

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3770495号
(P3770495)

(45) 発行日 平成18年4月26日(2006. 4. 26)

(24) 登録日 平成18年2月17日(2006. 2. 17)

(51) Int. Cl.

F I

A O 1 N 43/56 (2006. 01)

A O 1 N 43/56 B

A O 1 N 25/04 (2006. 01)

A O 1 N 25/04 1 O 1

A O 1 N 25/12 (2006. 01)

A O 1 N 25/04 1 O 2

A O 1 N 25/14 (2006. 01)

A O 1 N 25/12

A O 1 N 25/14

請求項の数 4 (全 143 頁)

(21) 出願番号 特願2003-528126 (P2003-528126)
 (86) (22) 出願日 平成14年9月10日(2002. 9. 10)
 (65) 公表番号 特表2005-502716 (P2005-502716A)
 (43) 公表日 平成17年1月27日(2005. 1. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/030302
 (87) 国際公開番号 W02003/024222
 (87) 国際公開日 平成15年3月27日(2003. 3. 27)
 審査請求日 平成16年6月22日(2004. 6. 22)
 (31) 優先権主張番号 60/323, 941
 (32) 優先日 平成13年9月21日(2001. 9. 21)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイリミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100060782
 弁理士 小田島 平吉
 (72) 発明者 バーガー, リチャード・アラン
 アメリカ合衆国デラウェア州19703ク
 レイモント・ダステインドライブ3

最終頁に続く

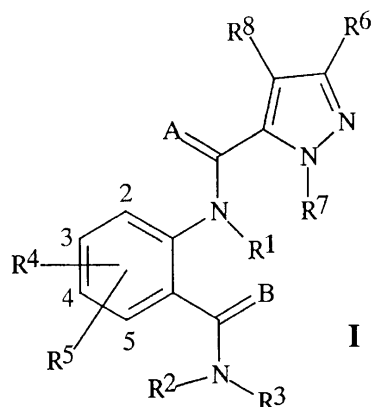
(54) 【発明の名称】 アントラニルアミド節足動物殺滅剤処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

繁殖体を、生物学的に有効な量の式 I

【化1】



[式中、

A および B は独立して O または S であり、

R¹ は H、C₁ ~ C₆ アルキル、C₂ ~ C₆ アルコキシカルボニルまたは C₂ ~ C₆ アルキル
カルボニルであり、

R^2 は H または $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、

R^3 は H ; 各々が場合によりハロゲン、CN、 NO_2 、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_2 \sim C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキルカルボニル、 $C_3 \sim C_6$ トリアルキルシリル、フェニル、フェノキシ、5 員の複素芳香環および 6 員の複素芳香環 (該フェニル、フェノキシ、5 員の複素芳香環および 6 員の複素芳香環の各々は、場合により $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、 $C_2 \sim C_4$ アルキニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_2 \sim C_4$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_4$ ハロアルキニル、 $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキル、ハロゲン、CN、 NO_2 、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ、 $C_2 \sim C_8$ ジアルキルアミノ、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルアミノ、 $C_4 \sim C_8$ (アルキル) (シクロアルキル) アミノ、 $C_2 \sim C_4$ アルキルカルボニル、 $C_2 \sim C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキルアミノカルボニル、 $C_3 \sim C_8$ ジアルキルアミノカルボニルおよび $C_3 \sim C_6$ トリアルキルシリルよりなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基で置換されていてもよい) よりなる群から選択される 1 個もしくはそれ以上の置換基で置換されていてもよい $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルまたは $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル ; $C_1 \sim C_4$ アルコキシ ; $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ ; $C_2 \sim C_8$ ジアルキルアミノ ; $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルアミノ ; $C_2 \sim C_6$ アルコキシカルボニルまたは $C_2 \sim C_6$ アルキルカルボニルであり、

R^4 は H、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、CN、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシまたは NO_2 であり、

R^5 は H、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシアルキル、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル、 $C(O)R^{10}$ 、 CO_2R^{10} 、 $C(O)NR^{10}R^{11}$ 、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ、 $NR^{10}R^{11}$ 、 $N(R^{11})C(O)R^{10}$ 、 $N(R^{11})CO_2R^{10}$ または $S(O)_nR^{12}$ であり、

R^6 は H、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、ハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシまたは $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシであり、

R^7 は $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニルまたは $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキルであるか、または

R^7 はフェニル環、ベンジル環、5 員もしくは 6 員の複素芳香環、ナフチル環系または 8 員、9 員もしくは 10 員環の芳香族縮合複素二環式環系であり、各環または環系は場合により R^9 から独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基で置換されていてもよく、

R^8 は H、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシまたは $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシであり、

各 R^9 は独立して $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、 $C_2 \sim C_4$ アルキニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_2 \sim C_4$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_4$ ハロアルキニル、 $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキル、ハロゲン、CN、 NO_2 、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ、 $C_2 \sim C_8$ ジアルキルアミノ、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルアミノ、 $C_4 \sim C_8$ (アルキル) (シクロアルキル) アミノ、 $C_2 \sim C_4$ アルキルカルボニル、 $C_2 \sim C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキルアミノカルボニル、 $C_3 \sim C_8$ ジアルキルアミノカルボニルまたは $C_3 \sim C_6$ トリアルキルシリルであり、

R^{10} は H、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであり、

R^{11} は H または $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R^{12} は $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであり、

n は 0、1 または 2 であり、

ただし、A および B が O であり、 R^1 および R^8 が H であり、 R^2 が H または CH_3 であり

10

20

30

40

50

、 R^3 が $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 R^4 が CH_3 、 F 、 Cl または Br であり且つ2位に存在し、 R^5 がハロゲンまたは CF_3 であり且つ4位に存在し、そして R^6 が CF_3 、 Cl 、 Br または OCH_2CF_3 である場合には、 R^7 は3-クロロ-2-ピリジニルまたは3-ブロモ-2-ピリジニル以外である]

の化合物、そのN-オキシドまたはその農業的に適した塩と接触させることを含んでなる、繁殖体またはそれから成長する植物を無脊椎有害生物から保護するための方法。

【請求項2】

生物学的に有効な量の請求項1に記載の式Iの化合物、そのN-オキシドまたはその農業的に適した塩と接触させた繁殖体。

【請求項3】

生物学的に有効な量の請求項1に記載の式Iの化合物、そのN-オキシドまたはその農業的に適した塩を含んでなる繁殖体。

【請求項4】

(1)生物学的に有効な量の請求項1に記載の式Iの化合物、そのN-オキシドまたはその農業的に適した塩、および(2)膜形成剤または粘結剤を含んでなる繁殖体をコーティングするための無脊椎有害生物防除組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、植物繁殖体または繁殖体の部位(locus)を特定のアントラニルアミドと接触させて節足動物有害生物などの植食性無脊椎有害生物を防除することならびに、アントラニルアミドを含む繁殖体含有組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

栽培効率を高める上で節足動物などの無脊椎有害生物を防除することは極めて重要である。栽培中の農作物や貯蔵してある農作物に無脊椎有害生物の被害がおよぶと、生産性が大幅に低下することで消費者の負担金額が大きくなる可能性がある。また、森林樹木、温室作物、観葉植物、幼苗の無脊椎有害生物を防除することも重要である。

【0003】

植物は、種子または鱗茎、塊茎、根茎、球茎、茎などの他の繁殖体ならびに挿し葉からはじまって成熟植物で終わるあらゆる成長段階で、無脊椎有害生物による損傷を受けやすいものである。無脊椎有害生物防除物質の散布には資材費だけでなく労力と時間も要するため、何度も処理を行うのは望ましくないということになる。理想的なのは、繁殖体の段階で植物を1回だけ処理すれば枯れるまでその植物を無脊椎有害生物から保護できる形である。

【0004】

植物保護物質で繁殖体を処理するためのさまざまな手法が知られている。こうした方法には、節足動物殺滅剤を含む溶液に繁殖体を浸漬する、繁殖体を膜でコーティングする、節足動物殺滅組成物を含む材料をペレット化する、繁殖体周囲の生育培地に節足動物殺滅化合物を施用することなどがある。化合物によっては繁殖体を特定の植食性無脊椎有害生物から効果的に保護できるものもあるが、それまでの化合物よりも効果的であるか、活性スペクトルが広い、低コストである、毒性が低い、環境面での安全性が高い、あるいは作用形態が異なる新たな化合物が必要とされている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特に必要なのは、繁殖体の段階だけでなく後の発育時にも植物を保護できる無脊椎有害生物防除処理である。この目的を達成するには、無脊椎有害生物に対して活性であり、繁殖体の部位から、成長時の茎葉や植物の他の地上部まで効果的に移行できる化合物が必要である。さらに、植物の質量が増えることで薄まる分を補えるだけの高い活性を無脊椎有

10

20

30

40

50

害生物に対して持つ化合物でなければならない。また、この化合物は短時間で分解されて植物の維管束組織の環境で生物学的効力を失うことのないものである。こうした特性を兼ね備えることは希であったが、ここへきて繁殖体だけでなく後の成長段階にある植物についても植食性無脊椎有害生物から保護できる効果的な繁殖体の処理方法を発見した。

【課題を解決するための手段】

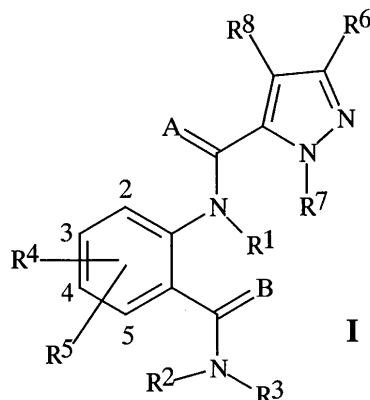
【0006】

本発明には、式 I の化合物、その N - オキシド類ならびにその農業的に適した塩類が関与する。

【0007】

【化1】

10



20

【0008】

式中、

AおよびBは独立してOまたはSであり、

R¹ はH、C₁ ~ C₆ アルキル、C₂ ~ C₆ アルコキシカルボニルまたはC₂ ~ C₆ アルキルカルボニルであり、

R² はHまたはC₁ ~ C₆ アルキルであり、

R³ はH；場合によりハロゲン、CN、NO₂、ヒドロキシ、C₁ ~ C₄ アルキル、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、C₂ ~ C₆ アルコキシカルボニル、C₂ ~ C₆ アルキルカルボニル、C₃ ~ C₆ トリアルキルシリル、フェニル、フェノキシ、5員環の複素芳香環および6員環の複素芳香環よりなる群から選択される1もしくはそれ以上の置換基で各々置換されていてもよい、C₁ ~ C₆ アルキル、C₂ ~ C₆ アルケニル、C₂ ~ C₆ アルキニルまたはC₃ ~ C₆ シクロアルキル；場合によりC₁ ~ C₄ アルキル、C₂ ~ C₄ アルケニル、C₂ ~ C₄ アルキニル、C₃ ~ C₆ シクロアルキル、C₁ ~ C₄ ハロアルキル、C₂ ~ C₄ ハロアルケニル、C₂ ~ C₄ ハロアルキニル、C₃ ~ C₆ ハロシクロアルキル、ハロゲン、CN、NO₂、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、C₁ ~ C₄ アルキルアミノ、C₂ ~ C₈ ジアルキルアミノ、C₃ ~ C₆ シクロアルキルアミノ、C₄ ~ C₈ (アルキル) (シクロアルキル) アミノ、C₂ ~ C₄ アルキルカルボニル、C₂ ~ C₆ アルコキシカルボニル、C₂ ~ C₆ アルキルアミノカルボニル、C₃ ~ C₈ ジアルキルアミノカルボニルおよびC₃ ~ C₆ トリアルキルシリルよりなる群から独立して選択される1から3個の置換基で置換されていてもよい、フェニル、フェノキシ、5員環の複素芳香環および6員環の複素芳香環の各々；C₁ ~ C₄ アルコキシ；C₁ ~ C₄ アルキルアミノ；C₂ ~ C₈ ジアルキルアミノ；C₃ ~ C₆ シクロアルキルアミノ；C₂ ~ C₆ アルコキシカルボニルまたはC₂ ~ C₆ アルキルカルボニルであり、

R⁴ はH、C₁ ~ C₆ アルキル、C₂ ~ C₆ アルケニル、C₂ ~ C₆ アルキニル、C₃

30

40

50

～C₆ シクロアルキル、C₁～C₆ ハロアルキル、CN、ハロゲン、C₁～C₄ アルコキシ、C₁～C₄ ハロアルコキシまたはNO₂ であり、

R⁵ はH、C₁～C₆ アルキル、C₁～C₆ ハロアルキル、C₁～C₄ アルコキシアルキル、C₁～C₄ ヒドロキシアルキル、C(O)R^{1 0}、CO₂R^{1 0}、C(O)NR^{1 0}R^{1 1}、ハロゲン、C₁～C₄ アルコキシ、C₁～C₄ ハロアルコキシ、NR^{1 0}R^{1 1}、N(R^{1 1})C(O)R^{1 0}、N(R^{1 1})CO₂R^{1 0}またはS(O)_nR^{1 2} であり、

R⁶ はH、C₁～C₆ アルキル、C₁～C₆ ハロアルキル、ハロゲン、CN、C₁～C₄ アルコキシまたはC₁～C₄ ハロアルコキシであり、

R⁷ はC₁～C₆ アルキル、C₂～C₆ アルケニル、C₂～C₆ アルキニル、C₃～C₆ シクロアルキル、C₁～C₆ ハロアルキル、C₂～C₆ ハロアルケニル、C₂～C₆ ハロアルキニルまたはC₃～C₆ ハロシクロアルキルであるか、または

R⁷ はフェニル環、ベンジル環、5員環または6員環の複素芳香環、ナフチル環系または8員環、9員環または10員環の芳香族縮合複素二環系であって、各環または環系がR⁹ から独立して選択される1から3個の置換基で場合により置換されていてもよく、

R⁸ はH、C₁～C₆ アルキル、C₁～C₆ ハロアルキル、ハロゲン、C₁～C₄ アルコキシまたはC₁～C₄ ハロアルコキシであり、

各R⁹ は独立して、C₁～C₄ アルキル、C₂～C₄ アルケニル、C₂～C₄ アルキニル、C₃～C₆ シクロアルキル、C₁～C₄ ハロアルキル、C₂～C₄ ハロアルケニル、C₂～C₄ ハロアルキニル、C₃～C₆ ハロシクロアルキル、ハロゲン、CN、NO₂、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、C₁～C₄ アルキルアミノ、C₂～C₈ ジアルキルアミノ、C₃～C₆ シクロアルキルアミノ、C₄～C₈ (アルキル)(シクロアルキル)アミノ、C₂～C₄ アルキルカルボニル、C₂～C₆ アルコキシカルボニル、C₂～C₆ アルキルアミノカルボニル、C₃～C₈ ジアルキルアミノカルボニルまたはC₃～C₆ トリアルキルシリルであり、

R^{1 0} はH、C₁～C₄ アルキルまたはC₁～C₄ ハロアルキルであり、

R^{1 1} はHまたはC₁～C₄ アルキルであり、

R^{1 2} はC₁～C₄ アルキルまたはC₁～C₄ ハロアルキルであり、

nは0、1または2である。

【0009】

本発明は、繁殖体または当該繁殖体から成長する植物を無脊椎有害生物から保護するための方法を提供するものである。この方法は、繁殖体または繁殖体の部位を、生物学的有効量の式Iの化合物、そのN-オキシドまたはその農業的に適した塩と接触させることを含んでなる。

【0010】

また、本発明は、式Iの化合物、そのN-オキシドまたはその農業的に適した塩を生物学的有効量で含んでなる繁殖体を提供するものである。

【0011】

本発明はさらに、生物学的有効量の式Iの化合物、そのN-オキシドまたはその農業的に適した塩と接触させた繁殖体を提供するものである。

【0012】

さらに、本発明は、式Iの化合物、そのN-オキシドまたはその農業的に適した塩を生物学的有効量で含み、かつ、膜形成剤または粘結剤を含んでなる、繁殖体を被覆するための無脊椎有害生物防除組成物を提供するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本願の開示内容および請求の範囲で用いる場合、「繁殖体(propagule)」という用語は、種子または再生できる植物部を意味する。「再生できる植物部」という表現は、その植物を、湿った用土、ピートモス、砂、パーミキュライト、パーライト、ロック

10

20

30

40

50

ウール、ガラス繊維、ヤシ殻繊維、木生シダ繊維などの園芸用生育培地または農業用生育培地、あるいは水などの完全な液体培地に入れた場合に、植物全体の成長または再生の発端となり得る種子以外の植物の一部を意味する。再生できる植物部としては一般に、ジャガイモ、サツマイモ、ヤムイモ、タマネギ、ダリア、チューリップ、水仙などの地下植物種の根茎、塊茎、鱗茎および球茎があげられる。再生できる植物部は、成長して新たな植物になる機能を維持して分けられた（切断など）植物部を含む。したがって、再生できる植物部としては、幼芽などの分裂組織を維持した根茎、塊茎、鱗茎および球茎を生育できる状態で分球したものを含む。また、再生できる植物部には、茎や葉を切り取ったものや分割したものなど、植物の種によってはそこから園芸用または農業用の生育培地を使って増やすことのできる他の植物部が含まれることもある。本願の開示内容および請求の範囲で用いる場合、特に明記しない限り、「種子」という用語は、発芽している芽と発根している根の部分が種子の皮（種皮）で覆われたままの発芽種子と未発芽種子の両方を含む。

【 0 0 1 4 】

上記の詳説において、「アルキル」という用語を単独で使用する場合または「アルキルチオ」または「ハロアルキル」などの複合語で使用する場合、この用語には、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピルあるいは、さまざまなブチル異性体、ペンチル異性体またはヘキシル異性体などの直鎖または分枝状のアルキルを含む。「アルケニル」には、1-プロペニル、2-プロペニルならびに、さまざまなブテニル異性体、ペンテニル異性体およびヘキセニル異性体などの直鎖または分枝状のアルケンを含む。また、「アルケニル」には、1, 2-プロパジエニルや2, 4-ヘキサジエニルなどのポリエンも含む。「アルキニル」には、1-プロビニル、2-プロビニルならびに、さまざまなブチニル異性体、ペンチニル異性体およびヘキシニル異性体などの直鎖または分枝状のアルキンを含む。また、「アルキニル」には、2, 5-ヘキサジエニルなどの複数の三重結合で構成される部分を含み得ることもある。「アルコキシ」には、たとえば、メトキシ、エトキシ、*n*-プロピルオキシ、イソプロピルオキシならびに、さまざまなブトキシ異性体、ペントキシ異性体およびヘキシルオキシ異性体を含む。「アルコキシアルキル」とは、アルキルをアルコキシ置換したものを示す。「アルコキシアルキル」の一例として、 CH_3OCH_2 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ および $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ があげられる。「アルキルチオ」には、メチルチオ、エチルチオならびに、さまざまなプロピルチオ異性体、ブチルチオ異性体、ペンチルチオ異性体およびヘキシルチオ異性体などの分枝または直鎖状のアルキルチオ部分を含む。「シクロアルキル」としては、たとえば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチルおよびシクロヘキシルなどがあげられる。

【 0 0 1 5 】

「複素環」または「複素環系」という用語は、少なくとも1個の環原子が炭素ではなく、窒素と酸素と硫黄とよりなる群から独立して選択されるヘテロ原子が1から4個含まれる環または環系を示す（ただし、各複素環の窒素数が4を超えず、酸素数が2を超えず、硫黄数が2を超えないものとする）。複素環は、利用できる炭素または窒素上の水素を入れ替えることで、前記炭素または窒素のうちのいずれでも結合可能なものである。「芳香族環系」という用語は、多環系の少なくとも1個の環が芳香族である（ここで、芳香族とは、その環系についてヒュッケル則が満たされることを示す）完全不飽和炭素環および複素環を示す。「複素芳香環」という用語は、少なくとも1個の環原子が炭素ではなく、窒素と酸素と硫黄とよりなる群から独立して選択されるヘテロ原子が1から4個含まれる完全（fully）芳香環を示す（ただし、各複素環の窒素数が4を超えず、酸素数が2を超えず、硫黄数が2を超えないものとする（ここで、芳香族とはヒュッケル則が満たされることを示す））。複素環は、利用できる炭素または窒素上の水素を入れ替えることで、前記炭素または窒素のうちのいずれでも結合可能なものである。「芳香族複素環系」という用語には、完全芳香族複素環ならびに多環系の少なくとも1個の環が芳香族である複素環を含む（ここで、芳香族とはヒュッケル則が満たされることを示す）。「縮合複素二環系」という用語には、上述したように少なくとも1個の環原子が炭素ではなく、芳香族で

10

20

30

40

50

あっても芳香族でなくてもよい縮合環 2 個で構成される環系を含む。

【0016】

「ハロゲン」という用語を単独で使用する場合または「ハロアルキル」などの複合語で使用する場合、この用語には、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素を含む。さらに、「ハロアルキル」などの複合語で用いられるときは、同一であっても異なってもよいハロゲン原子で前記アルキルが部分的にまたは完全に置換されていてもよい。「ハロアルキル」の一例として、 F_3C 、 $ClCH_2$ 、 CF_3CH_2 および CF_3CCl_2 があげられる。「ハロアルケニル」、「ハロアルキニル」、「ハロアルコキシ」などの用語は、「ハロアルキル」という用語と同様に定義される。「ハロアルケニル」の例には、 $(Cl)_2C=CHCH_2$ および $CF_3CH_2CH=CHCH_2$ がある。「ハロアルキニル」の例には、 $HC\equiv CCHCl$ 、 $CF_3C\equiv C$ 、 $CCl_3C\equiv C$ および $FCH_2C\equiv CCH_2$ がある。「ハロアルコキシ」の例には、 CF_3O 、 CCl_3CH_2O 、 $HCF_2CH_2CH_2O$ および CF_3CH_2O がある。

10

【0017】

置換基の炭素原子の総数については「 $C_i \sim C_j$ 」接頭辞で示すが、この場合の i および j は 1 から 8 の数字である。たとえば、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニルであれば、これはメチルスルホニルからブチルスルホニルまでを示す。 C_2 アルコキシアルキルは CH_3OCH_2 を示し、 C_3 アルコキシアルキルは、 $CH_3CH(OCH_3)$ 、 $CH_3OCH_2CH_2$ または $CH_3CH_2OCH_2$ などを示し、 C_4 アルコキシアルキルであれば合計で 4 個の炭素原子を含むアルコキシ基で置換されたアルキル基のさまざまな異性体を示し、その一例として、 $CH_3CH_2CH_2OCH_2$ や $CH_3CH_2OCH_2CH_2$ があげられる。上記の詳説では、式 I の化合物に複素環が含まれる場合、利用できる炭素または窒素上の水素が入れ替わることで、すべての置換基が前記炭素または窒素によってこの環に結合されている。

20

【0018】

たとえば R^3 など、ひとつの基に水素であってもよい置換基が含まれる場合、この置換基を水素として扱えば、これは前記基が未置換であるのと等しいとみなされる。

【0019】

式 I の化合物は 1 もしくはそれ以上の立体異性体として存在できるものである。さまざまな立体異性体として、鏡像異性体、ジアステレオマー、回転異性体および幾何異性体があげられる。当業者であれば、ある立体異性体を他の立体異性体（単数または複数）に比して富化したり、他の立体異性体（単数または複数）から分離すると、その立体異性体の方が他の立体異性体よりも活性が高くなる場合があるおよび／または優れた効果を発揮する場合がある点は理解できよう。また、当業者であれば、前記立体異性体をどのようにして分離、富化および／または選択的に調製するかも知っているであろう。したがって、本発明の化合物は、立体異性体の混合物、個々の立体異性体あるいは光学的に活性な形態として存在し得るものである。

30

【0020】

式 I の化合物の塩は、臭化水素酸、塩化水素酸、硝酸、リン酸、硫酸、酢酸、酪酸、フマル酸、乳酸、マレイン酸、マロン酸、シュウ酸、プロピオン酸、サリチル酸、酒石酸、4 - トルエンスルホン酸または吉草酸などの無機酸または有機酸の酸付加塩を含む。

