルナウバロウ、蜜ロウ等のワックス類あるいは尿素などが例示できる。

適当な液体担体としては、例えば、ケロシン、鉱油、スピンドル油、ホワイトオイル等のパラフィン系もしくはナフテン系炭化水素；キシレ

ン、エチルベンゼン、クメン、メチルナフタリン等の芳香族炭化水素；
トリクロルエチレン、モノクロルベンゼン、 α -クロルトルエン等の塩
素化炭化水素；ジオキサン、テトラヒドロフランのようなエーテル類；
メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、ジクロルヘキサノン、アセ
5 トフェノン、イソホロン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸アミル、エチ
レングリコールアセテート、ジエチレングリコールアセテート、マレイ
ン酸ジブチル、コハク酸ジエチル等のエステル類； n -ヘキサノール、
エチレングリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサノール、ベ
ンジルアルコール等のアルコール類；エチレングリコールエチルエーテ
10 ル、エチレングリコールフェニルエーテル、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ブチルエーテル等のエーテルアルコ
ール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等極性溶媒ある
いは水等が挙げられる。

そのほかに有効成分の乳化、分散、湿潤、拡張、結合、崩壊性調節、
15 有効成分安定化、流動性改良、防錆等の目的で界面活性剤その他の補助
剤を使用することもできる。使用される界面活性剤としては、非イオン
性、陰イオン性、陽イオン性および両性イオン性のいずれの化合物をも
使用しうるが、通常は非イオン性および（または）陰イオン性の化合物
が使用される。

20 適当な非イオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリルアルコール、
ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコールにエチ
レンオキシドを重合付加させた化合物；イソオクチルフェノール、ノニ
ルフェノール等のアルキルフェノールにエチレンオキシドを重合付加さ
せた化合物；ブチルナフトール、オクチルナフトール等のアルキルナフ

トールにエチレンオキシドを重合付加させた化合物；パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸にエチレンオキシドを重合付加させた化合物；ドデシルアミン、ステアリン酸アミド等のアミンにエチレンオキシドを重合付加させた化合物；ソルビタン等の多価アルコールの高級脂肪酸エステルおよびそれにエチレンオキシドを重合付加させた化合物；エチレンオキシドとプロピレンオキシドをブロック重合付加させた化合物等が挙げられる。

適当な陰イオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイルアルコール硫酸エステルアミン塩等のアルキル硫酸エステル塩；スルホコハク酸ジオクチルエステルナトリウム、2-エチルヘキセンスルホン酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩；イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、メチレンビスナフタレンスルホン酸ナトリウム、リグニンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアリアルスルホン酸塩などが挙げられる。

さらに本発明の除草剤には製剤の性能を改善し、除草効果を高める目的で、カゼイン、ゼラチン、アルブミン、ニカワ、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、アラビアゴム、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、ポリビニルアルドール、ポリビニルピロリドン、ポリサッカライド等の高分子化合物や他の補助剤を併用することもできる。

上記の担体および諸種の補助剤は製剤の剤型、適用場面等を考慮して、目的に応じてそれぞれ単独あるいは組合わせて適宜使用できる。

このようにして得られる各種製剤型における本発明の化合物の有効成分含有率は製剤型により種々変化するものであるが、通常0.1～99

重量%、好ましくは1～80重量%が適当である。

水和剤の場合は、例えば有効成分を通常25～90重量%含有し、残部は固体担体、分散湿潤剤であって、必要に応じて保護コロイド剤、消泡剤等が加えられる。

- 5 粒剤の場合は、例えば有効成分を通常1～35重量%含有し、残部は固体担体及び界面活性剤等である。有効成分は固体担体と均一に混合されているが、あるいは固体担体の表面に均一に固着もしくは吸着されており、粒の径は約0.2ないし1.5mm程度である。

- 10 フロアブル剤の場合は、例えば有効成分を通常5～50重量%含有しており、これに3ないし10重量%の分散湿潤剤が含まれ、残部は水であり、必要に応じて保護コロイド剤、防腐剤、消泡剤等が加えられる。