40

【0021】

コスト、化学合成または施用の容易さおよび／または生物学的有効性が理由で好ましい本発明の方法、繁殖体および組成物には、以下の好ましい化合物が関与する。

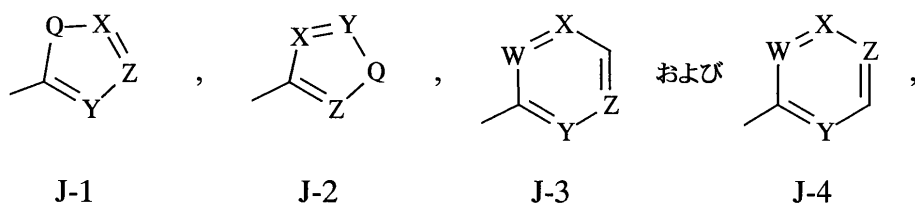
【0022】

好ましいもの 1。A および B がいずれも O であり、

R^7 が、フェニル環であるか、あるいは、

【0023】

【化 2】



【0024】

10

と、よりなる群から選択される5員環または6員環の複素芳香環であり、各環が R^9 から独立して選択される1から3個の置換基で場合により置換されていてもよく、

QがO、S、NHまたは NR^9 であり、

W、X、YおよびZが独立してN、CHまたは CR^9 （ただし、J-3およびJ-4ではW、X、YまたはZのうちの少なくとも1つがNである）である式Iの化合物。

【0025】

好ましいもの2。 R^1 と、 R^2 と、 R^8 とがいずれもHであり、

R^3 が場合によりハロゲン、CN、 OCH_3 または $S(O)_pCH_3$ で置換されていてもよい $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R^4 基が2位に結合され、

R^4 が CH_3 、 CF_3 、 OCF_3 、 $OCHF_2$ 、CNまたはハロゲンであり、

R^5 がH、 CH_3 またはハロゲンであり、

R^6 が CH_3 、 CF_3 またはハロゲンであり、

R^7 が、各々場合により置換されていてもよいフェニルまたは2-ピリジニルであり、

pが0、1または2である、好ましいもの1の化合物。

【0026】

好ましいもの3。 R^3 が $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 R^6 が CF_3 である、好ましいもの2の化合物。

【0027】

好ましいもの4。 R^3 が $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 R^6 がClまたはBrである、好ましいもの2の化合物。

【0028】

上述したように、 R^7 は（特に）、フェニル、ベンジル、5員環または6員環の複素芳香環、ナフチル環系あるいは、8員環、9員環または10員環の芳香族縮合複素二環系（各環または環系が R^9 から独立して選択される1から3個の置換基で場合により置換されていてもよい）である。これらの R^7 基に関して、「場合により置換されていてもよい」という表現は、未置換の基または未置換の類縁体を持つ無脊椎有害生物防除活性を失わない少なくとも1個の非水素置換基を有する基を示す。また、以下のJ-1～J-4は5員環または6員環の複素芳香環を示す点にも注意されたい。1から3個の R^9 で場合により置換されていてもよいフェニル環の一例には、添付書類1においてJ-5で示す環（式中、rは0から3の整数である）がある。1から3個の R^9 で場合により置換されていてもよいベンジル環の一例には、添付書類1においてJ-6で示す環（式中、rは0から3の整数である）がある。1から3個の R^9 で場合により置換されていてもよいナフチル環系の一例については、添付書類1においてJ-59で示されている（式中、rは0から3の整数である）。1から3個の R^9 で場合により置換されていてもよい5員環または6員環の複素芳香環の一例としては、添付書類1に示す環J-7～J-58（式中、rは0から3の整数である）があげられる。J-7～J-26はJ-1の例であり、J-27～J-41はJ-2の例であり、J-46～J-58はJ-3およびJ-4の例である点に注意されたい。その原子価を満たすのに置換を必要とする窒素原子についてはHまたは R^9 で置換する。J基の中には3未満の R^9 基でしか置換できないものがある（J-19、J-

20

30

40

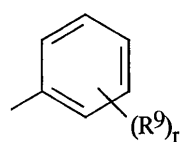
50

20、J - 23 ~ J - 26 および J - 37 ~ J - 40 は 1 個の R^9 でしか置換できない) 点に注意されたい。1 から 3 個の R^9 で場合により置換されていてもよい 8 員環、9 員環または 10 員環の芳香族縮合複素二環系の例としては、添付書類 1 に示す J - 60 ~ J - 90 (式中、 r は 0 から 3 の整数である) があげられる。なお、構造 J - 5 ~ J - 90 では R^9 基を図示してあるが、これらの基は任意の置換基であるため必ずしも存在していなくてもよい点に注意されたい。 $(R^9)_r$ と J 基との間の結合点を浮いた状態で示してある場合、 $(R^9)_r$ は J 基の利用できる炭素原子のいずれに対しても結合可能である点に注意されたい。J 基の結合点を浮いた状態で示してある場合、この J 基は、式 I の残りの部分に対して水素原子を入れ替えることで J 基の利用可能な炭素のいずれによっても結合可能である点にも注意されたい。

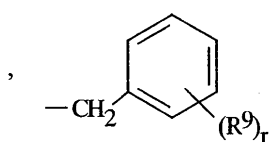
10

【0029】

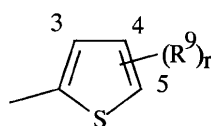
【化3】

提示1

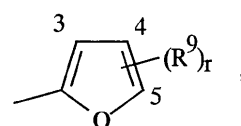
J-5



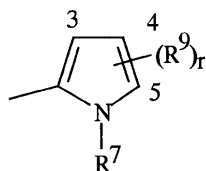
J-6



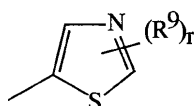
J-7



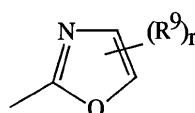
J-8



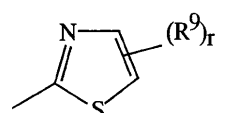
J-9



J-10



J-11

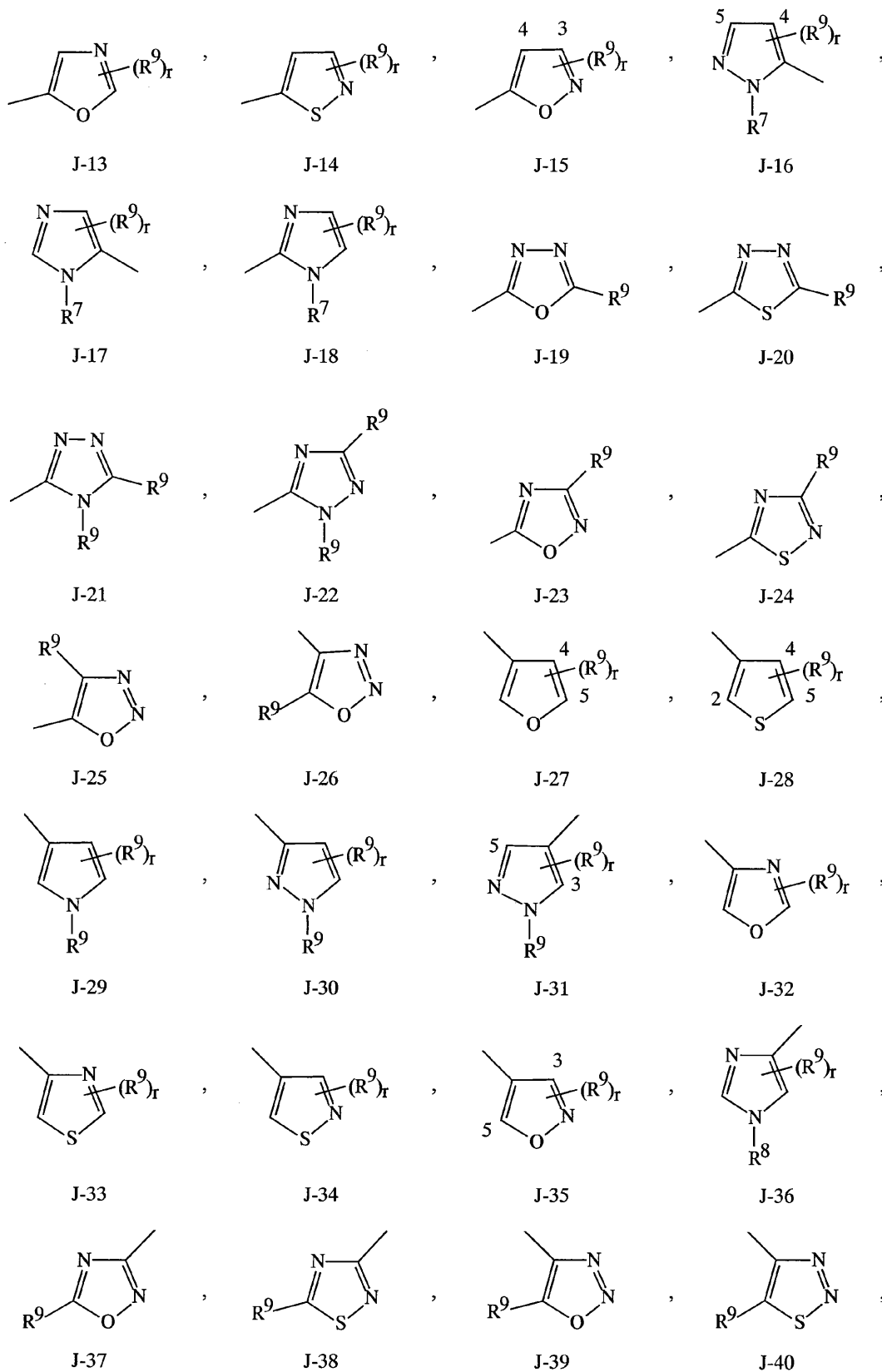


J-12

20

【0030】

【化 4】



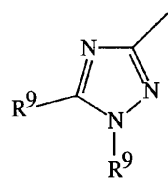
10

20

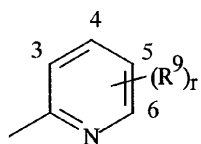
30

40

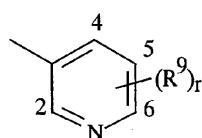
【化 5】



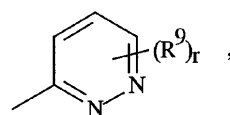
J-41



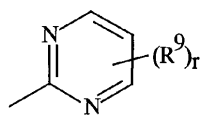
J-46



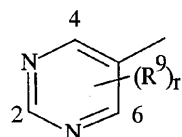
J-47



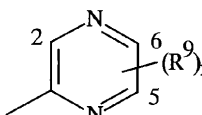
J-48



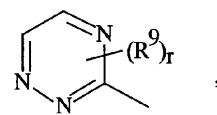
J-49



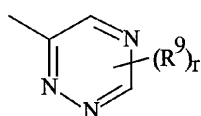
J-50



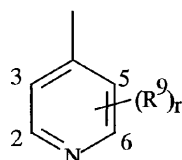
J-51



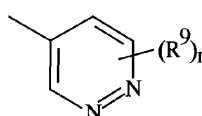
J-52



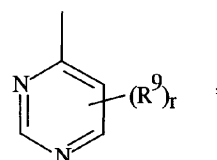
J-53



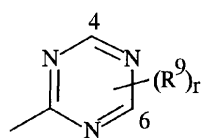
J-54



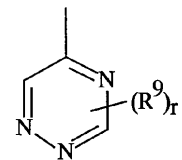
J-55



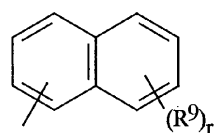
J-56



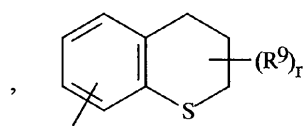
J-57



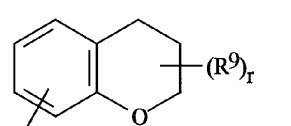
J-58



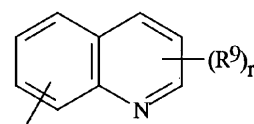
J-59



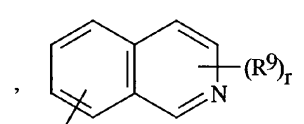
J-60



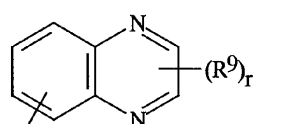
J-61



J-62



J-63



J-64

【 0 0 3 2 】

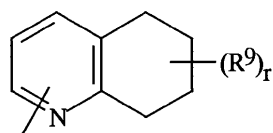
10

20

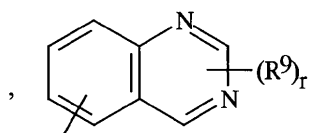
30

40

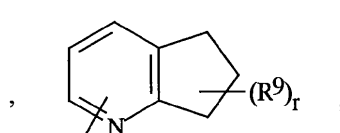
【化 6】



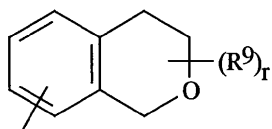
J-65



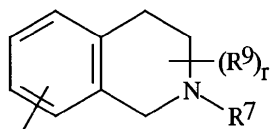
J-66



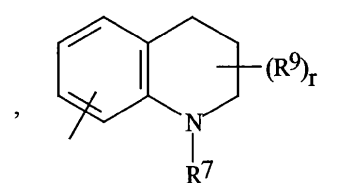
J-67



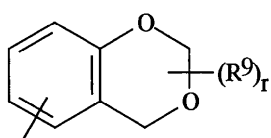
J-68



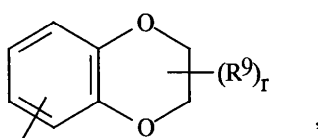
J-69



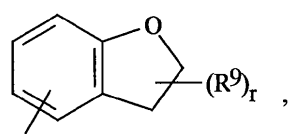
J-70



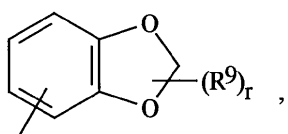
J-71



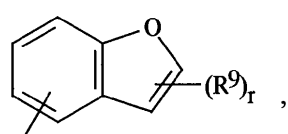
J-72



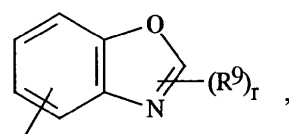
J-73



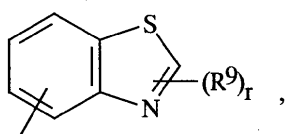
J-74



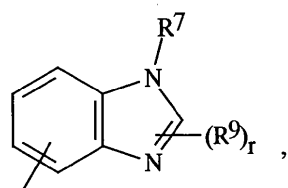
J-75



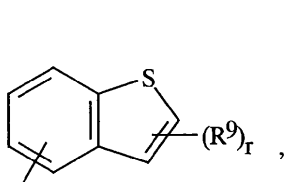
J-76



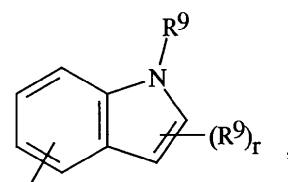
J-77



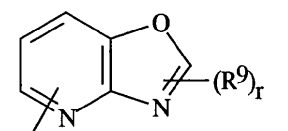
J-78



J-79



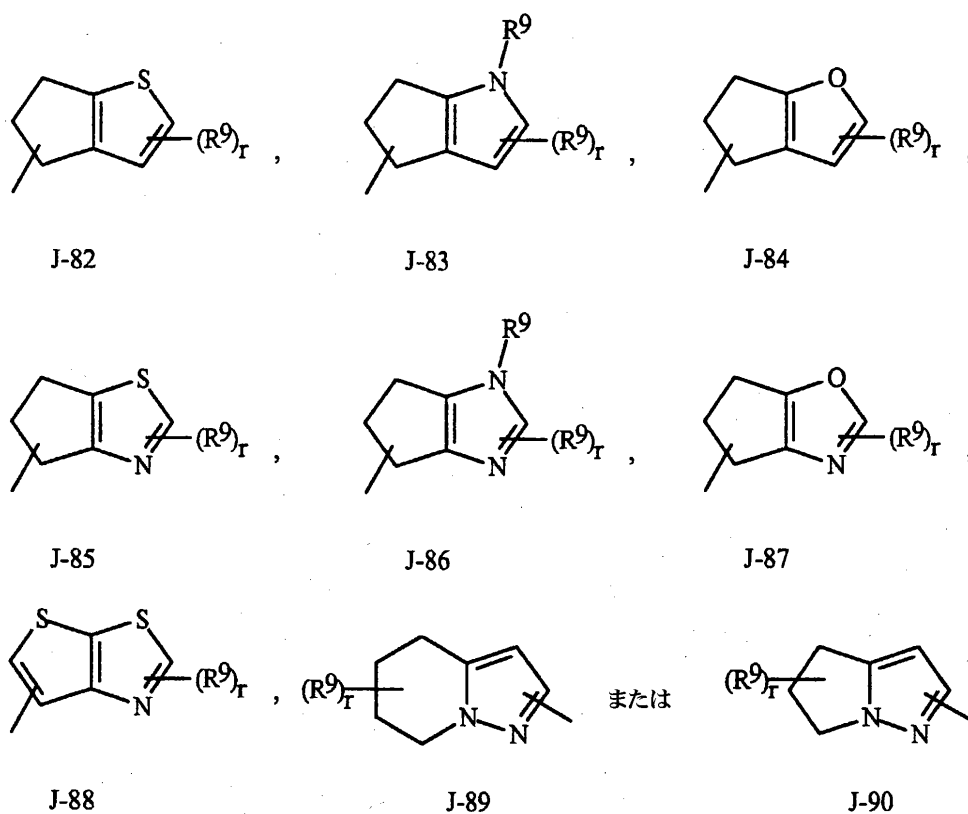
J-80



J-81

【 0 0 3 3 】

【化 7】



10

20

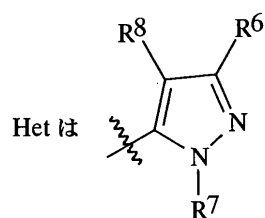
【 0 0 3 4 】

式 I の化合物を調製するには、以下の方法ならびにスキーム 1 ~ 22 で説明するようなバリエーションのうちの 1 もしくはそれ以上を利用すればよい。以下に示す式 2 ~ 40 の化合物の A、B および $R^1 \sim R^9$ の定義の内容は、特に明記しない限り上記の発明の開示にて定義したとおりである。式 I a ~ d、2 a ~ d、3 a、4 a ~ d、5 a ~ b、17 a ~ c、18 a、32 a ~ b の化合物は、式 I、2、3、4、5、17、18、32 の化合物のさまざまな部分集合である。これらのスキームにおいて、Het は以下に示す部分である。

30

【 0 0 3 5 】

【化 8】



40

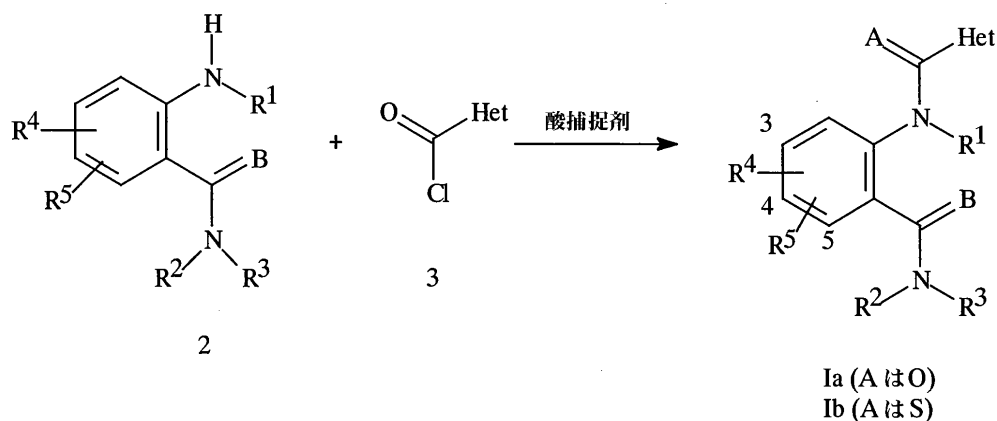
【 0 0 3 6 】

式 I a の化合物を調製するための一般的な方法をスキーム 1 で説明する。

【 0 0 3 7 】

【化 9】

スキーム 1



10

【0038】

スキーム 1 の方法では、酸捕捉剤の存在下にて式 2 のアミンと式 3 の酸クロリドとのカップリングを行い、式 I a の化合物を得る。一般的な酸捕捉剤としては、トリエチルアミン、N, N - ジイソプロピルエチルアミン、ピリジンなどのアミン塩基があげられ、他の捕捉剤としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの水酸化物および炭酸ナトリウムや炭酸カリウムなどの炭酸塩があげられる。特定の条件では、ポリマー固定化 N, N - ジイソプロピルエチルアミンやポリマー固定化 4 - (ジメチルアミノ)ピリジンなどのポリマー支持酸捕捉剤を使用すると有用な場合がある。カップリングについては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテルまたはジクロロメタンなどの好適な不活性溶媒中で実施し、式 I a のアニリドを得ることが可能である。

20

【0039】

式 I b のチオアミドは、五硫化リンおよびローソン試薬 (2, 4 - ビス (4 - メトキシフェニル) - 1, 3 - ジチア - 2, 4 - ジホスフェタン - 2, 4 - ジスルフィド) をはじめとする多種多様な標準チオ輸送試薬のうちの 1 つを用いて処理することで、以後のステップで式 I a の対応するアミドから得ることが可能なものである。

30

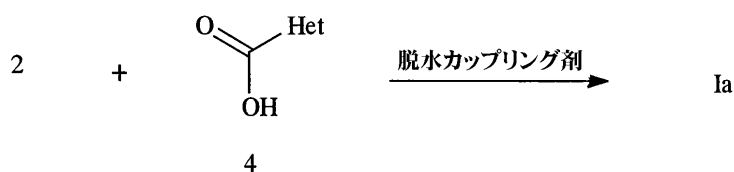
【0040】

スキーム 2 に示すように、式 I a の化合物を調製するための別の手順では、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC)、1, 1' - カルボニルジイミダゾール、ビス (2 - オキソ - 3 - オキサゾリジニル) ホスフィン酸クロリドまたはベンゾトリアゾール - 1 - イルオキシ - トリス - (ジメチルアミノ) ホスホニウムヘキサフルオロホスフェートなどの脱水剤の存在下で、式 2 のアミンと式 4 の酸とのカップリングを行う。

【0041】

【化 10】

スキーム 2



40

【0042】

ここでもポリマー固定化シクロヘキシルカルボジイミドなどのポリマー支持試薬が有用である。カップリングについては、ジクロロメタンまたは N, N - ジメチルホルムアミドなどの好適な不活性溶媒中で実施することが可能である。スキーム 1 および 2 の合成方法

50

は、式 I の化合物の調製に役立つ広範囲にわたるカップリング方法の単なる代表的な例であり、このタイプのカップリング反応には非常に多くの合成に関する文献がある。

【 0 0 4 3 】

周知の多くの方法で式 4 の酸から式 3 の酸クロリドを調製できることも当業者であれば分かるであろう。たとえば、式 3 の酸クロリドは、触媒量の N , N - ジメチルホルムアミドの存在下にて、トルエンまたはジクロロメタンなどの不活性溶媒中でカルボン酸 4 を塩化チオニルまたは塩化オキサリルと反応させることで、式 4 のカルボン酸から容易に生成されるものである。

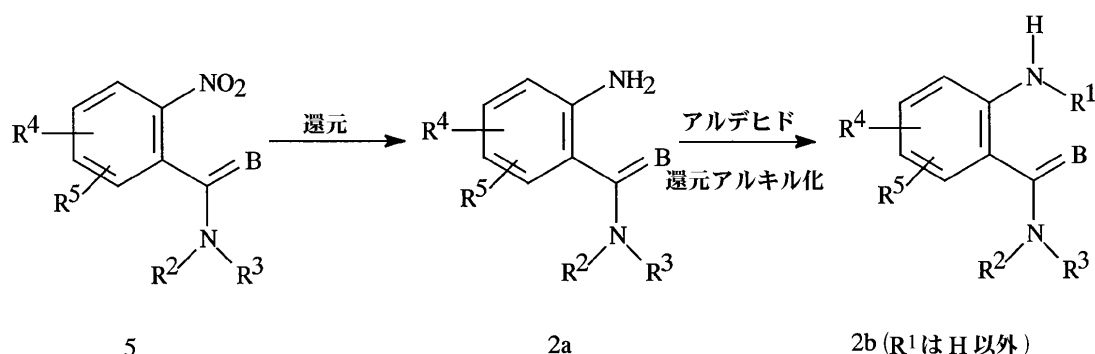
【 0 0 4 4 】

スキーム 3 に示されるように、式 2 a のアミンは一般に、式 5 の対応する 2 - ニトロベンズアミドからニトロ基の接触水素化によって入手することができる。

【 0 0 4 5 】

【 化 1 1 】

スキーム 3



【 0 0 4 6 】

一般的な手順では、酸化炭素または酸化プラチナ上のパラジウムなどの金属触媒の存在下にて、エタノールやイソプロパノールなどのヒドロキシル溶媒中で水素を用いる還元を行う。また、酢酸中で亜鉛を用いる還元によって式 2 a のアミンを調製することも可能である。これらの手順に関しては化学文献が豊富である。直接的なアルキル化または一般に好ましいアミンの還元アルキル化法のいずれかをはじめとする周知の方法論を用いて、この段階で C₁ ~ C₆ アルキルなどの R¹ 置換基を導入することが可能である。スキーム 3 にさらに示されるように、シアノボロ水素化ナトリウムなどの還元剤の存在下でアミン 2 a とアルデヒドとを組み合わせ、式 2 b の化合物（式中、R¹ は C₁ ~ C₆ アルキルである）を生成するのが普通に用いられている手順である。

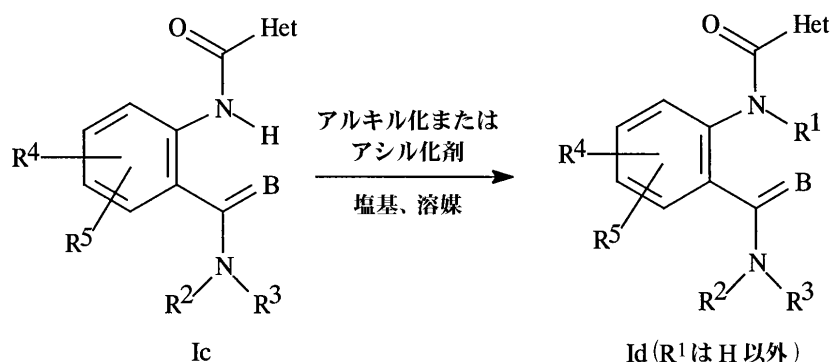
【 0 0 4 7 】

スキーム 4 は、テトラヒドロフランまたは N , N - ジメチルホルムアミドなどの不活性溶媒中にて、水素化ナトリウムまたは n - ブチルリチウムなどの塩基の存在下で、ハロゲン化アルキル、クロロギ酸アルキルまたは塩化アシルなどの好適なアルキル化剤またはアシル化剤を用いて、式 I c の化合物をアルキル化またはアシル化し、式 I d のアニリド（式中、R¹ は水素以外である）を得られることを示している。

【 0 0 4 8 】

【化 1 2】

スキーム 4



10

【0049】

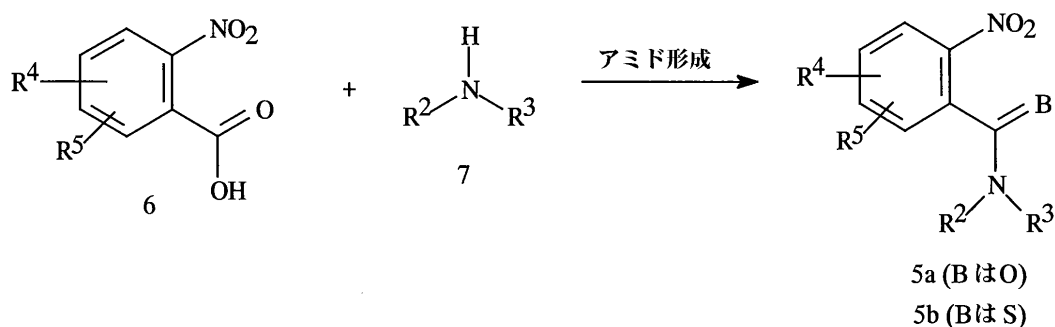
式 5 a の中間体のアミドについては、市販の 2 - ニトロ安息香酸から容易に調製される。アミドを形成するための一般的な方法を利用できる。スキーム 5 に示されるように、これらの方法には、たとえば DCC などを使用して式 6 の酸を式 7 アミンと直接に脱水カップリングすることや、酸を酸クロリドまたは酸無水物などの活性形態に転換した上でアミンとカップリングして式 5 a のアミドを形成することが含まれる。

20

【0050】

【化 1 3】

スキーム 5



30

【0051】

酸の活性化を必要とするこのタイプの反応には、クロロギ酸エチルまたはクロロギ酸イソプロピルなどのクロロギ酸アルキルが特に有用な試薬である。アミド形成方法については化学文献が豊富である。五硫化リンやローソン試薬などの市販のチオ輸送試薬を使用すれば、式 5 a のアミドは容易に式 5 b のチオアミドに転換される。

40

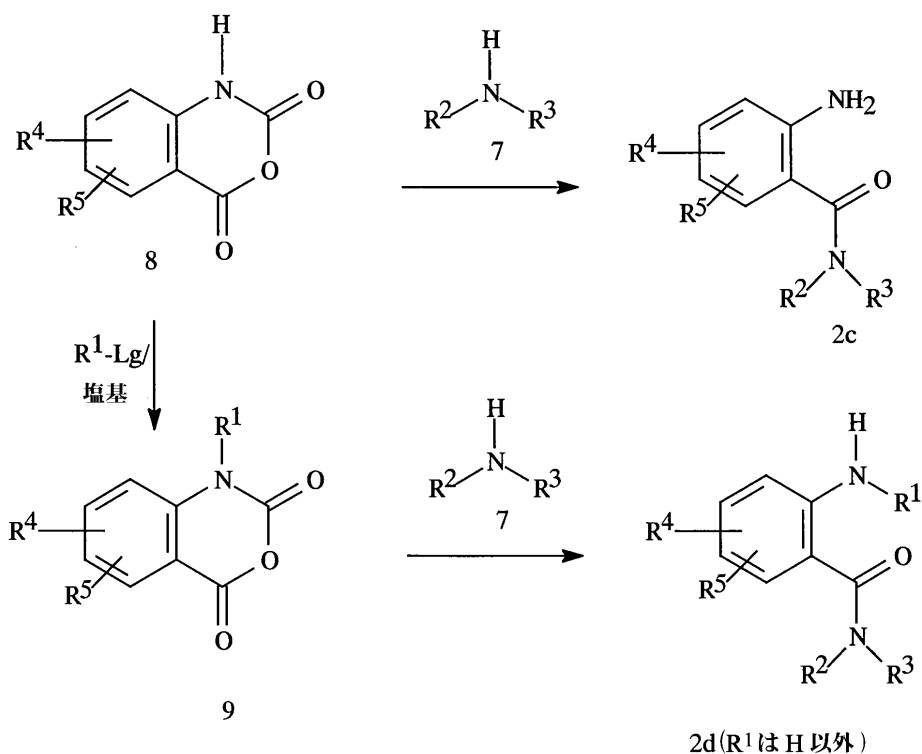
【0052】

スキーム 6 に示されるように、式 8 または 9 の無水イサト酸からそれぞれ式 2 c または 2 d の中間体のアントラニルアミド (anthranilic amide) を調製することもできる。

【0053】

【化 1 4】

スキーム 6



【 0 0 5 4 】

一般的な手順では、室温から100 の範囲の温度で、ピリジンやN,N-ジメチルホルムアミドなどの極性非プロトン性溶媒中にて等モル量のアミン7と無水イサト酸とを混合する。周知のアルキル化試薬R¹-Lg(式中、Lgは、ハロゲン化物、スルホン酸アルキルまたはスルホン酸アリールあるいはアルキル硫酸塩などの求核置換可能な脱離基である)を用いる無水イサト酸8の塩基触媒アルキル化によってアルキルや置換アルキルなどのR¹置換基を導入し、アルキル置換中間体9を得るようにしてもよい。式8の無水イサト酸は、コッポラ(Coppola)、Synthesis 1980、505~36に記載の方法で生成できるものである。

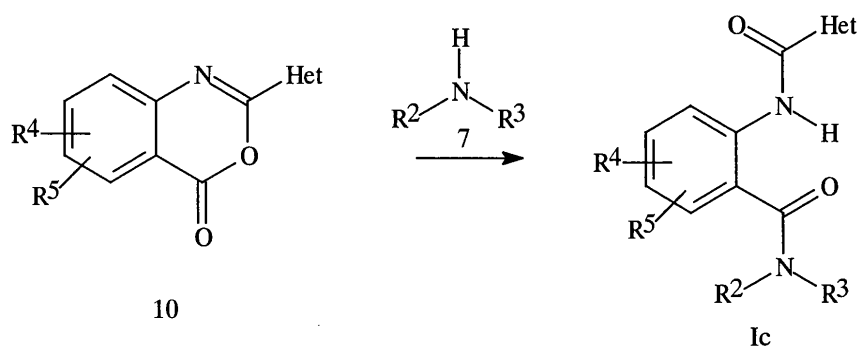
【 0 0 5 5 】

スキーム7に示されるように、式Icに記載の特定の化合物を調製するための別の手順では、アミン7と式10のベンゾキサジノンとを反応させる。

【 0 0 5 6 】

【化 1 5】

スキーム 7



【 0 0 5 7 】

スキーム 7 の反応については、室温から溶媒の還流温度までの範囲の最適な温度で、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ピリジン、ジクロロメタンまたはクロロホルムをはじめとする多種多様な溶媒中に行ってもよいし、あるいはニートな状態で行ってもよい。ベンゾキサジノンとアミンと反応させてアントラニルアミドを生成する一般的な手法に関しては化学文献に十分な説明がある。ベンゾキサジノン化学の概説であれば、ヤコブセン (Jakobsen) ら、*Biorganic and Medicinal Chemistry* 2000、8、2095～2103 ならびに同文献に引用の参考文献を参照のこと。また、コッポラ (Coppola)、*J. Heterocyclic Chemistry* 1999、36、563～588 も参照のこと。

10

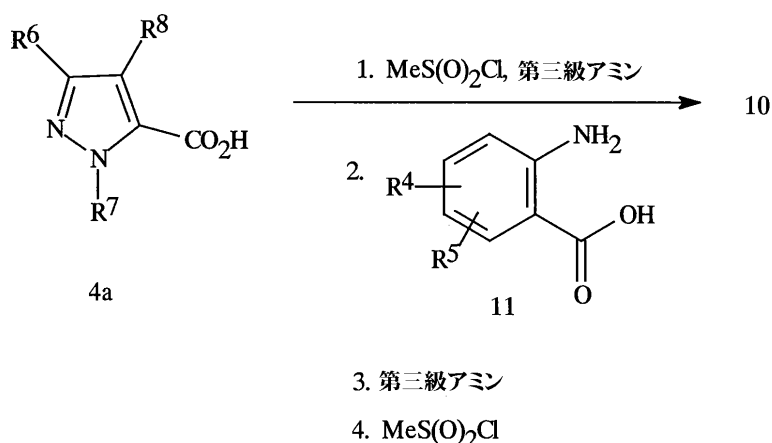
【 0 0 5 8 】

式 10 のベンゾキサジノンは多種多様な手順で調製可能なものである。特に有用な 2 通りの手順をスキーム 8～9 に詳細にあげてある。スキーム 8 では、式 4a のピラゾールカルボン酸を式 11 のアントラニル酸とカップリングすることで式 10 のベンゾキサジノンを直接的に調製する。

【 0 0 5 9 】

【 化 1 6 】

スキーム 8



20

3. 第三級アミン

4. MeS(O)₂Cl

30

【 0 0 6 0 】

これには、トリエチルアミンまたはピリジンなどの第三級アミンの存在下で式 4a のピラゾールカルボン酸に塩化メタンスルホニルを連続的に添加した後、式 11 のアントラニル酸を添加し、さらに第三級アミンと塩化メタンスルホニルの 2 回目の添加を行う作業を伴う。この手順ではベンゾキサジノンを良好な収率で生成できるのが普通であり、これを実施例 6 および 8 に詳細に示しておく。

【 0 0 6 1 】

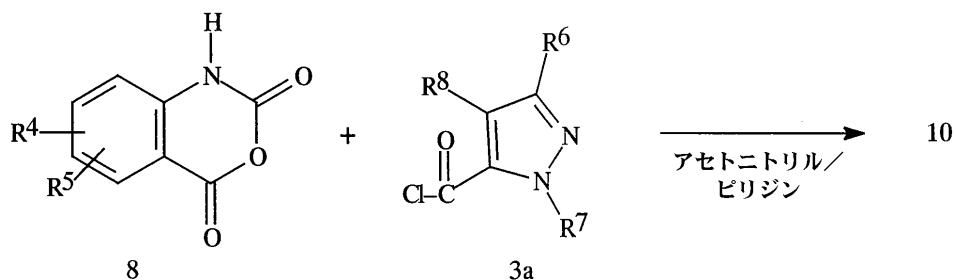
スキーム 9 は、式 3a のピラゾール酸クロリドと式 8 の無水イサト酸とをカップリングして式 10 のベンゾキサジノンを直接的に生成する、式 10 のベンゾキサジノンの別の調製方法を示している。

40

【 0 0 6 2 】

【化 17】

スキーム 9



10

【0063】

この反応にはピリジンまたはピリジン / アセトニトリルなどの溶媒が適している。式 3 a の酸クロリドは、塩化チオニルまたは塩化オキサリルでの塩素化などの多種多様な合成方法によって式 4 a の対応する酸から得られるものである。

【0064】

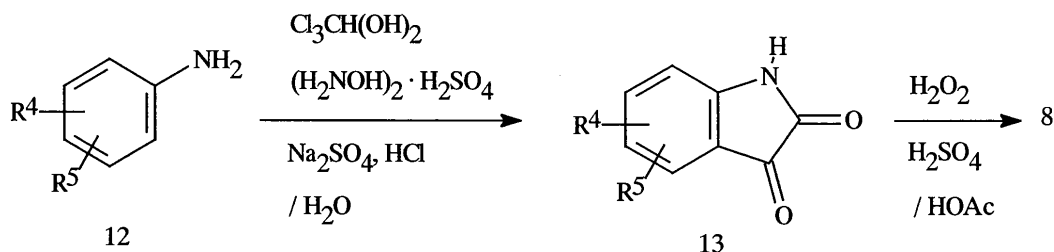
式 8 の無水イサト酸は、スキーム 10 に概要を示すように式 13 のイサチンから調製可能なものである。

【0065】

20

【化 18】

スキーム 10



30

【0066】

式 13 のイサチンは、文献に記載のある方法を使用して式 12 のアニリン誘導体から得られる。イサチン 13 を過酸化水素で酸化すると、対応する無水イサト酸 8 を良好な収率で得られるのが普通である (Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1980、19、222 ~ 223)。無水イサト酸は、アントラニル酸 11 とホスゲンまたはホスゲン等価物との反応を伴う多くの周知の手順によって 11 から得られることもできるものである。

【0067】

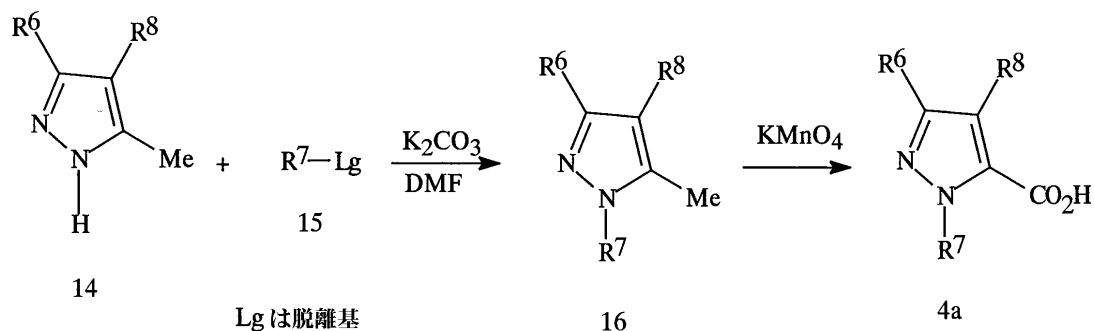
式 4 の代表的な酸の合成をスキーム 11 ~ 16 に示す。式 4 a のピラゾールの合成をスキーム 11 に示す。

40

【0068】

【化 19】

スキーム 11



10

【0069】

スキーム 11 における式 4a の化合物の合成には、重要なステップとして、式 15 の化合物（式中、Lg は上記にて定義したような脱離基である）で式 14 のピラゾールをアルキル化またはアリール化して R⁷ 置換基を導入することが必要である。メチル基が酸化されるとピラゾールカルボン酸が得られる。なお一層好ましい R⁶ 基の中にはハロアルキルを含むものがある。

【0070】

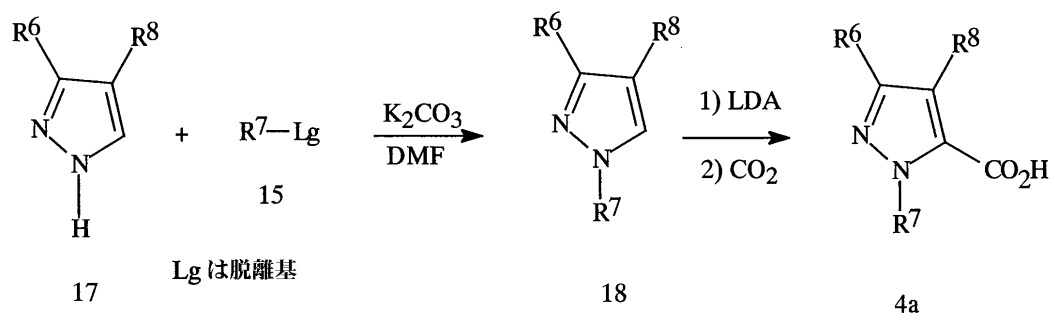
式 4a のピラゾールの合成もスキーム 12 に示す。

20

【0071】

【化 20】

スキーム 12



30

【0072】

これらの酸は、重要なステップとして式 18 の化合物をメタレーションならびにカルボキシル化して調製することもできるものである。スキーム 11 の場合と同様の方法すなわち、式 15 の化合物でのアルキル化またはアリール化によって R⁷ 基を導入する。代表的な R⁶ 基としては、シアノ、ハロアルキル、ハロゲンなどがあげられる。

40

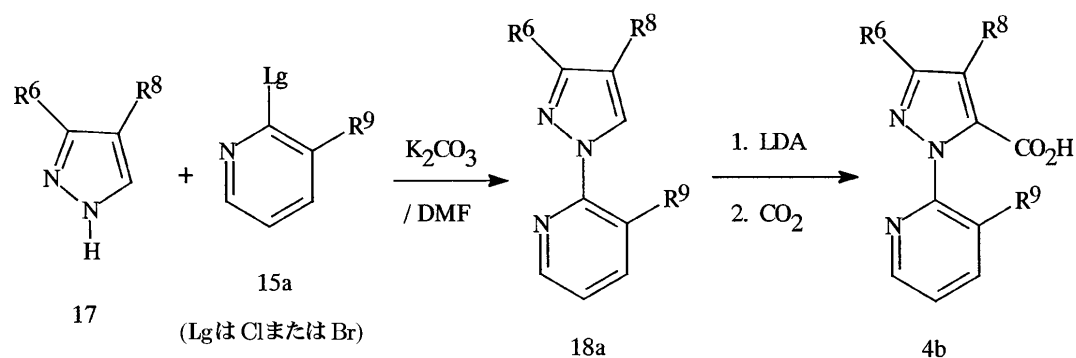
【0073】

この手順は、スキーム 13 に示すような式 4b の 1 - (2 - ピリジニル)ピラゾールカルボン酸の調製に特に有用である。

【0074】

【化 2 1】

スキーム 13



10

【 0 0 7 5 】

式 17 のピラゾールを式 15 a の 2 , 3 - ジハロピリジンと反応させると、所望の位置化学に対する特異性の高い式 18 a の 1 - ピリジルピラゾールを良好な収率で得ることができる。18 a をリチウムジイソプロピルアミド (L D A) でメタレーションした後、リチウム塩を二酸化炭素でクエンチすると、式 4 b の 1 - (2 - ピリジニル) ピラゾールカルボン酸が得られる。これらの手順のさらに詳細については、実施例 1、3、6、8 および 10 で説明する。

20

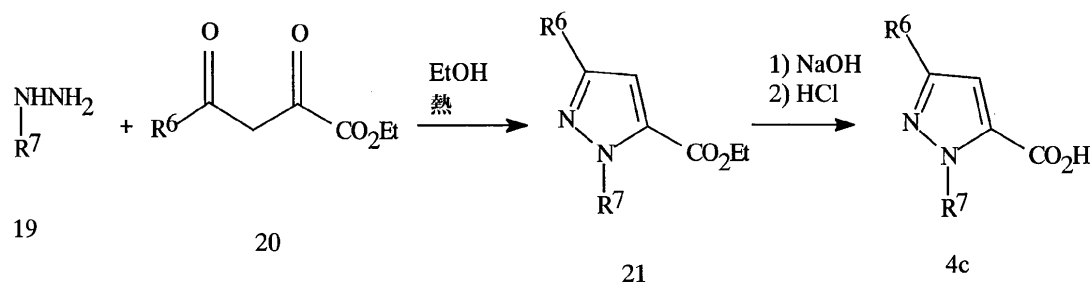
【 0 0 7 6 】

式 4 c のピラゾールの合成をスキーム 14 に示す。

【 0 0 7 7 】

【化 2 2】

スキーム 14



30

【 0 0 7 8 】

スキーム 14 では、式 19 の場合により置換されていてもよいフェニルヒドラジンと式 20 のケトピルビン酸 (k e t o p y r u v a t e) とを反応させ、式 21 のピラゾールエステルを得る。これらのエステルを加水分解すると式 4 c のピラゾール酸が得られる。この手順は、R⁷ が場合により置換されていてもよいフェニルであり、R⁶ がハロアルキルである化合物を調製する上で特に有用なものである。

40

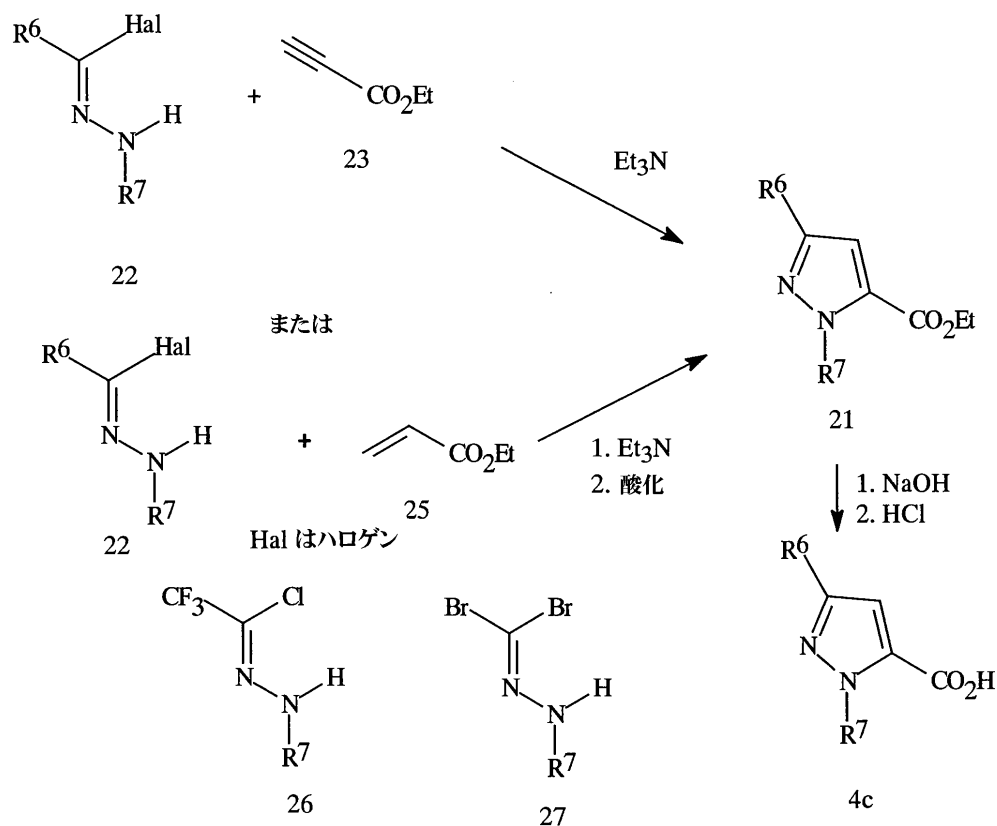
【 0 0 7 9 】

式 4 c のピラゾール酸の別の合成方法をスキーム 15 に示す。

【 0 0 8 0 】

【化 2 3】

スキーム 15



【0081】

スキーム 15 の方法では、式 23 の置換プロピオレートまたは式 25 のアクリレートのうちのいずれかを用いて、適切に置換されたイミノハライド 22 の 3 + 2 環状付加を行う。アクリレートを用いての環状付加では、中間体のピラゾリンをさらに酸化させてピラゾールに変える必要がある。これらのエステルを加水分解すると式 4c のピラゾール酸が得られる。この反応に好ましいイミノハライドとしては、式 26 のトリフルオロメチルイミノクロリドと式 27 のイミノジブロミドがあげられる。26 などの化合物は周知である (J. Heterocycl. Chem. 1985、22 (2)、565 ~ 8)。27 などの化合物については、周知の方法 (Tetrahedron Letters 1999、40、2605) で得ることができる。これらの手順は、 R^7 が場合により置換されていてもよいフェニルであり、 R^6 がハロアルキルまたはブロモである化合物を調製する上で特に有用である。