本発明の新規なメチルフェノキシピリミジン誘導体は、前記一般式(1)の化合物のまま、あるいは上述した様な任意の調製形態で施用することができる。

- 15 本発明の除草剤は、水田および畑地に生育する発生前から生育期までの諸雑草に施用することができる。その施用量は、前記一般式(1)で表される化合物量(有効分量)として、1ヘクタール当たり0.01～10kg程度、好ましくは、0.1～1kg程度が適当であり、目的とする雑草の種類、生育段階、施用場所、施用時期、天候等によって適宜
20 に選択変更することができる。

次に、本発明の化合物を含有する除草剤の数態様を製剤例を挙げて説明する。なお、下記実施例中の「部」は重量基準である。

リグニンスルホン酸ソーダ 2部

ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル 1部

以上を十分に混合した後、適量の水を加えて混練し、押し出し造粒機を用いて造粒して粒剤100部を得た。

5 製剤例2 (水和剤)

化合物No. 32 20部

ケイソウ土 73部

リグニンスルホン酸カルシウム 5部

アルキルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物 2部

10 以上を混合し、ジェットミルで粉碎し、水和剤100部を得た。

製剤例3 (乳剤)

化合物No. 57 30部

キシレン 55部

シクロヘキサノン 10部

15 ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム 3部

ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル 2部

以上を均一に混合溶解して乳剤100部を得た。

製剤例4 (フロアブル剤)

化合物No. 22 30部

20 スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルナトリウム塩

2部

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 3部

消泡剤 1部

プロピレングリコール 5部

水

59部

以上を湿式ボールミルで均一に粉碎混合し、フロアブル剤100部を得た。

上述の実施例に準じて本発明の化合物を含有する除草剤がそれぞれ製
5 剤できる。

発明の効果

本発明の前記一般式(1)で表される、フェノキシメチルピリミジン
誘導体は、文献未記載の新規な化合物である。本発明の前記一般式(1)
で表される化合物は、フェニル基と4, 6-ジ低級アルコキシピリミジ
10 ンの2位が、酸素原子およびメチレン基を介して結合した構造をとって
いることが特徴であり、その構造的特徴によって、優れた除草作用が発
現するものと考えられる。

本発明の前記一般式(1)で表される化合物は、除草効果が極めて高
く、かつ低薬量にて幅広い殺草スペクトラムを有すると共に、栽培作物
15 に対して優れた安全性を示すため農業上有用な除草剤となり得る。

本発明の化合物および除草剤は、水田及び畑地に生育する発生前から
生育期までの幅広い期間に諸雑草を有効に防除できる。例えば、水田に
発生するノビエ、タマガヤツリ、コナギ、アゼナ、キカシグサ、ミゾハ
コベ等の一年生雑草及びマツバイ、ホタルイ、ヘラオモダカ、ウリカワ、
20 ミズガヤツリ、オモダカ、ヒルムシロ、シズイ、コウキヤガラ、セリ、
エゾノサヤヌカグサ、クサネム等の多年生雑草を防除する事が出来る。

また、畑地に発生するヒエ、メヒシバ、オヒシバ、エノコログサ、ス
ズメノテッポウ、ハコベ、タデ類、ヒエ類、イチビ、シロザ、アメリカ
キンゴジカ、オナモミ、ブタクサ、ナズナ、タネツケバナ、センダング

サ、ヤエムグラ、ソバカズラ等の一年生雑草のみならず、ハマスゲ、ヒルガオ、ジョンソングラス、シバムギ等の多年生雑草にも卓効を示す。

更に、本発明の化合物および除草剤は、水田、畑地のみならず、果樹園、桑園等の農耕地及び芝生、畦畔等の非農耕地に発生する一年生及び

5 多年生雑草を有効に防除する事が出来る。

しかも、本発明化合物は、栽培作物に対して高い安全性を有しており、特にイネ、トウモロコシ、コムギ、オオムギ等の有用禾本科作物及び、ダイズ、ワタ等の有用広葉作物の生育に実用上問題となる程度の薬害を与えない。

10 次に本発明除草剤の効果を試験例を挙げて説明する。

試験例 1 (水田土壌処理)

面積 170 cm^2 のプラスチックポットに適量の化成肥料を混合した水田土壌を詰め、これに予め温室内で生育させた 2 葉期の水稻（品種：コシヒカリ）を 1 株（2 本 1 株）移植し、更にノビエ、コナギ、アゼナ
15 およびホタルイの種子を播種した。

水稻移植及び雑草播種 3 日後に、第 6 表に示す各化合物を製剤例 2 に準じて水和剤に調製し、水に懸濁して、有効成分で 1 ha 当り 1.0 kg 又は 5.0 kg の薬量をピペットで滴下処理した。除草効果及び薬害程度の調査は、薬剤処理 30 日後に下記の基準に従い行った。

20 その結果を第 6 表に示す。

イネには、いずれの化合物もその生育上実質的に問題となる薬害は認められなかった。

	<u>評点</u>	<u>除草効果</u>	<u>葉害程度</u>
		無処理区に対する殺草率	無処理区に対する葉害被害率
		(%)	(%)
	0	0	
5	1	0を越え10以下	
	2	10を越え20以下	
	3	20を越え30以下	
	4	30を越え40以下	同
	5	40を越え50以下	左
10	6	50を越え60以下	
	7	60を越え70以下	
	8	70を越え80以下	
	9	80を越え90以下	
	10	90を越え100以下	
15			

第 6 表

化合物 No.	有効成分量 kg/ha	除 草 効 果			
		ノビエ	ホタルイ	コナギ	アゼナ
22	1	1 0	1 0	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
24	1	1 0	1 0	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
32	1	1 0	1 0	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
33	1	1 0	1 0	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
44	1	1 0	1 0	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
49	1	1 0	1 0	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
54	1	1 0	1 0	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
73	1	1 0	1 0	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
74	1	1 0	1 0	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
75	1	1 0	1 0	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0

試験例 2 (水田生育期処理)

面積 170 cm^2 のプラスチックポットに適量の化成肥料を混合した水田土壌を詰め、これに予め温室内で生育させた 2 葉期の水稻 (品種: コシヒカリ) を 1 株 (2 本 1 株) 移植し、更にノビエ、コナギ、アゼナ
5 およびホタルイの種子を播種した。

水稻移植及び雑草播種 10 日後に、ノビエ 1.5 葉期に、第 7 表に示す各化合物を製剤例 2 に準じて水和剤に調製し、水に懸濁して、有効成分で 1 ha 当り 1.0 kg 又は 5.0 kg の薬量をピペットで滴下処理した。除草効果及び薬害程度の調査は、薬剤処理 30 日後に試験例 1 に

10 記載の評価基準に従い行った。

その結果を第 7 表に示す。

イネには、いずれの化合物もその生育上実質的に問題となる薬害は認められなかった。

15

20

第 7 表

化合物 No.	有効成分量 kg/ha	除 草 効 果			
		ノビエ	ホタルイ	コナギ	アゼナ
22	1	1 0	—	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
24	1	1 0	9	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
32	1	1 0	1 0	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
33	1	1 0	—	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
44	1	1 0	1 0	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
49	1	1 0	—	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
54	1	1 0	—	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
73	1	1 0	1 0	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
74	1	1 0	9	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0
75	1	1 0	1 0	1 0	1 0
	5	1 0	1 0	1 0	1 0

試験例 3 (畑地発芽前処理)

面積 170 cm^2 のプラスチックポットに適量の化成肥料を混合した畑地土壌を詰め、これにコムギ、ノビエ、メヒシバ、アオビユ、イチビ、オオイヌタデ、オナモミおよびシロバナチョウセンアサガオの種子を播種した。

播種 1 日後に、第 8 表に示す各化合物を調剤例 2 に準じて水和剤に調製し、有効成分で 1 ha 当り 1.0 kg 又は 5.0 kg となるように適量の水で希釈し、ガラスノズルで土壌表面にむらなく散布した。除草効果及び薬害程度の調査は、薬剤処理 30 日後に試験例 1 に記載の評価基準に従い行った。