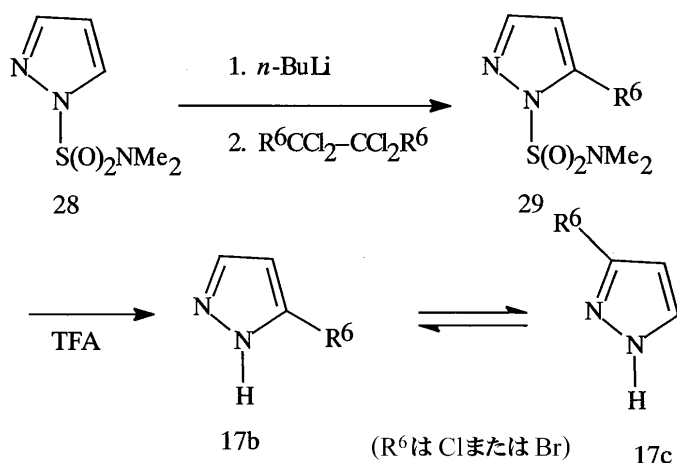
【0082】

式 17 の開始ピラゾールは周知の化合物であり、周知の方法で調製可能なものである。式 17a のピラゾール (R^6 が CF_3 であり、 R^8 が H である式 17 の化合物) については、文献に記載の手順 (J. Fluorine Chem. 1991、53 (1)、61 ~ 70) で調製することが可能である。式 17c のピラゾール (R^6 が Cl または Br であり、 R^8 が H である式 17 の化合物) についても、文献に記載の手順 (Chem. Ber. 1966、99 (10)、3350 ~ 7) で調製することが可能である。化合物 17c を調製する上で有用な別の方法をスキーム 16 に示す。

【0083】

【化 2 4】

スキーム 16



10

【 0 0 8 4 】

スキーム 16 の方法では、式 28 のスルファモイルピラゾールを *n*-ブチルリチウムでメタレーションした後、ヘキサクロルエタン (R⁶ が Cl である場合) または 1,2-ジ
 プロモテトラクロルエタン (R⁶ が Br である場合) のいずれかをを用いてアニオンを直接
 ハロゲン化することで、式 29 のハロゲン化誘導体が得られる。室温でトリフルオロ酢酸
 (TFA) を用いるスルファモイル基の除去は綺麗な状態かつ良好な収率で進行し、式 1
 7c のピラゾールが得られる。式 17c が式 17b の互変異性体であることは当業者であ
 れば理解できよう。これらの手順に関するさらに詳しい実験内容については、実施例 8 お
 よび 10 で説明する。

20

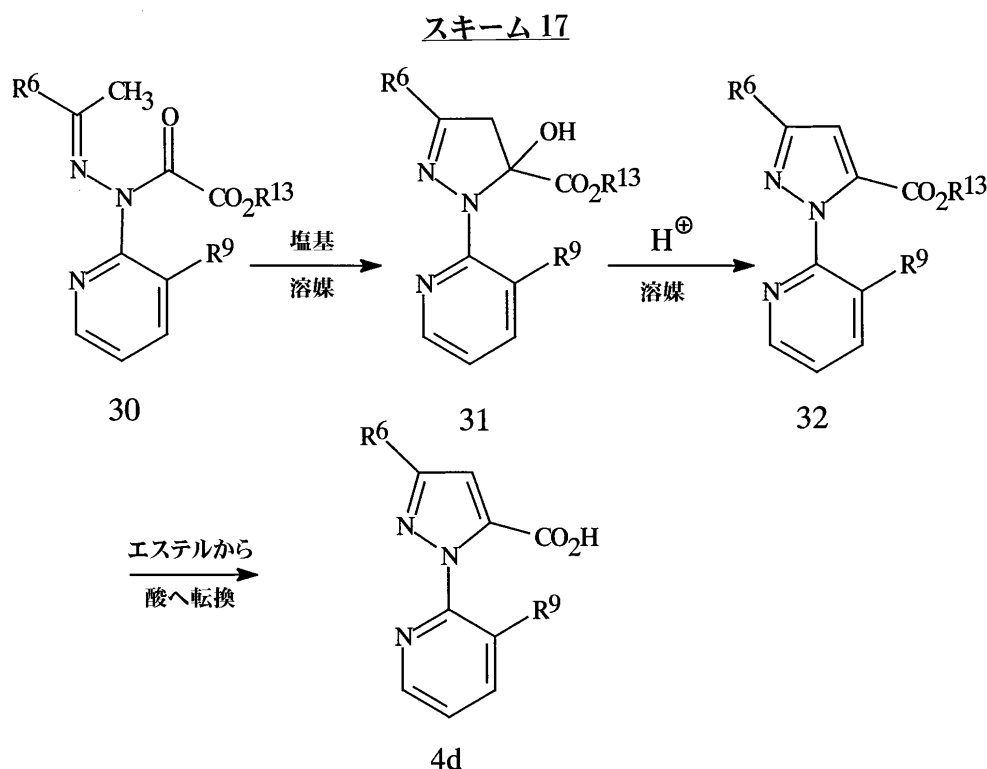
【 0 0 8 5 】

R⁶ が、H、C₁ ~ C₆ アルキルまたは C₁ ~ C₆ ハロアルキルである式 4d のピラゾ
 ールカルボン酸については、スキーム 17 に概要を示す方法で調製することができる。

【 0 0 8 6 】

30

【化 2 5】



10

20

【0087】

R^{1-3} が $C_1 \sim C_4$ アルキルである式 30 の化合物と好適な塩基とを好適な有機溶媒中で反応させると、酢酸などの酸による中和後に式 31 の環化生成物が得られる。好適な塩基としては、たとえば、水素化ナトリウム、カリウム *t*-ブトキシド、ジメチルナトリウム ($(CH_3)_2S(O)CH_2^-Na^+$)、アルカリ金属 (リチウム、ナトリウムまたはカリウムなど) 炭酸塩または水酸化物、フッ化テトラアルキルまたは水酸化テトラアルキル (メチル、エチルまたはブチルなど) アンモニウムまたは 2-*tert*-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1,3-ジメチル-ペルヒドロ-1,3,2-ジアザホスホニン (*diazaphosphonine*) をあげることができるが、これに限定されるものではない。好適な有機溶媒としては、たとえば、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、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をあげることができるが、これに限定されるものではない。環化反応は通常、約 0 から 120 の温度範囲で行われる。溶媒、塩基、温度および添加時間による影響はいずれも相互依存性であり、副成物が生成されるのを最小限に抑えるには反応条件の選択が重要になる。好ましい塩基のひとつにフッ化テトラブチルアンモニウムがある。

30

【0088】

式 31 の化合物を脱水処理して式 32 の化合物を得た後、カルボキシルエステル官能基をカルボン酸に転換すると、式 4d の化合物が得られる。触媒量の好適な酸で処理することで脱水を実施する。この触媒酸としては、たとえば硫酸をあげることができるが、これに限定されるものではない。この反応は、有機溶媒を使用して行われるのが普通である。当業者であれば分かるであろうとおり、脱水反応は、通常は約 0 から 200、一層好ましくは約 0 から 100 の温度範囲で、広範囲にわたる溶媒中で実施できるものである。スキーム 17 の方法における脱水の場合、酢酸を含む溶媒と約 65 の温度が好ましい。無水条件下での求核的切断あるいは、酸または塩基のいずれかの使用を伴う加水分解法をはじめとする多数の方法 (方法の概説については T. W. グリーン (Greene) および P. G. M. ウーツ (Wuts)、Protective Groups in Or

40

50

ganic Synthesis、第2版、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ・インコーポレイテッド(John Wiley & Sons, Inc.)、ニューヨーク、1991、第224～269頁を参照のこと)で、カルボキシルエステル化合物をカルボン酸化合物に転換することが可能である。スキーム17の方法の場合、塩基触媒加水分解法が好ましい。好適な塩基としては、アルカリ金属(リチウム、ナトリウムまたはカリウムなど)水酸化物があげられる。たとえば、水とエタノールなどのアルコールとの混合物にエステルを溶解することが可能である。水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムで処理すると、エステルが鹸化してカルボン酸のナトリウム塩またはカリウム塩が得られる。塩酸または硫酸などの強酸を用いる酸性化を行うと、式4dのカルボン酸が得られる。このカルボン酸は、結晶化、抽出、蒸留をはじめとする当業者間で周知の方法で単離可能なものである。

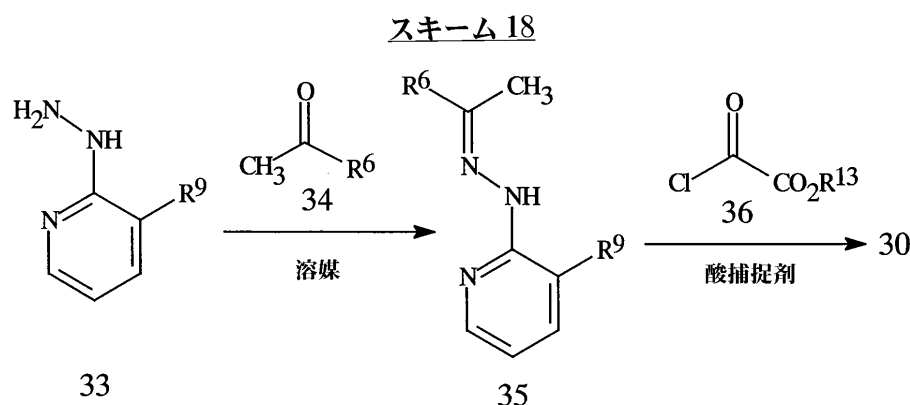
10

【0089】

式30の化合物については、スキーム18に概要を示す方法で調製することができる。

【0090】

【化26】



20

【0091】

式中、 R^6 は、H、 $C_1 \sim C_6$ アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルであり、 R^{13} は $C_1 \sim C_4$ アルキルである。

30

【0092】

水、メタノールまたは酢酸などの溶媒中にて、式33のヒドラジン化合物を式34のケトンで処理すると、式35のヒドラゾンが得られる。この反応には、式35のヒドラゾンの分子置換パターン次第で高温が必要になる場合があることや任意の酸による触媒作用が必要になる場合があることは、当業者であれば理解できよう。トリエチルアミンなどの酸捕捉剤の存在下で、ジクロロメタンまたはテトラヒドロフランなどであるがこれに限定されるものではない好適な有機溶媒中にて、式35のヒドラゾンを式36の化合物と反応させると、式30の化合物が得られる。通常、この反応は、約0から100の温度で行われる。スキーム18の方法に関するさらに詳しい実験内容については、実施例17で説明する。式33のヒドラジン化合物は、式15aの対応するハロ化合物をヒドラジンと接触させるなどの標準的な方法で調製可能なものである。

40

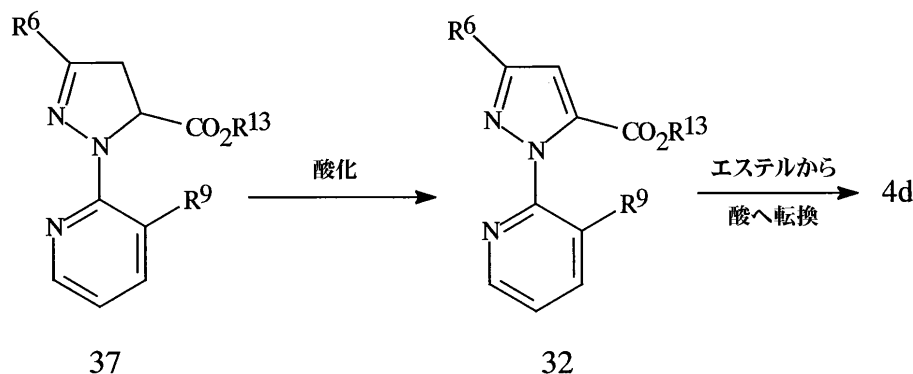
【0093】

R^6 がハロゲンである式4dのピラゾールカルボン酸については、スキーム19に概要を示す方法で調製することができる。

【0094】

【化 27】

スキーム 19



10

【0095】

式中、R^{1 3} はC₁ ~ C₄ アルキルである。

【0096】

任意に酸の存在下で式37の化合物を酸化させて式32の化合物を得た後、カルボキシルエステル官能基をカルボン酸に転換すると、式4dの化合物が得られる。酸化剤としては、過酸化水素、有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過一硫酸カリウム（オキシソ（Oxone）（登録商標）など）または過マンガン酸カリをあげることができる。完全な転換状態を得るには、式37の化合物に対して少なくとも1当量の酸化剤を使用するものとし、好ましくは約1から2当量使用する。この酸化は一般に、溶媒の存在下で行われる。溶媒には、テトラヒドロフラン、p-ジオキサンなどのエーテル、酢酸エチル、炭酸ジメチルなどの有機エステル、あるいはN,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリルなどの極性非プロトン性有機物質を用いることができる。酸化ステップで使用するのに適した酸には、硫酸、リン酸などの無機酸ならびに、酢酸、安息香酸などの有機酸がある。酸を使用する場合、この酸については式37の化合物に対して0.1当量を超える量で用いるものとする。完全な転換状態を得るには、1から5当量の酸を用いることが可能である。好ましいオキシダントは過硫酸カリウムであり、硫酸の存在下で酸化を行うと好ましい。この反応は、酸を使用する場合は酸と所望の溶媒との中で式37の化合物を混合して行うことが可能なものである。続いて都合のよい速度でオキシダントを加えることができる。反応を終了させるのに相応の反応時間が得られる（好ましくは8時間未満となる）ように、反応温度は一般に約0℃と低いところから溶媒の沸点までの間で変更される。所望の生成物である式32の化合物は、結晶化、抽出、蒸留をはじめとする当業者間で周知の方法で単離可能なものである。式32のエステルを式4dのカルボン酸に転換するのに適した方法は、スキーム17ですでに述べたとおりである。スキーム19の方法に関するさらに詳しい実験内容については、実施例12および13で説明する。

20

30

40

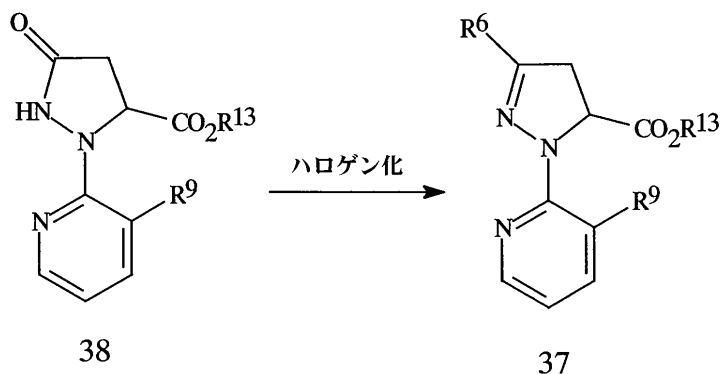
【0097】

式37の化合物は、スキーム20に示すようにして対応する式38の化合物から調製可能なものである。

【0098】

【化 28】

スキーム 20



10

【0099】

式中、 $R^{1\ 3}$ は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 R^6 はハロゲンである。

【0100】

通常は溶媒の存在下で式 38 の化合物をハロゲン化試薬で処理すると、式 37 の対応するハロ化合物が得られる。使用可能なハロゲン化試薬には、オキシハロゲン化リン、三ハロゲン化リン、五ハロゲン化リン、塩化チオニル、ジハロトリアルキルホスホラン、ジハロジフェニルホスホラン、塩化オキサリル、ホスゲンがある。好ましいのはオキシハロゲン化リンと五ハロゲン化リンである。完全な転換状態を得るには、式 38 の化合物に対して少なくとも 0.33 当量のオキシハロゲン化リン（すなわち、式 18 に対するオキシハロゲン化リンのモル比（ratio）が少なくとも 0.33 である）を使用するものとし、好ましくは約 0.33 から 1.2 当量の間で使用する。完全な転換状態を得るには、式 38 の化合物に対して少なくとも 0.20 当量の五ハロゲン化リンを使用するものとし、好ましくは約 0.20 から 1.0 当量の間で使用する。この反応には、 $R^{1\ 3}$ が $C_1 \sim C_4$ アルキルである式 38 の化合物が好ましい。このハロゲン化に合った一般的な溶媒には、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロブタンなどのハロゲン化アルカン、ベンゼン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族溶媒、テトラヒドロフラン、p-ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル、アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミドなどの極性非プロトン性溶媒がある。任意に、トリエチルアミン、ピリジン、N, N-ジメチルアニリンなどの有機塩基を添加することも可能である。N, N-ジメチルホルムアミドなどの触媒の添加も任意である。好ましいのは、溶媒がアセトニトリルで塩基を使用しないプロセスである。一般に、アセトニトリル溶媒を用いるのであれば、塩基と触媒はいずれも必要ない。この好ましいプロセスは式 38 の化合物をアセトニトリル中で混合して行われる。続いて都合の良い時間をかけてハロゲン化試薬を加え、反応が終了するまで混合物を所望の温度で保持する。反応温度は一般に 20 からアセトニトリルの沸点の間であり、反応時間は一般に 2 時間未満である。この反応マスを、重炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなどの無機塩基、あるいは酢酸ナトリウムなどの有機塩基で中和する。所望の生成物である式 37 の化合物は、結晶化、抽出、蒸留をはじめとする当業者間で周知の方法で単離可能なものである。

20

30

40

【0101】

あるいは、 R^6 が異なるハロゲン（ R^3 が Br である式 37 を得る場合は Cl など）または p-トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネートおよびメタンスルホネートなどのスルホン酸基である式 37 の対応する化合物を、適当なハロゲン化水素で処理することで、 R^6 がハロゲンである式 37 の化合物を調製することが可能である。この方法によって、式 37 の開始化合物の R^6 ハロゲンまたはスルホネート置換基が、たとえばそれぞれ臭

50

化水素または塩化水素からの Br または Cl に置換される。この反応は、ジブロモメタン、ジクロロメタンまたはアセトニトリルなどの好適な溶媒中で行われる。この反応は、圧力容器にて大気圧または大気圧前後あるいは大気圧より高い圧力で実施可能なものである。式 37 の開始化合物の R⁶ が Cl などのハロゲンである場合、反応で生成されるハロゲン化水素をスパーキングまたは他の好適な手段で除去できるような方法で反応を行うと好ましい。この反応は約 0 から 100 の間で行うことが可能なものであり、最も都合がよいのは周囲温度（約 10 から 40 ）前後、一層好ましくは約 20 から 30 である。ルイス酸触媒（R⁶ が Br である式 37 の調製では三臭化アルミニウム）を添加することで、反応を容易にできる場合がある。結晶化、抽出、蒸留をはじめとする当業者間で周知の通常の方法で、式 37 の生成物を単離する。このプロセスのさらに詳細については、実施例 14 で説明する。

10

【0102】

R⁶ が Cl または Br である式 37 の開始化合物は、すでに述べたようにして式 38 の対応する化合物から調製可能なものである。R⁶ がスルホン酸基である式 37 の開始化合物も、ジクロロメタンなどの好適な溶媒中にて塩化スルホニル（p - トルエンスルホニルクロリドなど）および第三級アミン（トリエチルアミンなど）などの塩基で処理を行うなどの標準的な方法で、同様に式 38 の対応する化合物から調製可能である。このプロセスのさらに詳細については、実施例 15 で説明する。

【0103】

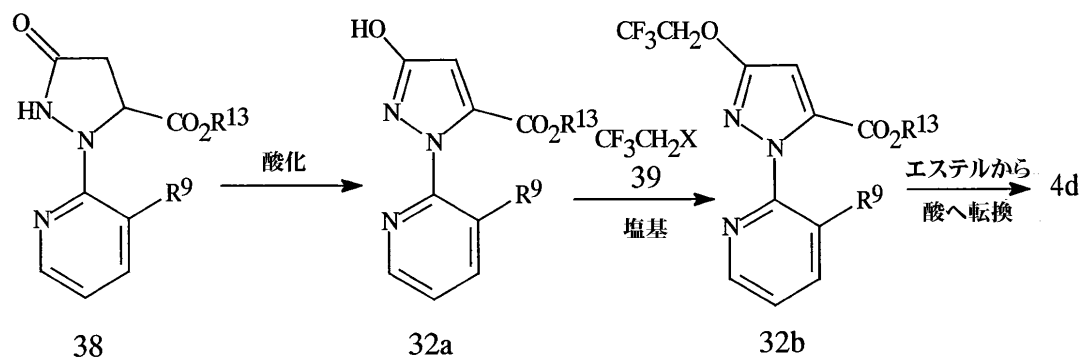
R⁶ が C₁ ~ C₄ アルコキシまたは C₁ ~ C₄ ハロアルコキシである式 4 d のピラゾールカルボン酸についても、スキーム 21 に概要を示す方法で調製可能である。

20

【0104】

【化29】

スキーム 21



30

【0105】

式中、R^{1 3} は C₁ ~ C₄ アルキルであり、X は脱離基である。

【0106】

この方法では、スキーム 20 で示したようなハロゲン化を行う代わりに、式 38 の化合物を酸化して式 32 a の化合物を得る。この酸化の反応条件は、スキーム 19 で式 37 の化合物を式 32 の化合物に転換する場合についてすでに述べたとおりである。

40

【0107】

次に、塩基の存在下にてアルキル化剤 CF₃CH₂X (39) と接触させることで、式 32 a の化合物をアルキル化して式 32 b の化合物を生成する。アルキル化剤 39 において、X はハロゲン（Br、I など）、OS(O)₂CH₃（メタンスルホネート）、OS(O)₂CF₃、OS(O)₂Ph - p - CH₃（p - トルエンスルホネート）などの求核反応脱離基であり、メタンスルホネートでもうまくいく。この反応を少なくとも 1 当量の塩基の存在下で実施する。好適な塩基には、アルカリ金属（リチウム、ナトリウムまた

50

加時間は、式 33 および式 40 の化合物の性質によって変わってくる。添加後、反応混合物を反応温度で一定時間保持するようにしてもよい。反応温度次第で必要な保持時間が 0 から 2 時間まで変わることがある。一般的な保持時間は 10 から 60 分間である。次に、酢酸などの有機酸、あるいは塩酸、硫酸などの無機酸を添加し、反応マスを酸性化してもよい。反応条件と単離の手段によっては、式 38 の化合物の $-CO_2R^{13}$ 官能基が加水分解されて $-CO_2H$ に変わることがある。たとえば、反応混合物中に水が存在すると、このような加水分解が促進される可能性がある。カルボン酸 ($-CO_2H$) が形成された場合は、従来技術において周知のエステル化方法を利用してこれを転換し、 R^{13} が $C_1 \sim C_4$ アルキルである $-CO_2R^{13}$ に戻すことが可能である。所望の生成物である式 38 の化合物については、結晶化、抽出または蒸留などの当業者間で周知の方法で単離することができる。