その結果を第 8 表に示す。

第 8 表

化合物 No.	有効 成分量 kg/ha	除 草 効 果							薬害 程度 コムギ
		バエ	メシバ	アザユ	イデ	オオミ	タデ	シロバナチョウ センアサガオ	
22	1	—	9	10	10	10	10	10	0
	5	10	10	10	10	10	10	10	2
24	1	9	9	10	10	10	10	10	0
	5	10	10	10	10	10	10	10	2
32	1	—	9	10	10	10	10	10	0
	5	10	10	10	10	10	10	10	2
33	1	—	9	10	10	10	10	10	0
	5	10	10	10	10	10	10	10	2
44	1	10	10	10	10	10	10	10	0
	5	10	10	10	10	10	10	10	1
49	1	10	10	10	10	10	10	10	0
	5	10	10	10	10	10	10	10	1
54	1	9	9	10	10	10	10	10	0
	5	10	10	10	10	10	10	10	2
73	1	9	10	10	10	10	10	10	0
	5	10	10	10	10	10	10	10	2
74	1	10	9	10	10	10	10	10	0
	5	10	10	10	10	10	10	10	2
75	1	10	10	10	10	10	10	10	0
	5	10	10	10	10	10	10	10	2

試験例 4 (畑地生育期処理)

面積 170 cm^2 のプラスチックポットに適量の化成肥料を混合した畑地土壌を詰め、これにコムギ、ノビエ、メヒシバ、アキノエノコログサ、アオビユ、イチビ、オオイヌタデ、オナモミ、シロバナチョウセンアサガオの種子を播種した。

播種 15 日後に、第 9 表に示す各化合物を調剤例 2 に準じて水和剤に調製し、有効成分で 1 ha 当り 1.0 kg 又は 5.0 kg となるように適量の水で希釈し、界面活性剤 S u r f a c t a n t WK (丸和バイオケミカル株式会社製) を最終濃度で 0.25 % 加え、ガラスノズルで植物体の茎葉にむらなく噴霧した。除草効果及び薬害程度の調査は、薬剤処理 30 日後に試験例 1 に記載の評価基準に従い行った。

その結果を第 9 表に示す。

[illegible]

試験例 5 (圃場試験)

畑地圃場に、コムギ種子 (品種：シラネ) を条播及び第 10 表に示す
各雑草種子を土壌表層に混和後、2 m × 4 m の試験区に分画した。

播種 20 日後に、第 10 表に示す各化合物を製剤例 2 に準じて水和剤
に調製し、有効成分で 1 ha 当たり 50 g 又は 100 g となるように適量
の水で希釈し、界面活性剤 Surfactant WK (丸和バイオケ
ミカル社製) を最終濃度で 0.2% 加え、一区当たり 500 ml ずつ均一
に散布した。

薬剤処理 50 日後に、各雑草への除草効果及びコムギに対する薬害程
度を試験例 1 に記載した評価基準にしたがって判定した。

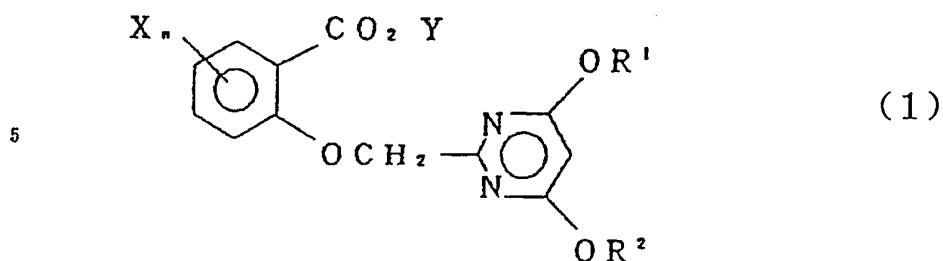
その結果を第 10 表に示す。

第 10 表

化合物 No.	有効成分量 g / ha	除 草 効 果			薬害程度
		ヤエムグラ	ハコベ	ナズナ	コムギ
22	50	10	10	10	0
	100	10	10	10	0
75	50	10	10	10	0
	100	10	10	10	0
54	50	10	10	10	0
	100	10	10	10	0
33	50	10	10	10	0
	100	10	10	10	0
32	50	10	10	10	0
	100	10	10	10	0

請求の範囲

1. 下記一般式 (1)



式中；

Xは、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アシルオキシ基またはニトロ基を示し、

10 nは、0、1または2の整数を示し、

Yは、水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、置換低級アルキル基、置換低級アルケニル基、置換低級アルキニル基、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子またはアルキル基で置換されていてもよいアンモニウムカチオンを示し、

15 R¹およびR²は、各々独立して低級アルキル基を示す。

で表わされるフェノキシメチルピリミジン誘導体。

2. Xがハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基である請求の範囲第1項記載のフェノキシメチルピリミジン誘導体。

3. Xが塩素原子、メチル基またはメトキシ基である請求の範囲第1項
20 記載のフェノキシメチルピリミジン誘導体。

4. nが1である請求の範囲第1項記載のフェノキシメチルピリミジン誘導体。

5. nが1であり、Xがベンゼン環上の6位に位置する請求の範囲第1項記載のフェノキシメチルピリミジン誘導体。

6. Yが水素原子、ナトリウム原子、低級アルキル基またはアルキル置換されていてもよいアンモニウムカチオンである請求の範囲第1項記載のフェノキシメチルピリミジン誘導体。

7. Yが水素原子、メチル基、エチル基またはアルキル置換されていてもよいアンモニウムカチオンである請求の範囲第1項記載のフェノキシメチルピリミジン誘導体。

8. R^1 および R^2 がともにメチル基である請求の範囲第1項記載のフェノキシメチルピリミジン誘導体。

9. 請求の範囲第1項記載のフェノキシメチルピリミジン誘導体および農業学的に許容される担体よりなる除草剤。

10. さらに補助剤を含有している請求の範囲第9項記載の除草剤。

11. 雑草が生育している区域またはそれが予想されている区域に、請求の範囲第9項記載の除草剤を施用することを特徴とする雑草の防除または除草方法。

12. 栽培作物を栽培している区域またはその予定区域に、請求の範囲第9項記載の除草剤を施用することを特徴とする雑草の防除または除草方法。

13. 請求の範囲第1項記載のフェノキシメチルピリミジン誘導体の除草剤としての使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/00560

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ C07D239/52		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C07D239/52	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1992	
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1992	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	JP, A, 63-258463 (Kumiai Chemical Industry Co., Ltd.), October 25, 1988 (25. 10. 88), (Family: none)	1-13
A	JP, A, 58-206572 (E. I. DuPont de Nemours and Co.), December 1, 1983 (01. 12. 83), & DK, A, 212983 & EP, A, 94260 & BR, A, 8302430 & US, A, 4496392 & CA, A, 1183845 & US, A, 4565567 & EP, B, 94260 & AT, E, 41658	1-13
A	JP, A, 53-137979 (ICI Australia Ltd.), December 1, 1978 (01. 12. 78), & JP, B2, 62-50466	1-13
A	JP, A, 62-502901 (Merck Patent GmbH.), November 19, 1987 (19. 11. 87), & DE, A, 3518734 & WO, A, 8607055 & EP, A, 224579 & US, A, 4820839	1-13
¹⁰ Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
July 20, 1992 (20. 07. 92)		August 11, 1992 (11. 08. 92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C07D239/52		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPO	C07D239/52	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1992年 日本国公開実用新案公報 1971-1992年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 63-258463 (クミアイ化学工業株式会社) 25. 10月. 1988 (25. 10. 88), (ファミリーなし)	1-13
A	JP, A, 58-206572 (イー・アイ・デュボン・デ・ ニモアス・アンド・カンパニー) 1. 12月. 1983 (01. 12. 83) &DK, A, 212983 &EP, A, 94260 &BB, A, 8302430 &US, A, 4496392 &CA, A, 1183845 &US, A, 4565567 &EP, B, 94260 &AT, E, 41658	1-13
A	JP, A, 53-137979 (アイシーアイ・オーストラ リア・リミテッド) 1. 12月. 1978 (01. 12. 78), &JP, B2, 62-50466	1-13
※ 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 20. 07. 92	国際調査報告の発送日 11.08.92	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 橋 本 伝 一	407038

第2ページから続く情報

A	(欄の続き) JP, A, 62-502901 (メルク・パテント・ゲゼルシ ャフト・ミット・ベシュレンクテル・ヘフツング) 19. 11月, 1987 (19. 11. 87), &DE, A 3518734 &WO, A, 8607055 &EP, A, 224579 &US, A, 4820839	1-13
V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見 次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。 1. ☐ 請求の範囲_____は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。 2. ☐ 請求の範囲_____は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。 3. ☐ 請求の範囲_____は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。		
VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見 次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。 1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。 2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲_____ 3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲_____ 4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。 追加手数料異議の申立てに関する注意 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。		