10

【0112】

式 I の化合物の調製で上述した試薬および反応条件の中には、中間体中に含まれる特定の官能基と両立できないものがあることが知られている。このような場合は、保護/脱保護配列または官能基相互転換 (interconversion) を合成に導入することで、所望の生成物を得る上での助けになるであろう。保護基の使い方とその選択肢に関しては化学合成分野の当業者であれば明らかであろう (たとえば、グリーン (Greene), T. W., ウーツ (Wuts), P. G. M., Protective Groups in Organic Synthesis, 第 2 版、ワイリー (Wiley)、ニューヨーク、1991 を参照のこと)。場合によっては、個々のスキームに示すように特定の試薬を導入後、ここでは詳細に述べていない常套の合成ステップを実施しなければ式 I の化合物の合成を終了できないことがある点は、当業者であれば分かるであろう。また、上記のスキームにて説明した複数のステップを、式 I の化合物を調製する目的で提示した特定のシーケンスに含まれる以外の順序で組み合わせて実施しなければならない場合がある点も当業者であれば分かるであろう。

20

【0113】

当業者が上記の説明を利用すれば、本発明による式 I の化合物を存分に調製することが可能であると思われる。したがって、以下の実施例は単なる一例にすぎないものとみなし、方法の如何を問わず本願の開示内容を限定することはないものとする。クロマトグラフィでの溶媒混合物の場合または別途記載の場合を除き、パーセンテージは重量比である。クロマトグラフィでの溶媒混合物の部およびパーセンテージは、特に明記しない限り容量比である。 1H NMR スペクトルを、テトラメチルシランを基準にした低磁場の ppm 値で示す。s は一重線を意味し、d は二重線を意味し、t は三重線を意味し、q は四重線を意味し、m は多重線を意味し、dd は二重線の二重線を意味し、dt は三重線の二重線を意味し、br s は広い一重線を意味する。

30

【実施例】

【0114】

実施例 1

2 - [1 - エチル - 3 - トリフルオロメチルピラゾール - 5 - イルカルバモイル] - 3 - メチル - N - (1 - メチルエチル) ベンズアミドの調製

40

ステップ A: 3 - メチル - N - (1 - メチルエチル) - 2 - ニトロベンズアミドの調製

3 - メチル - 2 - ニトロ安息香酸 (2.00 g, 11.0 mmol) とトリエチルアミン (1.22 g, 12.1 mmol) とをメチレンクロリド 25 mL に入れた溶液を 10 まで冷却した。クロロギ酸エチルを慎重に添加し、固形沈殿物を形成した。30 分間攪拌した後、イソプロピルアミン (0.94 g, 16.0 mmol) を添加したところ、均質な溶液が得られた。この反応物をさらに 1 時間攪拌し、水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機抽出物を水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、減圧下で蒸発させて所望の中間体 1.96 g を 126 ~ 128 で溶解する白色固体として得た。

1H NMR ($CDCl_3$) δ 1.24 (d, 6H), 2.38 (s, 3H), 4.22 (m, 1H), 5.80 (br s, 1H), 7.4 (m, 3H)。

50

【0115】

ステップB: 2-アミノ-3-メチル-N-(1-メチルエチル)ベンズアミドの調製

ステップAの2-ニトロベンズアミド(1.70g、7.6mmol)を、エタノール40mL中50psiにて5%Pd/C上で水素化した。水素の取り込みが停止したら、反応物をセライト(Celite)(登録商標)珪藻土濾過助剤で濾過し、このセライト(Celite)(登録商標)をエーテルで洗浄した。濾液を減圧下で蒸発させたところ、表題化合物1.41gが149~151で溶融する固形物として得られた。

^1H NMR(CDCl_3) δ 1.24(dd, 6H)、2.16(s, 3H)、4.25(m, 1H)、5.54(br s, 2H)、5.85(br s, 1H)、6.59(t, 1H)、7.13(d, 1H)、7.17(d, 1H)。

10

【0116】

ステップC: 1-エチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-5-イルカルボン酸の調製

N,N-ジメチルホルムアミド30mL中で攪拌した3-トリフルオロメチルピラゾール(5g、37mmol)と粉末炭酸カリウム(10g、72mmol)との混合物に、ヨードエタン(8g、51mmol)を滴下して加えた。穏やかな発熱後、反応物を室温にて一晩攪拌した。この反応混合物を、ジエチルエーテル100mLと水100mLとの間で配分した。エーテル層を分離し、水(3×)とブラインとで洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させた。溶媒をin vacuoにて蒸発させたところ、油分4gが得られた。

20

【0117】

ドライアイス/アセトン浴中にて窒素下でテトラヒドロフラン40mLの中で攪拌した上記の油分3.8gに、n-ブチルリチウム2.5Mをテトラヒドロフラン(43mmol)に入れた溶液17mLを滴下して加え、この溶液を-78で20分間攪拌した。過剰な気体状の二酸化炭素を、ほどよい速度で10分間攪拌溶液中に送って気泡化した。二酸化炭素を加えた後、反応物の温度を徐々に室温にし、一晩攪拌した。この反応混合物をジエチルエーテル(100mL)と0.5N水酸化ナトリウム溶液(100mL)とに配分した。塩基層を分離し、濃塩酸でpH2~3まで酸性化した。この水性混合物を酢酸エチル(100mL)で抽出し、有機抽出物を水とブラインとで洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させた。溶媒をin vacuoにて蒸発させた後に残った油状の残渣を少量の1-クロロブタンから固形物に粉末化した。濾過乾燥後、1-エチル-3-トリフルオロメチル-ピラゾール-5-イルカルボン酸(1.4g)のわずかに不純物の混じった試料が溶融範囲の広い(broad-melting)固形物として得られた。

30

^1H NMR(CDCl_3) δ 1.51(t, 3H)、4.68(q, 2H)、7.23(s, 1H)、9.85(br s, 1H)。

【0118】

ステップD: 2-[1-エチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-5-イルカルバモイル]-3-メチル-N-(1-メチルエチル)ベンズアミドの調製

メチレンクロリド20mL中で攪拌した1-エチル-3-トリフルオロメチル-ピラゾール-5-イルカルボン酸(すなわちステップCの生成物)(0.5g、2.4mmol)の溶液に、塩化オキサリル(1.2mL、14mmol)を添加した。N,N-ジメチルホルムアミド2滴を添加すると、発泡と気泡の形成が起こった。この反応混合物を黄色の溶液として1時間還流加熱した。冷却後、溶媒をin vacuoにて除去し、得られた残渣をテトラヒドロフラン20mLに溶解させた。この攪拌溶液に、2-アミノ-3-メチル-N-(1-メチルエチル)ベンズアミド(すなわちステップBの生成物)(0.7g、3.6mmol)を添加した後、N,N-ジイソプロピルエチルアミン(3mL、17mmol)を滴下して加えた。室温にて一晩攪拌後、反応混合物を酢酸エチル(100mL)と1N塩酸溶液(75mL)とに配分した。分離した有機層を水とブラインとで洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させた。in vacuoでの蒸発によって白色固体残渣が得られ、これにシリカゲルでフラッシュカラムクロマトグラフィをほどこした(2

40

50

: 1ヘキサン/酢酸エチル)と、223~226で溶融する本発明の化合物である表題化合物0.5gが得られた。

^1H NMR (DMSO- d_6) δ 1.06 (d, 6H)、1.36 (t, 3H)、2.45 (s, 3H)、3.97 (m, 1H)、4.58 (q, 2H)、7.43~7.25 (m, 3H)、7.45 (s, 1H)、8.05 (d, 1H)、10.15 (s, 1H)。

【0119】

実施例2

N-[2-メチル-6-[[(1-メチルエチル)アミノ]カルボニル]フェニル]-1-フェニル-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミドの調製

10

ステップA: 2-メチル-1-フェニル-4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾールの調製

1, 1, 1-トリフルオロペンタン-2, 4-ジオン(20.0g、0.130mol)を氷酢酸(60mL)に入れた溶液を、氷/水浴を用いて7℃まで冷却した。フェニルヒドラジン(14.1g、0.130mol)を60分間の時間をかけて滴下して加えた。この添加時に反応マスの温度が15℃まで上昇した。得られたオレンジ色の溶液を周囲条件下で60分間保持した。浴温度65℃でロータリーエバポレータで留去することで酢酸バルクを除去した。残渣をメチレンクロリド(150mL)に溶解させた。この溶液を重炭酸ナトリウム溶液(水50mLに3g)で洗浄した。赤紫色の有機層を分離し、活性炭(2g)とMgSO₄とで処理した後、濾過した。ロータリーエバポレータで揮発性物質を除去した。粗生成物はバラ色の油分28.0gで構成され、これには所望の生成物が89%以内と1-フェニル-5-(トリフルオロメチル)-3-メチルピラゾール11%とが含まれていた。

20

^1H NMR (DMSO- d_6) δ 2.35 (s, 3H)、6.76 (s, 1H)、7.6~7.5 (m, 5H)。

【0120】

ステップB: 1-フェニル-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボン酸の調製

2-メチル-1-フェニル-4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール(すなわちステップAの生成物)(~89%、50.0g、0.221mol)の粗試料を水(400mL)およびセチルトリメチルアンモニウムクロリド(4.00g、0.011mol)と混合した。この混合物を95℃まで加熱した。過マンガン酸カリウムを8分以内の間隔で同じ分量ずつ10回添加した。この間は反応マスを95~100℃に維持した。最後の添加後に、混合物を95~100℃で15分以内の時間保持し、この時点ですでに過マンガン酸塩の紫色が出ていた。150mLの粗製(coarse)ガラスフリット漏斗に入れたセライト(Celite)(登録商標)珪藻土濾過助剤の1cmの床に反応マスを高温(~75℃)のまま通して濾過した。濾過ケーキを温(~50℃)水で洗浄(3×100mL)した。この濾液と洗浄液との混合物をエーテルで抽出(2×100mL)し、少量の黄色の水不溶性物質を除去した。水性層を窒素でパージし、残留エーテルを除去した。

30

40

この無色透明のアルカリ性溶液にpHが~1.3(28g、0.28mol)に達するまで濃塩酸を滴下して加えて酸性化した。最初の三分の二を添加している間は気体が激しく発生した。生成物を濾過回収し、水で洗浄(3×40mL)した後、*in vacuo*にて55℃で一晩乾燥させた。この生成物は、白色の結晶性粉末11.7gで構成されており、 ^1H NMRでは基本的に純であった。

【0121】

ステップC: 1-フェニル-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボニルクロリドの調製

1-フェニル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール-5-カルボン酸(すなわち、

50

ステップBの生成物) (4.13 g、16.1 mmol) の粗試料をメチレンクロリド (45 mL) 中に溶解させた。この溶液を塩化オキサリル (1.80 mL、20.6 mmol) で処理した後、N, N - ジメチルホルムアミド (0.010 mL、0.13 mmol) で処理した。N, N - ジメチルホルムアミド触媒を加えたすぐ後にオフガスの発生が始まった。反応混合物を周囲条件下で20分以内で攪拌した後、35分間の時間をかけて還流加熱した。浴温度55 で反応混合物をロータリーエバポレータで留去して揮発性物質を除去した。この生成物は、明るい黄色の油分4.43 gで構成されていた。¹H NMRで観察された唯一の不純物はN, N - ジメチルホルムアミドであった。

¹H NMR (CDCl₃) δ 7.40 (m, 1H)、7.42 (s, 1H)、7.50 ~ 7.53 (m, 4H)。

10

【0122】

ステップD: N - [2 - メチル - 6 - [[(1 - メチルエチル) アミノ] カルボニル] フェニル] - 1 - フェニル - 3 - (トリフルオロメチル) - 1H - ピラゾール - 5 - カルボキサミドの調製

ピリジン (4.0 mL) に部分溶解させた3 - メチル無水イサト酸 (0.30 g、1.7 mmol) の試料を1 - フェニル - 3 - (トリフルオロメチルピラゾール) - 5 - カルボキシルクロリド (すなわち、ステップCの生成物) (0.55 g、1.9 mmol) で処理した。混合物を2時間かけて95 以内まで加熱した。得られたオレンジ色の溶液を29 まで冷却した後、イソプロピルアミン (1.00 g、16.9 mmol) で処理した。反応マスを39 まで発熱的に温めた。これをさらに30分間かけて55 まで加熱したところ、この時点で多くの沈殿物が形成された。反応マスをジクロロメタン (150 mL) に溶解させた。この溶液を酸水溶液 (水45 mL中に濃HCl 5 mL) で洗浄した後、塩基性水溶液 (水50 mL中に炭酸ナトリウム2 g) で洗浄した。有機層をMgSO₄ 上で乾燥させ、濾過した後、ロータリーエバポレータで濃縮した。4 mL以内まで減少すると、生成物結晶が形成された。スラリーをエーテル10 mL以内で希釈すると、この時点でさらに多くの生成物が沈殿した。この生成物を濾過して単離し、エーテルで洗浄 (2 × 10 mL) した後、水で洗浄 (2 × 50 mL) した。ウェットケーキをin vacuoにて70 で30分間かけて乾燥させた。本発明の化合物である生成物は、260 ~ 262 で溶融するオフホワイトの粉末0.52 gで構成されていた。

20

¹H NMR (DMSO - d₆) δ 1.07 (d, 6H)、2.21 (s, 3H)、4.02 (オクテット, 1H)、7.2 ~ 7.4 (m, 3H)、7.45 ~ 7.6 (m, 6H)、8.10 (d, 1H)、10.31 (s, 1H)。

30

【0123】

実施例3

N - [2 - メチル - 6 - [[(1 - メチルエチル) アミノ] カルボニル] フェニル] - 3 - (トリフルオロメチル) - 1 - [3 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジニル] - 1H - ピラゾール - 5 - カルボキサミドの調製

ステップA: 3 - トリフルオロメチル - 2 - [3 - (トリフルオロメチル) - 1H - ピラゾール - 1 - イル] ピリジンの調製

2 - クロロ - 3 - トリフルオロメチルピリジン (3.62 g、21 mmol) と、3 - トリフルオロ - メチルピラゾール (2.7 g、20 mmol) と、炭酸カリウム (6.0 g、43 mmol) との混合物を100 で18時間加熱した。冷却された反応混合物を氷/水 (100 mL) に加えた。混合物をエーテル (100 mL) で2回抽出し、混合エーテル抽出物を水 (100 mL) で2回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、油分になるまで濃縮した。溶離液としてヘキサン: 酢酸エチルを8:1から4:1で用いてシリカゲルでクロマトグラフィを行ったところ、表題化合物 (3.5 g) が油分として得られた。

40

¹H NMR (CDCl₃) δ 6.75 (m, 1H)、7.5 (m, 1H)、8.2 (m, 2H)、8.7 (m, 1H)。

【0124】

50

ステップB: 3-(トリフルオロメチル)-1-[3-(トリフルオロメチル)-2-ピリジニル]-1H-ピラゾール-5-カルボン酸の調製

実施例3・ステップAの表題化合物(3.4g、13mmol)の混合物をテトラヒドロフラン(30mL)に溶解させ、-70℃まで冷却した。リチウムジイソプロピルアミド(ヘプタン/テトラヒドロフラン(アルドリッチ(Aldrich))9.5mL中に2N、19mmol)を加え、得られた暗色の混合物を10分間攪拌した。この混合物に15分間ドライ二酸化炭素の気泡を通した。混合物を23℃まで温め、水(50mL)と1N水酸化ナトリウム(10mL)とで処理した。水性混合物をエーテル(100mL)で抽出した後、酢酸エチル(100mL)で抽出した。水性層を6N塩酸でpH1~2まで酸性化し、ジクロロメタンで2回抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させて濃縮し、表題化合物(1.5g)を得た。

^1H NMR(CDC Cl_3) δ 7.6(m, 1H)、7.95(m, 1H)、8.56(m, 1H)、8.9(m, 1H)、14.2(br, 1H)

【0125】

ステップC: N-[2-メチル-6-[[(1-メチルエチル)アミノ]カルボニル]フェニル]-3-(トリフルオロメチル)-1-[3-(トリフルオロメチル)-2-ピリジニル]-1H-ピラゾール-5-カルボキサミドの調製

実施例3・ステップBの表題化合物(0.54g、1.1mmol)と、実施例1・ステップBの表題化合物(0.44g、2.4mmol)と、BOPクロリド(ビス(2-オキソ-オキサゾリジニル)ホスフィニルクロリド、0.54g、2.1mmol)とをアセトニトリル(13mL)に加えた混合物を、トリエチルアミン(0.9mL)で処理した。この混合物を閉じたシンチレーションバイアル内で18時間振盪した。反応物を酢酸エチル(100mL)と1N塩酸とに配分した。酢酸エチル層を、1N塩酸(50mL)、1N水酸化ナトリウム(50mL)、飽和塩化ナトリウム溶液(50mL)で続けて洗浄した。有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濃縮した。この残渣に、溶離液としてヘキサン/酢酸エチル(5:1から3:1)を用いてシリカゲルでのカラムクロマトグラフィー処理をほどこした。本発明の化合物である表題化合物(0.43g)を白色固体として単離した。m.p. 227~230℃。

^1H NMR(CDC Cl_3) δ 1.2(m, 6H)、4.15(m, 1H)、5.9(br d, 1H)、7.1(m, 1H)、7.2(m, 2H)、7.4(s, 1H)、7.6(m, 1H)、8.15(m, 1H)、8.74(m, 1H)、10.4(br, 1H)。

【0126】

実施例4

1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-N-[2-メチル-6-[[(1-メチルエチル)アミノ]カルボニル]フェニル]-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミドの調製

ステップA: 3-クロロ-2-[3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イル]ピリジンの調製

2,3-ジクロロピリジン(99.0g、0.67mol)と3-(トリフルオロメチル)-ピラゾール(83g、0.61mol)とを乾燥N,N-ジメチルホルムアミド(300mL)に加えた混合物に、炭酸カリウム(166.0g、1.2mol)を添加した後、48時間かけて反応物を110~125℃まで加熱した。この反応物を100℃まで冷却し、セライト(Celite)(登録商標)珪藻土濾過助剤で濾過して固形分を除去した。N,N-ジメチルホルムアミドと過剰なジクロロピリジンとを大気圧での蒸留により除去した。減圧下で生成物を蒸留(b.p. 139~141℃、7mm)したところ、所望の中間体が透明な黄色の油分(113.4g)として得られた。

^1H NMR(CDC Cl_3) δ 6.78(s, 1H)、7.36(t, 1H)、7.93(d, 1H)、8.15(s, 1H)、8.45(d, 1H)。

【0127】

10

20

30

40

50

ステップB: 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - (トリフルオロメチル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸の調製

- 75 で3 - クロロ - 2 - [3 - (トリフルオロメチル) - 1 H - ピラゾール - 1 - イル]ピリジン(すなわちステップAの生成物)(105.0 g, 425 mmol)を乾燥テトラヒドロフラン(700 mL)に入れた溶液に、リチウムジイソプロピルアミド(425 mmol)を乾燥テトラヒドロフラン(300 mL)に加えた-30の溶液を、カニューレを用いて添加した。深紅の溶液を15分間攪拌した後、溶液が淡黄色になり発熱が停止するまで-63で二酸化炭素を気泡で通した。反応物をさらに20分間攪拌し、続いて水(20 mL)で急冷した。溶媒を減圧下にて除去し、反応混合物をエーテルと0.5 N水酸化ナトリウム水溶液とに配分した。水性抽出物をエーテルで洗浄(3×)し、セライト(Celite)(登録商標)珪藻土濾過助剤で濾過して残留固形分を除去し、続いてpHが約4になるまで酸性化し、この時点でオレンジ色の油分が生成された。水性混合物を強く攪拌し、さらに酸を加えてpHを2.5~3まで下げた。このオレンジ色の油分を固めて粒状の固形分とし、これを濾過し、水と1 N塩酸とで続けて洗浄し、真空下で50にて乾燥させ、表題生成物をオフホワイトの固体(130 g)として得た。(同様の手順に従って別途得た生成物は175~176で溶融した。)

^1H NMR(DMSO- d_6) δ 7.61(s, 1H)、7.76(dd, 1H)、8.31(d, 1H)、8.60(d, 1H)。

【0128】

ステップC: 8 - メチル - 2 H - 3, 1 - ベンゾキサジン - 2, 4 (1H) - ジオンの調製

2 - アミノ - 3 - メチル安息香酸(6 g)を乾燥1, 4 - ジオキサン(50 mL)に入れた溶液に、クロロギ酸トリクロロメチル(8 mL)を乾燥1, 4 - ジオキサン(25 mL)に入れた溶液を、反応温度を25未満に維持するために氷水で冷却しながら滴下して加えた。この添加時に、白色の沈殿物が形成されはじめた。反応混合物を室温にて一晩攪拌した。沈殿した固形分を濾過して除去し、1, 4 - ジオキサン(2×20 mL)とヘキサン(2×15 mL)で洗浄して空気乾燥させ、オフホワイトの固体6.51 gを得た。

^1H NMR(DMSO- d_6) δ 2.33(s, 3H)、7.18(t, 1H)、7.59(d, 1H)、7.78(d, 1H)、11.0(br s, 1H)。

【0129】

ステップD: 2 - [1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - (トリフルオロメチル) - 1 H - ピラゾール - 5 - イル] - 8 - メチル - 4 H - 3, 1 - ベンゾキサジン - 4 - オンの調製

ステップBで調製したカルボン酸生成物(146 g, 500 mmol)をジクロロメタン(約2 L)に加えた懸濁液に、N, N - ジメチルホルムアミド(20滴)と塩化オキサリル(67 mL, 750 mmol)とを約5 mLずつ約2時間かけて加えた。この添加時に激しい気体の発生が起こった。この反応混合物を室温にて一晩攪拌した。反応混合物をin vacuoにて濃縮し、粗酸クロリドを不透明なオレンジ色の混合物として得た。この物質をジクロロメタンに入れ、濾過して固形分を若干除去し、再度濃縮してさらに精製することなく使用した。粗酸クロリドをアセトニトリル(250 mL)に溶解させ、ステップCの生成物をアセトニトリル(400 mL)に入れた懸濁液に添加した。ピリジン(250 mL)を加え、混合物を室温にて15分間攪拌した後、3時間還流加温した。得られた混合物を室温まで冷却し、一晩攪拌して固体マスを得た。さらにアセトニトリルを添加し、混合物を混合して濃いスラリーを生成した。固形分を回収し、冷アセトニトリルで洗浄した。固形分を空気乾燥させ、90で5時間in vacuoにて乾燥させてふわふわした白色固体144.8 gを得た。

^1H NMR(CDC1₃) δ 1.84(s, 3H)、7.4(t, 1H)、7.6(m, 3H)、8.0(dd, 1H)、8.1(s, 1H)、8.6(d, 1H)。

【0130】

10

20

30

40

50

ステップE: 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - N - [2 - メチル - 6 - [[(1 - メチルエチル) アミノ] カルボニル] フェニル] - 3 - (トリフルオロメチル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボキサミドの調製

ステップDのベンゾキサジノン生成物 (124 g、300 mmol) をジクロロメタン (500 mL) に加えた懸濁液に、室温でイソプロピルアミン (76 mL、900 mmol) を滴下して加えた。この添加を行っている間、反応混合物の温度が上昇し、懸濁液が薄まった。続いて反応混合物を1.5時間還流加温した。新たな懸濁液が形成された。反応混合物を室温まで冷却し、ジエチルエーテル (1.3 L) を加え、混合物を室温にて一晩攪拌した。固形分を回収し、エーテルで洗浄した。固形分を空気乾燥させた後、in vacuoにて90 °で5時間かけて乾燥させ、本発明の化合物である表題化合物 122 gを194 ~ 196 °で溶融するふわふわした白色固体として得た。

¹H NMR (CDCl₃) δ 1.23 (d, 6H)、2.21 (s, 3H)、4.2 (m, 1H)、5.9 (d, 1H)、7.2 (t, 1H)、7.3 (m, 2H)、7.31 (s, 1H)、7.4 (m, 1H)、7.8 (d, 1H)、8.5 (d, 1H)、10.4 (s, 1H)。

【0131】

実施例 5

1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - N - [2 - メチル - 6 - [[(1 - メチルエチル) アミノ] カルボニル] フェニル] - 3 - (トリフルオロメチル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボキサミドの別の調製法

実施例4・ステップBのようにして調製したカルボン酸生成物 (28 g、96 mmol) をジクロロメタン (240 mL) に入れた溶液を、N, N - ジメチルホルムアミド (12 滴) および塩化オキサリル (15.8 g、124 mmol) に添加した。気体の発生が止まるまで (約1.5時間) 反応混合物を室温にて攪拌した。反応混合物をin vacuoにて濃縮し、粗酸クロリドを油分として得て、これをさらに精製することなく使用した。粗酸クロリドをアセトニトリル (95 mL) に溶解させ、実施例4・ステップCで調製したベンゾキサジン - 2, 4 - ジオンをアセトニトリル (95 mL) に入れた溶液に添加した。得られた混合物を室温にて攪拌 (約30分) した。ピリジン (95 mL) を添加し、混合物を約90 °まで加熱 (約1時間) した。反応混合物を約35 °まで冷却し、イソプロピルアミン (25 mL) を添加した。添加の間、反応混合物を発熱的に加温し、続いて約50 °で維持した (約1時間)。次に、反応混合物を氷水に注いで攪拌した。得られた沈殿物を濾過回収し、水で洗浄し、in vacuoにて一晩乾燥させ、本発明の化合物である表題化合物 37.5 gを黄褐色の固形分として得た。

¹H NMR (CDCl₃) δ 1.23 (d, 6H)、2.21 (s, 3H)、4.2 (m, 1H)、5.9 (d, 1H)、7.2 (t, 1H)、7.3 (m, 2H)、7.31 (s, 1H)、7.4 (m, 1H)、7.8 (d, 1H)、8.5 (d, 1H)、10.4 (s, 1H)。

【0132】

実施例 6

N - [4 - クロロ - 2 - メチル - 6 - [[(1 - メチルエチル) アミノ] カルボニル] フェニル] - 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - (トリフルオロメチル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボキサミドの調製

ステップA: 2 - アミノ - 3 - メチル - 5 - クロロ安息香酸の調製

2 - アミノ - 3 - メチル安息香酸 (アルドリッチ (Aldrich)、15.0 g、99.2 mmol) をN, N - ジメチルホルムアミド (50 mL) に入れた溶液に、N - クロロコハク酸イミド (13.3 g、99.2 mmol) を添加し、反応混合物を30分間で100 °まで加熱した。熱を取り除き、反応物を室温まで冷却し、一晩放置した。続いて反応混合物をゆっくりと氷水 (250 mL) に注ぎ、白色固体を沈殿させた。固形分を濾過して水で4回洗浄した後、酢酸エチル (900 mL) に入れた。この酢酸エチル溶液を硫酸マグネシウム上で乾燥させ、減圧下にて蒸発させ、残留固形分をエーテルで洗浄し

、所望の中間体を白色固体 (13.9 g) として得た。

¹ H NMR (DMSO - d₆) δ 2.11 (s , 3 H)、7.22 (s , 1 H)、7.55 (s , 1 H)。

【 0133 】

ステップ B : 3 - クロロ - 2 - [3 - (トリフルオロメチル) - 1 H - ピラゾール - 1 - イル] ピリジンの調製

2, 3 - ジクロロピリジン (99.0 g、0.67 mol) と 3 - トリフルオロメチルピラゾール (83 g、0.61 mol) とを乾燥 N, N - ジメチルホルムアミド (300 mL) に入れた混合物に、炭酸カリウム (166.0 g、1.2 mol) を添加した後、反応物を 48 時間かけて 110 ~ 125 °C まで加熱した。この反応物を 100 °C まで冷却し、セライト (Celite) (登録商標) 珪藻土濾過助剤で濾過し、固形分を除去した。N, N - ジメチルホルムアミドと過剰なジクロロピリジンとを大気 (atmospheric) 圧での蒸留により除去した。減圧 (b.p. 139 ~ 141 °C、7 mm) で生成物を蒸留したところ、表題化合物が透明な黄色の油分 (113.4 g) として得られた。

¹ H NMR (CDCl₃) δ 6.78 (s , 1 H)、7.36 (t , 1 H)、7.93 (d , 1 H)、8.15 (s , 1 H)、8.45 (d , 1 H)。

【 0134 】

ステップ C : 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - (トリフルオロメチル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸の調製

- 75 °C でステップ B のピラゾール生成物 (105.0 g、425 mmol) を乾燥テトラヒドロフラン (700 mL) に入れた溶液に、リチウムジイソプロピルアミド (425 mmol) を乾燥テトラヒドロフラン (300 mL) に加えた - 30 °C の溶液を、カニューレを用いて添加した。深紅の溶液を 15 分間攪拌した後、溶液が淡黄色になり発熱が停止するまで - 63 °C で二酸化炭素を気泡で通した。反応物をさらに 20 分間攪拌し、続いて水 (20 mL) で急冷した。溶媒を減圧下にて除去し、反応混合物をエーテルと 0.5 N 水酸化ナトリウム水溶液とに配分した。水性抽出物をエーテルで洗浄 (3 ×) し、セライト (Celite) (登録商標) 珪藻土濾過助剤で濾過して残留固形分を除去し、続いて pH が約 4 になるまで酸性化し、この時点でオレンジ色の油分が生成された。水性混合物を強く攪拌し、さらに酸を加えて pH を 2.5 ~ 3 まで下げた。このオレンジ色の油分を固めて粒状の固形分とし、これを濾過し、水と 1 N 塩酸とで続けて洗浄し、真空下で 50 °C にて乾燥させ、表題生成物をオフホワイトの固体 (130 g) として得た。(同様の手順に従って別途得た生成物は 175 ~ 176 °C で熔融した。)

¹ H NMR (DMSO - d₆) δ 7.61 (s , 1 H)、7.76 (dd , 1 H)、8.31 (d , 1 H)、8.60 (d , 1 H)。

【 0135 】

ステップ D : 6 - クロロ - 2 - [1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - (トリフルオロメチル) - 1 H - ピラゾール - 5 - イル] - 8 - メチル - 4 H - 3 , 1 - ベンゾキサジン - 4 - オンの調製

塩化メタンスルホニル (2.2 mL、28.3 mmol) をアセトニトリル (75 mL) に入れた溶液を、ステップ C のカルボン酸生成物 (7.5 g、27.0 mmol) とトリエチルアミン (3.75 mL、27.0 mmol) とをアセトニトリル (75 mL) に入れた混合物に 0 ~ 5 °C で滴下して加えた。その後、試薬の連続添加時には反応温度を 0 °C で維持した。20 分間攪拌後、ステップ A の 2 - アミノ - 3 - メチル - 5 - クロロ安息香酸 (5.1 g、27.0 mmol) を加え、さらに 5 分間攪拌を続けた。次に、トリエチルアミン (7.5 mL、54.0 mmol) をアセトニトリル (15 mL) に入れた溶液を滴下し、反応混合物を 45 分間攪拌した後、塩化メタンスルホニル (2.2 mL、28.3 mmol) を加えた。続いてこの反応混合物を室温まで温め、一晚攪拌した。さらに水約 75 mL を加えたところ、黄色の固形分 5.8 g が沈殿した。濾液からの抽出でさらに 1 g の生成物を単離し、合計で 6.8 g の表題化合物を黄色の固形分として得た。

^1H NMR (CDCl₃) δ 1.83 (s, 3H)、7.50 (s, 1H)、7.53 (m, 2H)、7.99 (m, 2H)、8.58 (d, 1H)。

【0136】

ステップE: N-[4-クロロ-2-メチル-6-[[(1-メチルエチル) アミノ]カルボニル]フェニル]-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミドの調製

ステップDのベンゾキサジノン生成物(5.0g、11.3mmol)のテトラヒドロフラン(35mL)溶液にイソプロピルアミン(2.9mL、34.0mmol)のテトラヒドロフラン(10mL)溶液を室温で滴下して加えた。続いてすべての固形分が溶解するまで反応混合物を温め、さらに5分間攪拌し、この時点でシリカゲルでの薄層クロマトグラフィを行ったところ、反応が完了していることが確認された。テトラヒドロフラン溶媒を減圧下にて蒸発させ、残留固形分をシリカゲル上でのクロマトグラフィで精製した後、エーテル/ヘキサンを用いて粉末化して本発明の化合物である表題化合物を195~196 で溶融する固形分(4.6g)として得た。

^1H NMR (CDCl₃) δ 1.21 (d, 6H)、2.17 (s, 3H)、4.16 (m, 1H)、5.95 (br d, 1H)、7.1~7.3 (m, 2H)、7.39 (s, 1H)、7.4 (m, 1H)、7.84 (d, 1H)、8.50 (d, 1H)、10.24 (br s, 1H)。

【0137】

実施例7

N-[4-クロロ-2-メチル-6-[(メチルアミノ)カルボニル]フェニル]-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミドの調製

実施例6・ステップDのベンゾキサジノン生成物(4.50g、10.18mmol)をテトラヒドロフラン(THF; 70mL)に入れた溶液をメチルアミン(THF中2.0M溶液15mL、30.0mmol)に滴下して加え、反応混合物を室温にて5分間攪拌した。テトラヒドロフラン溶媒を減圧下にて蒸発させ、残留固形分をシリカゲル上でのクロマトグラフィによって精製し、本発明の化合物である表題化合物4.09gを185~186 で溶融する白色固体として得た。

^1H NMR (DMSO-d₆) δ 2.17 (s, 3H)、2.65 (d, 3H)、7.35 (d, 1H)、7.46 (dd, 1H)、7.65 (dd, 1H)、7.74 (s, 1H)、8.21 (d, 1H)、8.35 (br q, 1H)、8.74 (d, 1H)、10.39 (s, 1H)。

【0138】

実施例8

3-クロロ-N-[4-クロロ-2-メチル-6-[[(1-メチルエチル) アミノ]カルボニル]フェニル]-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミドの調製

ステップA: 3-クロロ-N,N-ジメチル-1H-ピラゾール-1-スルホンアミドの調製

-78 でN-ジメチルスルファモイルピラゾール(188.0g、1.07mol)を乾燥テトラヒドロフラン(1500mL)に入れた溶液を、2.5Mのn-ブチルリチウム(472mL、1.18mol)をヘキサンに入れた溶液に、温度を-65 未満に維持したまま滴下して加えた。添加終了時、反応混合物を-78 でさらに45分間維持した後、ヘキサクロルエタン(279g、1.18mol)をテトラヒドロフラン(120mL)に入れた溶液を滴下して加えた。反応混合物を-78 で1時間維持し、-20

まで温め、水(1L)で急冷した。反応混合物をメチレンクロリドで抽出(4×500mL)し、有機抽出物を硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濃縮した。溶離液としてメチレンクロリドを用いてシリカゲル上で粗生成物をクロマトグラフィでさらに精製し、表題生成物の化合物を黄色の油分(160g)として得た。

^1H NMR (CDCl₃) δ 3.07 (d, 6H)、6.33 (s, 1H)、7.61 (s, 1H)。

【0139】

ステップB: 3-クロロピラゾールの調製

トリフルオロ酢酸 (290 mL) にステップAのクロロピラゾール生成物 (160 g) を滴下して加え、反応混合物を室温にて1.5時間攪拌した後、減圧で濃縮した。残渣をヘキサンに入れ、不溶性固形分を濾別し、ヘキサンを濃縮して粗生成物を油分として得た。この粗生成物を、溶離液としてエーテル/ヘキサン (40:60) を用いるシリカゲル上でのクロマトグラフィでさらに精製し、表題生成物を黄色の油分 (64.44 g) として得た。

10

^1H NMR (CDCl₃) δ 6.39 (s, 1H)、7.66 (s, 1H)、9.6 (br s, 1H)。

【0140】

ステップC: 3-クロロ-2-(3-クロロ-1H-ピラゾール-1-イル)ピリジンの調製

2,3-ジクロロピリジン (92.60 g、0.629 mol) と3-クロロピラゾール (すなわち、ステップBの生成物) (64.44 g、0.629 mol) とをN,N-ジメチルホルムアミド (400 mL) に入れた混合物に、炭酸カリウム (147.78 g、1.06 mol) を加え、続いて反応混合物を36時間で100℃まで加熱した。反応混合物を室温まで冷却し、ゆっくりと氷水に注いだ。沈殿した固形分を濾過し、水で洗浄した。固形の濾過ケーキを酢酸エチルに入れ、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濃縮した。この粗固形分に、溶離液として20%酢酸エチル/ヘキサンを用いてシリカゲルでのクロマトグラフィ処理をほどこし、表題生成物を白色固体 (39.75 g) として得た。

20

^1H NMR (CDCl₃) δ 6.43 (s, 1H)、7.26 (m, 1H)、7.90 (d, 1H)、8.09 (s, 1H)、8.41 (d, 1H)。

【0141】

ステップD: 3-クロロ-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボン酸の調製

-78℃でステップCのピラゾール生成物 (39.75 g、186 mmol) を乾燥テトラヒドロフラン (400 mL) に入れた溶液に、2.0 M リチウムジイソプロピルアミド (93 mL、186 mmol) をテトラヒドロフランに入れた溶液を滴下して加えた。この琥珀色の溶液に二酸化炭素を14分間気泡で通すと、溶液が淡い茶色を帯びた黄色になった。1 N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて上記の反応物を塩基性にし、エーテルで抽出 (2×500 mL) した。水性抽出物を6 N 塩酸で酸性化し、酢酸エチルで抽出 (3×500 mL) した。抽出された酢酸エチルを硫酸マグネシウム上で乾燥させて濃縮し、表題生成物をオフホワイトの固体 (42.96 g) として得た。(同様の手順に従って別途得た生成物は198~199℃で溶融した。)

30

^1H NMR (DMSO-d₆) δ 6.99 (s, 1H)、7.45 (m, 1H)、7.93 (d, 1H)、8.51 (d, 1H)。

【0142】

40

ステップE: 6-クロロ-2-[3-クロロ-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-イル]-8-メチル-4H-3,1-ベンゾキサジン-4-オンの調製

塩化メタンスルホニル (6.96 g、61.06 mmol) をアセトニトリル (150 mL) に入れた溶液に、-5℃でステップDのカルボン酸生成物 (15.0 g、58.16 mmol) とトリエチルアミン (5.88 g、58.16 mmol) とをアセトニトリル (150 mL) に入れた混合物を滴下して加えた。続いて反応混合物を0℃で30分間攪拌した。次に、実施例6・ステップAの2-アミノ-3-メチル-5-クロロ安息香酸 (10.79 g、58.16 mmol) を加え、さらに10分間攪拌を続けた。次に、温度を10℃未満に維持したままトリエチルアミン (11.77 g、116.5 mmol) を

50

をアセトニトリルに入れた溶液を滴下して加えた。反応混合物を 0 で 60 分間攪拌した後、塩化メタンスルホニル (6.96 g、61.06 mmol) を加えた。反応混合物を室温まで温め、さらに 2 時間攪拌した。続いて反応混合物を濃縮し、この粗生成物に溶離液としてメチレンクロリドを用いてシリカゲルでのクロマトグラフィ処理をほどこし、表題生成物を黄色の固形分 (9.1 g) として得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ 1.81 (s, 3H)、7.16 (s, 1H)、7.51 (m, 2H)、7.98 (d, 2H)、8.56 (d, 1H)。

【0143】

ステップ F: 3-クロロ-N-[4-クロロ-2-メチル-6-[[(1-メチルエチル) アミノ] カルボニル] フェニル]-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミドの調製

10

ステップ E のベンゾキサジノン生成物 (6.21 g、15.21 mmol) をテトラヒドロフラン (100 mL) に入れた溶液に、イソプロピルアミン (4.23 g、72.74 mmol) を加えた後、反応混合物を 60 まで加熱し、1 時間攪拌後、室温まで冷却した。テトラヒドロフラン溶媒を減圧下にて蒸発させ、残留固形分をシリカゲル上でのクロマトグラフィによって精製し、本発明の化合物である表題化合物を 173 ~ 175 で溶融する白色固体 (5.05 g) として得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ 1.23 (d, 6H)、2.18 (s, 3H)、4.21 (m, 1H)、5.97 (d, 1H)、7.01 (m, 1H)、7.20 (s, 1H)、7.24 (s, 1H)、7.41 (d, 1H)、7.83 (d, 1H)、8.43 (d, 1H)、10.15 (br s, 1H)。

20

【0144】

実施例 9

3-クロロ-N-[4-クロロ-2-メチル-6-[(メチルアミノ) カルボニル] フェニル]-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミドの調製

実施例 8・ステップ E のベンゾキサジノン生成物 (6.32 g、15.47 mmol) をテトラヒドロフラン (50 mL) に入れた溶液に、メチルアミン (THF 中 2.0 M 溶液、38 mL、77.38 mmol) を加え、反応混合物を 60 まで加熱し、1 時間攪拌後、室温まで冷却した。テトラヒドロフラン溶媒を減圧下にて蒸発させ、残留固形分をシリカゲル上でのクロマトグラフィによって精製し、本発明の化合物である表題化合物を 225 ~ 226 で溶融する白色固体 (4.57 g) として得た。

30

^1H NMR (CDCl_3) δ 2.15 (s, 3H)、2.93 (s, 3H)、6.21 (d, 1H)、7.06 (s, 1H)、7.18 (s, 1H)、7.20 (s, 1H)、7.42 (m, 1H)、7.83 (d, 1H)、8.42 (d, 1H)、10.08 (br s, 1H)。

【0145】

実施例 10

3-ブromo-N-[4-クロロ-2-メチル-6-[[(1-メチルエチル) アミノ] カルボニル] フェニル]-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミドの調製

40

ステップ A: 3-ブromo-N,N-ジメチル-1H-ピラゾール-1-スルホンアミドの調製

-78 で N-ジメチルスルファモイルピラゾール (44.0 g、0.251 mol) を乾燥テトラヒドロフラン (500 mL) に入れた溶液に、温度を -60 未満に維持したまま n-ブチルリチウム (ヘキサン中 2.5 M、105.5 mL、0.264 mol) の溶液を滴下して加えた。この添加の間に濃い固形分が形成された。添加終了時、反応混合物をさらに 15 分間維持した後、温度を -70 未満に維持したまま、1,2-ジブromoテトラクロルエタン (90 g、0.276 mol) をテトラヒドロフラン (150 mL) に入れた溶液を滴下して加えた。反応混合物は透明なオレンジ色に変化した。さらに 1

50

5 分間攪拌を続けた。 - 78 の浴を除去し、反応物を水 (600 mL) で急冷した。反応混合物をメチレンクロリドで抽出 (4 ×) し、有機抽出物を硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濃縮した。メチレンクロリド/ヘキサン (50 : 50) を溶離液として用いるシリカゲルでのクロマトグラフィによって粗生成物をさらに精製し、表題生成物を無色透明な油分 (57.04 g) として得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ 3.07 (d, 6H)、6.44 (m, 1H)、7.62 (m, 1H)。

【0146】

ステップ B: 3 - ブロモピラゾールの調製

トリフルオロ酢酸 (70 mL) にステップ A のブロモピラゾール生成物 (57.04 g) をゆっくりと加えた。反応混合物を室温にて 30 分間攪拌した後、減圧で濃縮した。残渣をヘキサンに入れ、不溶性固形分を濾別し、ヘキサンを蒸発させて粗生成物を油分として得た。酢酸エチル/ジクロロメタン (10 : 90) を溶離液として用いるシリカゲル上でのクロマトグラフィによって粗生成物をさらに精製し、油分を得た。この油分をジクロロメタンに入れ、重炭酸ナトリウム水溶液で中和し、メチレンクロリドで抽出 (3 ×) し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濃縮して表題生成物を m.p. 61 ~ 64 の白色固体 (25.9 g) として得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ 6.37 (d, 1H)、7.59 (d, 1H)、12.4 (br s, 1H)。

【0147】

ステップ C: 2 - (3 - ブロモ - 1H - ピラゾール - 1 - イル) - 3 - クロロピリジンの調製

2, 3 - ジクロロピリジン (27.4 g, 185 mmol) と 3 - ブロモピラゾール (すなわち、ステップ B の生成物) (25.4 g, 176 mmol) とを乾燥 N, N - ジメチルホルムアミド (88 mL) に入れた混合物に、炭酸カリウム (48.6 g, 352 mmol) を加え、反応混合物を 18 時間で 125 °C まで加熱した。反応混合物を室温まで冷却し、氷水 (800 mL) に注いだ。沈殿物が形成された。沈殿した固形分を 1.5 時間攪拌し、濾過し、水で洗浄 (2 × 100 mL) した。固体の濾過ケーキをメチレンクロリドに入れ、水、1 N 塩酸、飽和重炭酸ナトリウム水溶液、ブラインで続けて洗浄した。続いて有機抽出物を硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濃縮して桃色の固形分 39.9 g を得た。粗固形分をヘキサンに懸濁させ、1 時間強く攪拌した。固形分を濾過し、ヘキサンで洗浄し、乾燥させ、NMR により純度 > 94 % であると判断された表題生成物をオフホワイトの粉末 (30.4 g) として得た。この物質をさらに精製することなくステップ D で使用した。

^1H NMR (CDCl_3) δ 6.52 (s, 1H)、7.30 (dd, 1H)、7.92 (d, 1H)、8.05 (s, 1H)、8.43 (d, 1H)。

【0148】

ステップ D: 3 - ブロモ - 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 1H - ピラゾール - 5 - カルボン酸の調製

- 76 でステップ C のピラゾール生成物 (30.4 g, 118 mmol) を乾燥テトラヒドロフラン (250 mL) に入れた溶液に、リチウムジイソプロピルアミド (118 mmol) をテトラヒドロフランに入れた溶液を、- 71 °C 未満の温度を維持できるような速度で滴下して加えた。反応混合物を - 76 °C で 15 分間攪拌した後、10 分間二酸化炭素の気泡を通し、- 57 °C まで温めた。反応混合物を - 20 °C まで温め、水で急冷した。この反応混合物を濃縮した後、水 (1 L) とエーテル (500 mL) とに入れ、さらに水酸化ナトリウム水溶液 (1 N、20 mL) を添加した。水性抽出物をエーテルで洗浄し、塩酸で酸性化した。沈殿した固形分を濾過し、水で洗浄し、乾燥させて表題生成物を黄褐色の固形分 (27.7 g) として得た。(同様の手順に従って別途得た生成物は 200 ~ 201 °C で溶融した。)

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 7.25 (s, 1H)、7.68 (dd, 1H)、8

10

20

30

40

50

. 24 (d, 1H)、8.56 (d, 1H)。

【0149】

ステップE: 2-[3-ブromo-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-イル]-6-クロロ-8-メチル-4H-3,1-ベンゾキサジン-4-オンの調製

実施例6・ステップDと同様の手順で、実施例10・ステップDのピラゾールカルボン酸生成物(1.5g、4.96mmol)と2-アミノ-3-メチル-5-クロロ安息香酸(0.92g、4.96mmol)とを固形分(1.21g)として表題生成物に転換した。

¹H NMR (CDCl₃) δ 2.01 (s, 3H)、7.29 (s, 1H)、7.42 (d, 1H)、7.95 (d, 1H)、8.04 (m, 1H)、8.25 (s, 1H)、8.26 (d, 1H)。 10

【0150】

ステップF: 3-ブromo-N-[4-クロロ-2-メチル-6-[[(1-メチルエチル)アミノ]カルボニル]フェニル]-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミドの調製

ステップEのベンゾキサジノン生成物(0.20g、0.44mmol)をテトラヒドロフランに入れた溶液に、イソプロピルアミン(0.122mL、1.42mmol)を加え、反応混合物を90分間で60℃まで加熱した後、室温まで冷却した。テトラヒドロフラン溶媒を減圧下にて蒸発させ、残留固形分をエーテルで粉末化し、濾過し、乾燥させ、本発明の化合物である表題化合物をm.p. 159~161℃の固形分(150mg)として得た。 20

¹H NMR (CDCl₃) δ 1.22 (d, 6H)、2.19 (s, 3H)、4.21 (m, 1H)、5.99 (m, 1H)、7.05 (m, 1H)、7.22 (m, 2H)、7.39 (m, 1H)、7.82 (d, 1H)、8.41 (d, 1H)。

【0151】

実施例11

3-ブromo-N-[4-クロロ-2-メチル-6-[(メチルアミノ)カルボニル]フェニル]-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミドの調製 30

実施例10・ステップEのベンゾキサジノン生成物(0.20g、0.44mmol)をテトラヒドロフランに入れた溶液に、メチルアミン(THF中2.0M溶液、0.514mL、1.02mmol)を加え、反応混合物を90分間で60℃まで加熱し、室温まで冷却した。テトラヒドロフラン溶媒を減圧下にて蒸発させ、残留固形分をエーテルで粉末化し、濾過し、乾燥させ、本発明の化合物である表題化合物をm.p. 162~164℃の固形分(40mg)として得た。

¹H NMR (CDCl₃) δ 2.18 (s, 3H)、2.95 (s, 3H)、6.21 (m, 1H)、7.10 (s, 1H)、7.24 (m, 2H)、7.39 (m, 1H)、7.80 (d, 1H)、8.45 (d, 1H)。

【0152】 40

以下の実施例12は、たとえば実施例8および9に示すような別のステップによって、3-クロロ-N-[4-クロロ-2-メチル-6-[[(1-メチルエチル)アミノ]カルボニル]フェニル]-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミドおよび3-クロロ-N-[4-クロロ-2-メチル-6-[(メチルアミノ)カルボニル]フェニル]-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミドの調製に用いることができる、3-クロロ-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボン酸の別の調製法について説明するものである。

【0153】

実施例12 50

3 - クロロ - 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸の調製

ステップ A : エチル 2 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 5 - オキソ - 3 - ピラゾリジンカルボキシレート (あるいはエチル 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - ピラゾリジノン - 5 - カルボキシレートと呼ばれることもある) の調製

機械的攪拌装置、温度計、添加用漏斗、還流凝縮器、窒素注入口を取り付けた 2 L 容の四首フラスコに、無水エタノール (250 mL) とナトリウムエトキシドをエタノールに溶解させた溶液 (21%、190 mL、0.504 mol) とを仕込んだ。この混合物を約 83 で還流加熱した。次に、これを 3 - クロロ - 2 (1 H) - ピリジノンヒドラゾン (68.0 g、0.474 mol) で処理した。混合物を 5 分間の時間をかけて再度還流加熱した。黄色のスラリーを 5 分間の時間をかけてマレイン酸ジエチル (88.0 mL、0.544 mol) で滴下処理した。添加を行っている間、還流速度が大幅に増加した。添加が終了するまでに、すべての開始材料が溶解された。得られた朱色の溶液を 10 分間還流状態に保持した。65 まで冷却後、反応混合物を氷酢酸 (50.0 mL、0.873 mol) で処理した。沈殿物が形成された。この混合物を水 (650 mL) で希釈し、沈殿物を溶解させた。オレンジ色の溶液を氷浴中で冷却した。28 で生成物が沈殿しはじめた。スラリーを約 2 で 2 時間保持した。生成物を濾過により単離し、水性エタノールで洗浄 (40%、3 × 50 mL) した後、フィルタ上で約 1 時間空気乾燥させた。表題生成物の化合物が、結晶性の高い明るいオレンジ色の粉末 (70.3 g、収率 55%) として得られた。¹ H NMR では有意な不純物は特に観察されなかった。

¹ H NMR (DMSO - d₆) δ 1.22 (t, 3 H)、2.35 (d, 1 H)、2.91 (dd, 1 H)、4.20 (q, 2 H)、4.84 (d, 1 H)、7.20 (dd, 1 H)、7.92 (d, 1 H)、8.27 (d, 1 H)、10.18 (s, 1 H)。

【 0154 】

ステップ B : エチル 3 - クロロ - 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 4, 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボキシレート (あるいはエチル 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - クロロ - 2 - ピラゾリン - 5 - カルボキシレートと呼ばれることもある) の調製

機械的攪拌装置、温度計、還流凝縮器、窒素注入口を取り付けた 2 L 容の四首フラスコに、アセトニトリル (1000 mL) と、エチル 2 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 5 - オキソ - 3 - ピラゾリジンカルボキシレート (すなわち、ステップ A の生成物) (91.0 g、0.337 mol) と、オキシ塩化リン (35.0 mL、0.375 mol) とを仕込んだ。オキシ塩化リンを加えたときに、混合物が 22 から 25 に自己加熱され、沈殿物が形成された。明るい黄色のスラリーを 35 分間の時間をかけて 83 で還流加熱し、この時点で沈殿物が溶解された。得られたオレンジ色の溶液を 45 分間還流状態に保持し、この時点で暗い緑色になっていた。還流凝縮器を蒸留ヘッドに入れ替え、溶媒 650 mL を蒸留により除去した。機械的攪拌装置を取り付けた 2 L 容の第 2 の四首フラスコに、重炭酸ナトリウム (130 g、1.55 mol) と水 (400 mL) とを仕込んだ。濃縮された反応混合物を 15 分間の時間をかけて重炭酸ナトリウムのスラリーに加えた。得られた二相混合物を 20 分間強く攪拌し、この時点で気体の発生は止まっていた。この混合物をジクロロメタン (250 mL) で希釈した後、50 分間攪拌した。混合物をセライト (Celite) (登録商標) 545 珪藻土濾過助剤 (11 g) で処理した後で濾過し、相の分離を阻害する黒色でタール状の物質を除去した。濾液をゆっくりと分離させて相同土を区別できるようにし、これをジクロロメタン (200 mL) と水 (200 mL) とで希釈し、さらに多くのセライト (Celite) (登録商標) 545 (15 g) を用いて処理した。混合物を濾過し、濾液を分液漏斗に移した。重く深緑色の有機層が分離された。ラグ (rag) 層 (50 mL) を再度濾過した後、有機層に加えた。有機溶液 (800 mL) を硫酸マグネシウム (30 g) とシリカゲル (12 g) とで処理し、スラリーを 30 分間磁氣的に攪拌した。このスラリーを濾過して深い青緑色になっていた硫酸マグネシウムとシリカゲルを除去した。濾過ケーキをジクロロメタン (100 mL)

で洗浄した。濾液をロータリーエバポレータで濃縮した。生成物は暗い琥珀色の油分（92.0 g、収率93%）で構成されていた。¹H NMRで観察された唯一の目立つ不純物は1%の開始材料と0.7%のアセトニトリルであった。

¹H NMR (DMSO-d₆) δ 1.15 (t, 3H)、3.26 (dd, 1H)、3.58 (dd, 1H)、4.11 (q, 2H)、5.25 (dd, 1H)、7.00 (dd, 1H)、7.84 (d, 1H)、8.12 (d, 1H)。

【0155】

ステップC： エチル3-クロロ-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボキシレート（あるいはエチル1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-3-クロロピラゾール-5-カルボキシレートと呼ばれることもある）の調製

機械的攪拌装置、温度計、還流凝縮器、窒素注入口を取り付けた2L容の四首フラスコに、エチル3-クロロ-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-4,5-ジヒドロ-1H-ピラゾール-5-カルボキシレート（すなわち、ステップBの生成物）（純度95%、99.5 g、0.328 mol）と、アセトニトリル（1000 mL）と、硫酸（98%、35.0 mL、0.661 mol）とを仕込んだ。硫酸を加えたときに混合物が22から35に自己加熱された。数分間攪拌後、混合物を過硫酸カリウム（140 g、0.518 mol）で処理した。スラリーを84で4.5時間還流加熱した。まだ温かい（50~65）、得られたオレンジ色のスラリーを濾過して細かい白色の沈殿物を除去した。濾過ケーキをアセトニトリル（50 mL）で洗浄した。濾液をロータリーエバポレータで約500 mLまで濃縮した。機械的攪拌装置を取り付けた2L容の第2の四首フラスコに水（1250 mL）を仕込んだ。この水に、約5分間の時間をかけて濃縮された反応マスを加えた。生成物を濾過によって単離し、アセトニトリル溶液（25%、3×125 mL）で洗浄し、水（100 mL）で1回洗浄した後、*in vacuo*にて室温で一晩乾燥させた。この生成物はオレンジ色の結晶性粉末（79.3 g、収率82%）で構成されていた。¹H NMRで観察された唯一の目立つ不純物は約1.9%の水と0.6%のアセトニトリルであった。

¹H NMR (DMSO-d₆) δ 1.09 (t, 3H)、4.16 (q, 2H)、7.31 (s, 1H)、7.71 (dd, 1H)、8.38 (d, 1H)、8.59 (d, 1H)。

【0156】

ステップD： 3-クロロ-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボン酸（あるいは1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-3-クロロピラゾール-5-カルボン酸と呼ばれることもある）の調製

機械的攪拌装置、温度計、窒素注入口を取り付けた1L容の四首フラスコに、エチル3-クロロ-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボキシレート（すなわち、ステップCの生成物）（純度97.5%、79.3 g、0.270 mol）と、メタノール（260 mL）と、水（140 mL）と、水酸化ナトリウムペレット（13.0 g、0.325 mol）とを仕込んだ。水酸化ナトリウムを加えたときに、混合物が22から35に自己加熱された、開始材料が溶解しはじめた。周囲条件下で45分間の攪拌後、すべての開始材料が溶解された。得られた深い橙褐色の溶液をロータリーエバポレータで約250 mLまで濃縮した。次に、濃縮された反応混合物を水（400 mL）で希釈した。水溶液をエーテル（200 mL）で抽出した。次に、磁気攪拌装置を取り付けた1L容のエrlenmeyerフラスコに水性層を移した。この溶液を約10分間の時間をかけて濃塩酸（36.0 g、0.355 mol）で滴下処理した。生成物を濾過により単離し、水（2×200 mL）を用いて再度スラリー化し、水（100 mL）で1回被覆洗浄（cover wash）した後、フィルタ上で1.5時間空気乾燥させた。この生成物は明るい茶色の結晶性粉末（58.1 g、収率83%）で構成されていた。約0.7%のエーテルが¹H NMRで観察された唯一の目立つ不純物であった。

¹H NMR (DMSO-d₆) δ 7.20 (s, 1H)、7.68 (dd, 1H)、8.25 (d, 1H)、8.56 (d, 1H)、13.95 (br s, 1H)。

【0157】

以下の実施例13は、たとえば実施例10および11に示すステップで、3-ブromo-N-[4-クロロ-2-メチル-6-[[(1-メチルエチル)アミノ]カルボニル]フェニル]-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミドおよび3-ブromo-N-[4-クロロ-2-メチル-6-[(メチルアミノ)カルボニル]フェニル]-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミドを調製するのに使用できる、3-ブromo-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボン酸の別の調製法について説明するものである。

【0158】

実施例13

10

3-ブromo-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボン酸の調製

ステップA1: オキシ臭化リンを使用する、エチル3-ブromo-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-4,5-ジヒドロ-1H-ピラゾール-5-カルボキシレート(あるいはエチル1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-3-ブromo-2-ピラゾリン-5-カルボキシレートと呼ばれることもある)の調製

機械的攪拌装置、温度計、還流凝縮器、窒素注入口を取り付けた1L容の四首フラスコに、アセトニトリル(400mL)と、エチル2-(3-クロロ-2-ピリジニル)-5-オキソ-3-ピラゾリジンカルボキシレート(すなわち、実施例12・ステップAの生成物)(50.0g、0.185mol)と、オキシ臭化リン(34.0g、0.119mol)とを仕込んだ。オレンジ色のスラリーを20分間の時間をかけて83℃で還流加熱した。このようにして得られた、濁ったオレンジ色の溶液を75分間還流状態に保持し、この時点で密で黄褐色の結晶性沈殿が形成されていた。還流凝縮器を蒸留ヘッドと入れ替え、曇った無色の蒸留物(300mL)を回収した。機械的攪拌装置を取り付けた1L容の第2の四首フラスコに、重炭酸ナトリウム(45g、0.54mol)と水(200mL)とを仕込んだ。濃縮された反応混合物を5分間の時間をかけて重炭酸ナトリウムスラリーに加えた。得られた二相混合物を5分間強く攪拌し、この時点で気体の発生は止まっていた。この混合物をジクロロメタン(200mL)で希釈した後、75分間攪拌した。混合物をセライト(Celite)(登録商標)545珪藻土濾過助剤5gで処理した後、濾過して茶色でタール状の物質を除去した。濾液を分液漏斗に移した。茶色の有機層(400mL)を分離した後、硫酸マグネシウム(15g)とダルコ(Darco)(登録商標)G60活性炭(2.0g)とで処理した。得られたスラリーを15分間磁気的に攪拌した後、濾過して硫酸マグネシウムと炭とを除去した。緑色の濾液をシリカゲル(3g)で処理し、数分間攪拌した。深い青緑色のシリカゲルを濾過により除去し、濾液をロータリーエバポレータで濃縮した。この生成物は明るい琥珀色の油分(58.6g、収率95%)で構成され、これを放置しておくで結晶化した。¹H NMRで観察された唯一の目立つ不純物は0.3%のアセトニトリルであった。

20

30

¹H NMR(DMSO-d₆) δ 1.15(t, 3H)、3.29(dd, 1H)、3.60(dd, 1H)、4.11(q, 2H)、5.20(dd, 1H)、6.99(dd, 1H)、7.84(d, 1H)、8.12(d, 1H)。

40

【0159】

ステップA2: 五臭化リンを使用する、エチル3-ブromo-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-4,5-ジヒドロ-1H-ピラゾール-5-カルボキシレートの調製

機械的攪拌装置、温度計、還流凝縮器、窒素注入口を取り付けた1L容の四首フラスコに、アセトニトリル(330mL)と、エチル2-(3-クロロ-2-ピリジニル)-5-オキソ-3-ピラゾリジンカルボキシレート(すなわち、実施例12・ステップAの生成物)(52.0g、0.193mol)と、五臭化リン(41.0g、0.0952mol)とを仕込んだ。オレンジ色のスラリーを20分間の時間をかけて84℃で還流加熱した。得られた赤レンガ色の混合物を90分間還流状態に保持し、この時点で密で黄褐色の結晶性沈殿が形成されていた。還流凝縮器を蒸留ヘッドに入れ替え、曇った無色の蒸留

50

物 (220 mL) を回収した。機械的攪拌装置を取り付けた 1 L 容の第 2 の四首フラスコに重炭酸ナトリウム (40 g、0.48 mol) と水 (200 mL) とを仕込んだ。濃縮された反応混合物を 5 分間の時間をかけて重炭酸ナトリウムスラリーに加えた。得られた二相混合物を 10 分間強く攪拌し、この時点で気体の発生は止まっていた。この混合物をジクロロメタン (200 mL) で希釈した後、10 分間攪拌した。混合物をセライト (Celite) (登録商標) 545 珪藻土濾過助剤 (5 g) で処理した後、濾過して紫色のタール状物質を除去した。濾過ケーキをジクロロメタン (50 mL) で洗浄した。濾液を分液漏斗に移した。赤紫色の有機層 (400 mL) を分離した後、硫酸マグネシウム (15 g) とダルコ (Darco) (登録商標) G60 活性炭 (2.2 g) とで処理した。スラリーを 40 分間磁氣的に攪拌した。このスラリーを濾過して硫酸マグネシウムと炭

10

とを除去した。濾液をロータリーエバポレータで濃縮した。この生成物は暗い琥珀色の油分 (61.2 g、収率 95%) で構成され、これを放置しておくで結晶化された。¹H NMR で観察された唯一の目立つ不純物は 0.7% のアセトニトリルであった。¹H NMR (DMSO-d₆) δ 1.15 (t, 3H)、3.29 (dd, 1H)、3.60 (dd, 1H)、4.11 (q, 2H)、5.20 (dd, 1H)、6.99 (dd, 1H)、7.84 (d, 1H)、8.12 (d, 1H)。

【0160】

ステップ B: エチル 3 - ブロモ - 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボキシレート (あるいはエチル 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - ブロモピラゾール - 5 - カルボキシレートとも呼ばれる) の調製

20

機械的攪拌装置、温度計、還流凝縮器、窒素注入口を取り付けた 1 L 容の四首フラスコに、エチル 3 - ブロモ - 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 4, 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボキシレート (すなわち、ステップ A 1 および A 2 の生成物) (40.2 g、0.121 mol) と、アセトニトリル (300 mL) と、硫酸 (98%、13.0 mL、0.245 mol) とを仕込んだ。硫酸を加えたときに、混合物が 22 から 36 に自己加熱された。数分間攪拌後、混合物を過硫酸カリウム (48.0 g、0.178 mol) で処理した。スラリーを 84 で 2 時間還流加熱した。まだ温かい (50 ~ 65)、得られたオレンジ色のスラリーを濾過して白色の沈殿物を除去した。濾過ケーキをアセトニトリルで洗浄 (2 × 50 mL) した。濾液をロータリーエバポレータで約 200 mL まで濃縮した。機械的攪拌装置を取り付けた 1 L 容の第 2 の四首フラスコに水 (400 mL) を仕込んだ。この水に、約 5 分間の時間をかけて濃縮された反応マスを加えた。生成物を濾過によって単離し、アセトニトリル溶液 (20%、100 mL) と水 (75 mL) とで続けて洗浄した後、フィルタ上で 1 時間空気乾燥させた。この生成物は、オレンジ色の結晶性粉末 (36.6 g、収率 90%) で構成されていた。¹H NMR で観察された唯一の目立つ不純物は約 1% の未知の物質と 0.5% のアセトニトリルであった。

30

¹H NMR (DMSO-d₆) δ 1.09 (t, 3H)、4.16 (q, 2H)、7.35 (s, 1H)、7.72 (dd, 1H)、8.39 (d, 1H)、8.59 (d, 1H)。

【0161】

40

ステップ C: 3 - ブロモ - 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸 (あるいは 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - ブロモピラゾール - 5 - カルボン酸とも呼ばれる) の調製

機械的攪拌装置、温度計、窒素注入口を取り付けた 300 mL 容の四首フラスコに、エチル 3 - ブロモ - 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボキシレート (すなわち、ステップ B の生成物) (純度 98.5%、25.0 g、0.0756 mol) と、メタノール (75 mL) と、水 (50 mL) と、水酸化ナトリウムペレット (3.30 g、0.0825 mol) とを仕込んだ。水酸化ナトリウムを加えたときに、混合物が 29 から 34 に自己加熱され、開始材料が溶解しはじめた。周囲条件下で 90 分間の攪拌後、すべての開始材料が溶解された。得られた暗いオレンジ色の溶液を

50

ロータリーエバポレータで約90 mLまで濃縮した。次に、濃縮された反応混合物を水(160 mL)で希釈した。水溶液をエーテル(100 mL)で抽出した。次に、磁気攪拌装置を取り付けた500 mLエルレンマイヤーフラスコに水性層を移した。この溶液を約10分間の時間をかけて濃塩酸(8.50 g、0.0839 mol)で滴下処理した。生成物を濾過により単離し、水(2×40 mL)を用いて再度スラリー化し、水(25 mL)で1回被覆洗浄した後、フィルタ上で2時間空気乾燥させた。この生成物は黄褐色の結晶性粉末(20.9 g、収率91%)で構成されていた。¹H NMRで観察された唯一の目立つ不純物は約0.8%の未知の物質と0.7%のエーテルであった。

¹H NMR(DMSO-d₆) δ 7.25(s, 1H)、13.95(br s, 1H)、8.56(d, 1H)、8.25(d, 1H)、7.68(dd, 1H)。

10

【0162】

以下の実施例14は、たとえばエチル3-ブromo-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-1H-ピラゾール-5-カルボキシレート(すなわち、実施例13・ステップBの生成物)を調製するのに使用できる、エチル3-ブromo-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-4,5-ジヒドロ-1H-ピラゾール-5-カルボキシレートの別の調製法に関して説明するものである

【0163】

実施例14

臭化水素を使用する、エチル3-クロロ-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-4,5-ジヒドロ-1H-ピラゾール-5-カルボキシレートからのエチル3-ブromo-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-4,5-ジヒドロ-1H-ピラゾール-5-カルボキシレートの調製

20

エチル3-クロロ-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-4,5-ジヒドロ-1H-ピラゾール-5-カルボキシレート(すなわち、実施例12・ステップBの生成物)(8.45 g、29.3 mmol)をジブromoメタン(85 mL)に入れた溶液に、臭化水素を通した。90分後、気体の流れを止め、反応混合物を重炭酸ナトリウム水溶液(100 mL)で洗浄した。有機相を乾燥させ、減圧下にて蒸発させ、表題生成物が油分(9.7 g、収率99%)として得られたが、これを放置しておくで結晶化した。

¹H NMR(CDCl₃) δ 1.19(t, 3H)、3.24(ABXパターンのABの1/2、J=9.3、17.3 Hz、1H)、3.44(ABXパターンのABの1/2、J=11.7、17.3 Hz、1H)、4.18(q, 2H)、5.25(ABXのX、1H、J=9.3、11.9 Hz)、6.85(dd, J=4.7、7.7 Hz、1H)、7.65(dd, J=1.6、7.8 Hz、1H)、8.07(dd, J=1.6、4.8 Hz、1H)。

30

【0164】

以下の実施例15は、実施例14で説明した手順と同様の手順でエチル3-ブromo-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-4,5-ジヒドロ-1H-ピラゾール-5-カルボキシレートを調製するのに使用できる、エチル1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-4,5-ジヒドロ-3-[[(4-メチルフェニル)スルホニル]オキシ]-1H-ピラゾール-5-カルボキシレートの調製法に関して説明するものである。

40

【0165】

実施例15

エチル1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-4,5-ジヒドロ-3-[[(4-メチルフェニル)スルホニル]オキシ]-1H-ピラゾール-5-カルボキシレートの調製

0 でエチル2-(3-クロロ-2-ピリジニル)-5-オキソ-3-ピラゾリジンカルボキシレート(すなわち、実施例12・ステップAの生成物)(10.0 g、37.1 mmol)と塩化p-トルエンスルホニル(7.07 g、37.1 mmol)とをジクロロメタン(100 mL)に入れた混合物にトリエチルアミン(3.75 g、37.1 mmol)を滴下して加えた。塩化p-トルエンスルホニル(0.35 g、1.83 mmol)とトリエチルアミン(0.19 g、1.88 mmol)とをさらに加えた。反応混合物

50

を自然に温めて室温にし、一晚攪拌した。次に、この混合物をジクロロメタン (200 mL) で希釈し、水で洗浄 (3 × 70 mL) した。有機相を乾燥させて蒸発させ、表題生成物を油分 (13.7 g、収率 87%) として残したが、この生成物ではゆっくりと結晶が形成された。酢酸エチル/ヘキサンから再結晶化させた生成物は 99.5 ~ 100 で溶融した。

IR (nujol) ν 1740、1638、1576、1446、1343、1296、1228、1191、1178、1084、1027、948、969、868、845 cm^{-1} 。

^1H NMR (CDCl_3) δ 1.19 (t, 3H)、2.45 (s, 3H)、3.12 (ABX パターンの AB の 1/2、 $J = 17.3$ 、9 Hz、1H)、3.33 (ABX パターンの AB の 1/2、 $J = 17.5$ 、11.8 Hz、1H)、4.16 (q, 2H)、5.72 (ABX の X、 $J = 9$ 、11.8 Hz、1H)、6.79 (dd, $J = 4.6$ 、7.7 Hz、1H)、7.36 (d, $J = 8.4$ Hz、2H)、7.56 (dd, $J = 1.6$ 、7.8 Hz、1H)、7.95 (d, $J = 8.4$ Hz、2H)、8.01 (dd, $J = 1.4$ 、4.6 Hz、1H)。

【0166】

実施例 16

N - [4 - クロロ - 2 - メチル - 6 - [(メチルアミノ)カルボニル]フェニル] - 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - (2, 2, 2 - トリフルオロエトキシ) - 1H - ピラゾール - 5 - カルボキサミドの調製

ステップ A: エチル 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 2, 3 - ジヒドロ - 3 - オキソ - 1H - ピラゾール - 5 - カルボキシレートの調製

乾燥アセトニトリル (200 mL) 中で攪拌したエチル 2 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 5 - オキソ - 3 - ピラゾリジンカルボキシレート (すなわち、実施例 12・ステップ A の生成物) (27 g、100 mmol) の懸濁液に、硫酸 (20 g、200 mmol) を一度に加えた。淡い緑色のほぼ透明な溶液が形成されるように反応混合物を薄めた後、再び濃くして淡黄色の懸濁液を得た。過硫酸カリウム (33 g、120 mmol) を一度に加えた後、反応混合物を穏やかな還流状態で 3.5 時間加熱した。氷浴を用いて冷却した後、白色固体の沈殿物を濾過により除去し、廃棄した。濾液を水 (400 mL) で希釈した後、エチルエーテルで 3 回抽出 (合計 700 mL) した。この混合エーテル抽出物を容積が減るように (75 mL) 濃縮したところ、オフホワイトの固体 (3.75 g) が沈殿し、これを濾過により回収した。エーテル母液をさらに濃縮し、オフホワイトの沈殿物の 2 回目のクロップ (crop) (4.2 g) を生成し、これも濾過により回収した。水性相からオフホワイトの固体も沈殿した。この固形分 (4.5 g) を濾過により回収し、混合で合計 12.45 g の表題化合物を得た。

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 1.06 (t, 3H)、4.11 (q, 2H)、6.34 (s, 1H)、7.6 (t, 1H)、8.19 (d, 1H)、8.5 (d, 1H)、10.6 (s, 1H)。

【0167】

ステップ B: エチル 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - (2, 2, 2 - トリフルオロエトキシ) - 1H - ピラゾール - 5 - カルボキシレートの調製

5 で乾燥アセトニトリル (15 mL) 中で攪拌したエチル 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 2, 3 - ジヒドロ - 3 - オキソ - 1H - ピラゾール - 5 - カルボキシレート (すなわち、ステップ A の生成物) (0.8 g、3 mmol) の懸濁液に炭酸カリウム (0.85 g、6.15 mmol) を加えた。この懸濁液を 20 で 15 分間攪拌した。次に、攪拌された懸濁液を 5 まで冷却し、2, 2, 2 - トリフルオロエチルトリフルオロメタンスルホネート (0.8 g、3.45 mmol) を滴下して加えた。反応混合物を室温まで温めた後、還流加熱し、この時点で薄層クロマトグラフィにより反応を終了させるべきであることが分かった。水 (25 mL) を反応混合物に加えた後、これをエチルエーテルで抽出した。エーテル抽出物を硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濃縮して表題生成

10

20

30

40

50

物の化合物 (1 . 0 5 g) を淡黄色の油分として得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ 1 . 2 1 (t , 3 H)、4 . 2 0 (q , 2 H)、4 . 6 3 (q , 2 H)、6 . 5 3 (s , 1 H)、7 . 4 (t , 1 H)、7 . 9 (d , 1 H)、8 . 5 (d , 1 H)。

【 0 1 6 8 】

ステップ C : 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエトキシ) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸の調製

エチル 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエトキシ) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボキシレート (すなわち、ステップ B の生成物) (0 . 9 2 g、2 . 8 m m o l) をメタノール (1 5 m L) に入れた攪拌溶液に水 (5 m L) を加えたところ、反応混合物が曇った。水酸化ナトリウム (5 0 %、1 . 5 g、1 9 . 2 m m o l) の水溶液を滴下して加え、反応混合物を室温にて 3 0 分間攪拌したが、この間に反応混合物は再び透明になった。水 (2 0 m L) を加え、反応混合物をエチルエーテルで抽出し、これを廃棄した。濃塩酸を用いて水性相を pH 2 になるまで酸性化した後、酢酸エチル (5 0 m L) で抽出した。酢酸エチル抽出物を水 (2 0 m L) とブライン (2 0 m L) とで洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、表題化合物を得るために濃縮し、白色固体 (0 . 8 g) として単離した。

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 4 . 9 (q , 2 H)、6 . 7 5 (s , 1 H)、7 . 6 (t , 1 H)、8 . 2 (d , 1 H)、8 . 5 5 (d , 1 H)、1 3 . 7 (b s , 1 H)。

【 0 1 6 9 】

ステップ D : 6 - クロロ - 8 - メチル - 2 H - 3 , 1 - ベンゾキサジン - 2 , 4 (1 H) - ジオンの調製

室温にて乾燥ジオキサン (7 5 0 m L) 中で攪拌した 2 - アミノ - 3 - メチル - 5 - クロロ安息香酸 (すなわち、実施例 6 ・ステップ A の生成物) (9 7 g、5 2 0 m m o l) の懸濁液にクロロギ酸トリクロロメチル (6 3 g、3 2 0 m m o l) を滴下して加えた。反応混合物を 4 2 までゆっくりと発熱的に温めたところ、濃い懸濁液が再度形成される前に固形分がほぼ完全に溶解された。懸濁液を周囲温度で 2 . 5 時間攪拌した後、表題化合物を濾過により単離し、エチルエーテルで洗浄し、表題生成物の化合物を得るために乾燥させ、白色固体 (9 8 g) として得た。

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 2 . 3 (s , 3 H)、7 . 7 0 (s , 1 H)、7 . 7 5 (s , 1 H)、1 1 . 2 (s , 1 H)。

【 0 1 7 0 】

ステップ E : 6 - クロロ - 2 - [1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエトキシ) - 1 H - ピラゾール - 5 - イル] - 8 - メチル - 4 H - 3 , 1 - ベンゾキサジン - 4 - オンの調製

ジクロロメタン (1 0 0 m L) 中で攪拌した 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエトキシ) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸 (すなわち、ステップ C の生成物) (7 . 9 g、2 4 m m o l) の懸濁液に N , N - ジメチルホルムアミド (4 滴) を加えた。塩化オキサリル (4 . 4 5 g、3 5 m m o l) を 4 5 分間の時間をかけて滴下して加えた。得られた溶液を室温にて 4 時間攪拌した後、真空下で濃縮した。単離された酸クロリドを乾燥アセトニトリル (1 0 m L) に溶解させ、乾燥アセトニトリル (1 4 m L) 中で攪拌した 6 - クロロ - 8 - メチル - 2 H - 3 , 1 - ベンゾキサジン - 2 , 4 (1 H) - ジオン (すなわち、ステップ D の生成物) (4 . 9 g、2 3 m m o l) 懸濁液に加えた。ピリジン (1 0 m L) を加え、溶液を 6 時間還流加熱した。氷浴を用いて冷却した後、白色固体の沈殿物 (9 . 1 5 g) を回収した。回収された沈殿物の ^1H NMR スペクトルから、ピークが表題化合物と残留 6 - クロロ - 8 - メチル - 2 H - 3 , 1 - ベンゾキサジン - 2 , 4 (1 H) - ジオン開始材料とに一致することが分かった。少量の回収された沈殿物をアセトニトリルから再結晶化させ、1 7 8 ~ 1 8 0 で溶融する純粋な表題生成物を得た。

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 1 . 7 2 (s , 3 H)、4 . 9 6 (q , 2 H)、7 .

0.4 (s, 1H)、7.7 (t, 1H)、7.75 (s, 1H)、7.9 (s, 1H)、8.3 (d, 1H)、8.6 (d, 1H)。

【0171】

ステップF: N-[4-クロロ-2-メチル-6-[(メチルアミノ)カルボニル]フェニル]-1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-3-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミドの調製

6-クロロ-2-[1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-3-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-1H-ピラゾール-5-イル]-8-メチル-4H-3,1-ベンゾキサジン-4-オン(すなわち、ステップEの沈殿生成物)(3.53g、7.5mmol)をテトラヒドロフラン(15mL)に入れた懸濁液に、メチルアミン(THF中2.0M溶液、11mL、22mmol)を滴下して加え、得られた溶液を室温にて45分間攪拌した。続いて、薄層クロマトグラフィから反応を終了させるべきであることが分かった。エチルエーテル(100mL)を加え、沈殿物が形成されている間は反応混合物を2時間攪拌した。この沈殿物を濾過により回収した後、アセトニトリルから再結晶化させ、白色固体(0.82g)を得た。白色固体の2回目のクロップ(0.35g)をアセトニトリル母液から沈殿させ、濾過により回収した。最初のエーテル/テトラヒドロフラン母液を乾燥するまで濃縮し、残留固形分をアセトニトリルから再結晶化させ、白色固体の3回目のクロップ(0.95g)を得た。これらの3種類のクロップを組み合わせ、本発明の化合物である表題化合物を合計で2.12g(乾燥後)とし、195~197 で溶融する白色固体として単離した。

¹H NMR(CDCl₃) δ 2.18 (s, 3H)、2.92 (d, 3H)、4.66 (q, 2H)、6.15 (q, 1H)、6.6 (s, 1H)、7.2 (s, 1H)、7.25 (s, 1H)、7.35 (t, 1H)、7.8 (d, 1H)、8.45 (d, 1H)、10.0 (s, 1H)。

【0172】

以下の実施例17は、たとえば、実施例4で説明したステップで1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-N-[2-メチル-6-[[(1-メチルエチル)アミノ]カルボニル]フェニル]-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボキサミドを調製するのに使用できる、1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボン酸の別の調製法に関して説明するものである。

【0173】

実施例17

1-(3-クロロ-2-ピリジニル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-5-カルボン酸の調製

ステップA: 3-クロロ-2(1H)-ピリジノン(2,2,2-トリフルオロ-1-メチルエチリデン)ヒドラゾンの調製

20~25 で3-クロロ-2(1H)-ピリジノンヒドラゾン(あるいは(3-クロロ-ピリジン-2-イル)-ヒドラジンと呼ばれることもある)(10g、69.7mmol)に1,1,1-トリフルオロアセトン(7.80g、69.6mmol)を加えた。添加の終了後、混合物を約10分間攪拌した。溶媒を減圧下にて除去し、混合物を酢酸エチル(100mL)と飽和炭酸ナトリウム水溶液(100mL)とに配分した。有機層を乾燥させ、蒸発させた。シリカゲルでのクロマトグラフィ(酢酸エチルで溶出)によって、(酢酸エチル/ヘキサンからの結晶化後)m.p. 64~64.5 のオフホワイトの固体としての生成物(11g、収率66%)が得られた。

IR(nujol) ν 1629、1590、1518、1403、1365、1309、1240、1196、1158、1100、1032、992、800 cm⁻¹。

¹H NMR(CDCl₃) δ 2.12 (s, 3H)、6.91~6.86 (m, 1H)、7.64~7.61 (m, 1H)、8.33~8.32 (m, 2H)。

MS m/z 237 (M⁺)。

【0174】

10

20

30

40

50

ステップB: エチル水素エタンジオエート (ethanedioate) (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - メチルエチリデン) ヒドラジド (あるいはエチル水素エタンジオエート (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - メチルエチリデン) ヒドラジンと呼ばれることもある) の調製

0 にてジクロロメタン (68 mL) 中で 3 - クロロ - 2 (1H) - ピリジノン (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - メチルエチリデン) ヒドラゾン (すなわち、ステップAの生成物) (32.63 g, 0.137 mol) にトリエチルアミン (20.81 g, 0.206 mol) を加えた。エチルクロロオキソアセテート (chlorooxoacetate) (18.75 g, 0.137 mol) のジクロロメタン (69 mL) 溶液を上記の混合物に 0 で滴下して加えた。この混合物を約 2 時間かけて 25 °C まで自然に温めた。混合物を 0 °C まで冷却し、エチルクロロオキソアセテート (3.75 g, 27.47 mmol) をジクロロメタン (14 mL) に入れたものを別途滴下して加えた。さらに約 1 時間後、混合物をジクロロメタン (約 450 mL) で希釈し、混合物を水で洗浄 (2 × 150 mL) した。有機層を乾燥させ、蒸発させた。シリカゲルでのクロマトグラフィ (1 : 1 酢酸エチル - ヘキサンで溶出) によって、(酢酸エチル / ヘキサンからの結晶化後) m.p. 73.0 ~ 73.5 °C の固体としての生成物 (42.06 g, 収率 90%) が得られた。

IR (nujol) ν 1751, 1720, 1664, 1572, 1417, 1361, 1330, 1202, 1214, 1184, 1137, 1110, 1004, 1043, 1013, 942, 807, 836 cm^{-1} 。

^1H NMR (DMSO- d_6 , 115 °C) δ 1.19 (t, 3H), 1.72 (br s, 3H), 4.25 (q, 2H), 7.65 (dd, $J = 8.3, 4.7$ Hz, 1H), 8.20 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 8.55 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H)。

MS m/z 337 (M^+)。

【0175】

ステップC: エチル 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 4, 5 - ジヒドロ - 5 - ヒドロキシ - 3 - (トリフルオロメチル) - 1H - ピラゾール - 5 - カルボキシレートの調製

エチル水素エタンジオエート (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - メチルエチリデン) ヒドラジド (すなわち、ステップBの生成物) (5 g, 14.8 mmol) のジメチルスルホキシド (25 mL) 溶液をフッ化テトラブチルアンモニウム水和物 (10 g) のジメチルスルホキシド (25 mL) 溶液に 8 時間かけて加えた。添加が終了したら、この混合物を酢酸 (3.25 g) の水 (25 mL) 溶液に加えた。25 °C で一晩攪拌した後、混合物をトルエンで抽出 (4 × 25 mL) し、混合トルエン抽出物を水 (50 mL) で洗浄し、乾燥させ、蒸発させて固形分を得た。シリカゲルでのクロマトグラフィ (1 : 2 酢酸エチル - ヘキサンで溶出) によって、m.p. 78 ~ 78.5 °C (酢酸エチル / ヘキサンからの再結晶化後) の固体としての生成物 (2.91 g, 収率 50%, 3 - クロロ - 2 (1H) - ピリジノン (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - メチルエチリデン) ヒドラゾン約 5% を含有) が得られた。

IR (nujol) ν 3403, 1726, 1618, 1582, 1407, 1320, 1293, 1260, 1217, 1187, 1150, 1122, 1100, 1067, 1013, 873, 829 cm^{-1} 。

^1H NMR (CDCl₃) δ 1.19 (s, 3H), 3.20 (ABZ パターンの 1/2, $J = 18$ Hz, 1H), 3.42 (ABZ パターンの 1/2, $J = 18$ Hz, 1H), 4.24 (q, 2H), 6.94 (dd, $J = 7.9, 4.9$ Hz, 1H), 7.74 (dd, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1H), 8.03 (dd, $J = 4.7, 1.5$ Hz, 1H)。

MS m/z 319 (M^+)。

【0176】

10

20

30

40

50

ステップD: エチル 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - (トリフルオロメチル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボキシレートの調製

エチル 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 4 , 5 - ジヒドロ - 5 - ヒドロキシ - 3 - (トリフルオロメチル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボキシレート (すなわち、ステップCの生成物) (1 g、2 . 9 6 m m o l) の酢酸 (1 0 m L) 溶液に硫酸 (濃縮、2 滴) を加え、混合物を約 1 時間で 6 5 °C まで温めた。この混合物を自然に 2 5 °C まで冷却し、酢酸の大半を減圧下にて除去した。混合物を飽和炭酸ナトリウム水溶液 (1 0 0 m L) と酢酸エチル (1 0 0 m L) とに配分した。水性層を酢酸エチル (1 0 0 m L) でさらに抽出した。この混合有機抽出物を乾燥させ、蒸発させて生成物を油分 (0 . 6 6 g、収率 7 7 %) として得た。

10

IR (n e a t) ν 3 1 4 7、2 9 8 6、1 7 3 4、1 5 7 7、1 5 4 7、1 4 6 6、1 4 2 0、1 3 6 7、1 2 7 7、1 2 3 6、1 1 3 5、1 0 8 2、1 0 3 1、9 7 3、8 4 2、8 0 2 cm^{-1} 。

^1H NMR (CDCl_3) δ 1 . 2 3 (t , 3 H)、4 . 2 5 (q , 2 H)、7 . 2 1 (s , 1 H)、7 . 4 8 (dd , $J = 8 . 1$ 、4 . 7 Hz、1 H)、7 . 9 4 (dd , $J = 6 . 6$ 、2 Hz、1 H)、8 . 5 3 (dd , $J = 4 . 7$ 、1 . 5 Hz、1 H)。

MS m/z 3 1 9 (M^+)。

【 0 1 7 7 】

ステップE: 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - (トリフルオロメチル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸の調製

20

水酸化カリウム (0 . 5 g、8 5 %、2 . 2 8 m m o l) の水 (1 m L) 溶液をエチル 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 3 - (トリフルオロメチル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボキシレート (すなわち、ステップDの生成物) (0 . 6 6 g、2 . 0 7 m m o l) のエタノール (3 m L) 溶液に加えた。約 3 0 分後、溶媒を減圧下にて除去し、混合物を水 (4 0 m L) に溶解させた。この溶液を酢酸エチル (2 0 m L) で洗浄した。水性層を濃塩酸で酸性化し、酢酸エチルで抽出 ($3 \times 2 0 \text{ m L}$) した。この混合抽出物を乾燥させ、蒸発させて生成物を m . p . 1 7 8 ~ 1 7 9 °C (ヘキサン - 酢酸エチルからの結晶化後) の固形分 (0 . 5 3 g、収率 9 3 %) として得た。

IR (n u j o l) ν 1 7 1 1、1 5 8 6、1 5 6 5、1 5 5 0、1 4 4 0、1 4 2 5、1 2 9 2、1 2 4 7、1 2 1 9、1 1 7 0、1 1 3 5、1 0 8 7、1 0 5 9、1 0 3 1、9 7 2、8 4 3、8 1 6 cm^{-1} 。

30

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 7 . 6 1 (s , 1 H)、7 . 7 7 (m , 1 H)、8 . 3 0 (d , 1 H)、8 . 6 0 (s , 1 H)。

【 0 1 7 8 】

実施例 1 8 および 1 9 はそれぞれ、実施例 1 0 ・ステップEと実施例 8 ・ステップEで説明した反応条件に代わる例を説明するものである。

【 0 1 7 9 】

実施例 1 8

2 - [3 - プロモ - 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 1 H - ピラゾール - 5 - イル] - 6 - クロロ - 8 - メチル - 4 H - 3 , 1 - ベンゾキサジン - 4 - オンの調製

40

塩化メタンスルホニル (1 . 0 m L、1 . 5 g、1 3 m m o l) をアセトニトリル (1 0 m L) に溶解させ、この混合物を - 5 °C まで冷却した。3 - プロモ - 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸 (すなわち、実施例 1 0 ・ステップDのピラゾールカルボン酸生成物) (3 . 0 2 g、1 0 m m o l) とピリジン (1 . 4 m L、1 . 4 g、1 7 m m o l) とをアセトニトリル (1 0 m L) に入れた溶液を - 5 °C から 0 °C で 5 分間かけて滴下して加えた。この添加の間にスラリーが形成された。この混合物をこの温度で 5 分間攪拌した後、2 - アミノ - 3 - メチル - 5 - クロロ安息香酸 (すなわち、実施例 6 ・ステップAの生成物) (1 . 8 6 g、1 0 m m o l) とピリジン (2 . 8 m L、2 . 7 g、3 5 m m o l) とをアセトニトリル (1 0 m L) に入れた混合物を加え、さらに別のアセトニトリル (5 m L) で洗浄した。この混合物を - 5 °C から 0 °C で 1

50

5 分間攪拌した後、塩化メタンスルホニル (1 . 0 m L 、 1 . 5 m L 、 1 3 m m o l) のアセトニトリル (5 m L) 溶液を - 5 から 0 の温度で 5 分間かけて滴下して加えた。反応混合物をこの温度でさらに 1 5 分間攪拌した後、自然にゆっくりと室温まで温め、4 時間攪拌した。水 (2 0 m L) を滴下して加え、混合物を 1 5 分間攪拌した。続いて、この混合物を濾過し、固形分を 2 : 1 アセトニトリル - 水で洗浄 (3 × 3 m L) し、さらにアセトニトリルで洗浄 (2 × 3 m L) して、窒素下で乾燥させて、表題生成物を 2 0 3 ~ 2 0 5 で溶融する明るい黄色の粉末 4 . 0 7 g (粗収率 9 0 . 2 %) として得た。ゾルボックス (Z o r b a x) (登録商標) R X - C 8 クロマトグラフィカラム (4 . 6 m m × 2 5 c m 、溶離液 2 5 ~ 9 5 % アセトニトリル / p H 3 、水) を使用して生成物の H P L C 処理を行ったところ、主なピークが表題化合物に対応し、全クロマトグラムピークエ

10

リアの 9 5 . 7 % を占めていることが明らかになった。
¹ H N M R (D M S O - d ₆) δ 1 . 7 2 (s , 3 H) 7 . 5 2 (s , 1 H) 、 7 . 7 2 ~ 7 . 7 8 (m , 2 H) 、 7 . 8 8 (m , 1 H) 、 8 . 3 7 (d d , 1 H) 、 8 . 6 2 (d d , 1 H) 。

【 0 1 8 0 】

実施例 1 9

6 - クロロ - 2 - [3 - クロロ - 1 - (3 - クロロ - 2 - ピリジニル) - 1 H - ピラゾール - 5 - イル] - 8 - メチル - 4 H - 3 , 1 - ベンゾキサジン - 4 - オンの調製

塩化メタンスルホニル (1 . 0 m L 、 1 . 5 g 、 1 3 m m o l) をアセトニトリル (1 0 m L) に溶解し、混合物を - 5 まで冷却した。3 - クロロ - 1 - (3 - クロロ - 2 -

20

ピリジニル) - 1 H - ピラゾール - 5 - カルボン酸 (すなわち、実施例 8 ・ステップ D のカルボン酸生成物) (2 . 5 8 g 、 1 0 m m o l) とピリジン (1 . 4 m L 、 1 . 4 g 、 1 7 m m o l) とをアセトニトリル (1 0 m L) に入れた溶液を 5 分間かけて - 5 から 0

で滴下して加えた。この添加の間にスラリーが形成された。この混合物をこの温度で 5 分間攪拌した後、2 - アミノ - 3 - メチル - 5 - クロロ安息香酸 (すなわち、実施例 6 ・ステップ A の生成物) (1 . 8 6 g 、 1 0 m m o l) を一度に加えた。続いて、ピリジン (2 . 8 m L 、 2 . 7 g 、 3 5 m m o l) のアセトニトリル (1 0 m L) 溶液を - 5 から 0 にて 5 分以内で滴下して加えた。この混合物を - 5 から 0 で 1 5 分間攪拌した後、塩化メタンスルホニル (1 . 0 m L 、 1 . 5 m L 、 1 3 m m o l) のアセトニトリル (5 m L) 溶液を - 5 から 0 にて 5 分以内で滴下して加えた。反応混合物をこの温度で 1 5

30

分間攪拌した後、ゆっくりと自然に室温まで温め、4 時間攪拌した。水 (1 5 m L) を滴下して加え、混合物を 1 5 分間攪拌した。次に、混合物を濾過して固形分を 2 : 1 アセトニトリル - 水で洗浄 (3 × 3 m L) し、さらにアセトニトリルで洗浄 (2 × 3 m L) して、窒素下で乾燥させて、表題生成物を 1 9 9 ~ 2 0 1 で溶融する淡黄色の粉末 3 . 8 3 g (粗収率 9 4 . 0 %) として得た。ゾルボックス (Z o r b a x) (登録商標) R X - C 8 クロマトグラフィカラム (4 . 6 m m × 2 5 c m 、溶離液 2 5 ~ 9 5 % アセトニトリル / p H 3 、水) を使用して生成物の H P L C 処理を行ったところ、主なピークが表題化合物に対応し、全クロマトグラムピークエリアの 9 7 . 8 % を占めていることが明らかになった。

40

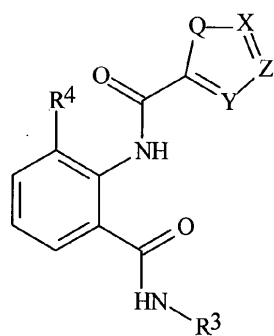
【 0 1 8 1 】

本願明細書に記載の手順と従来技術において周知の方法とを併用し、以下の表 1 ~ 6 に示す化合物を調製することができる。これらの表では次のような略号を使用する。t は第三級を意味し、s は第 2 級を意味し、n はノルマルを意味し、i はイソを意味し、Me はメチルを意味し、Et はエチルを意味し、Pr はプロピルを意味し、i - Pr はイソプロピルを意味し、Bu はブチルを意味する。

【 0 1 8 2 】

【表 1】

表 1

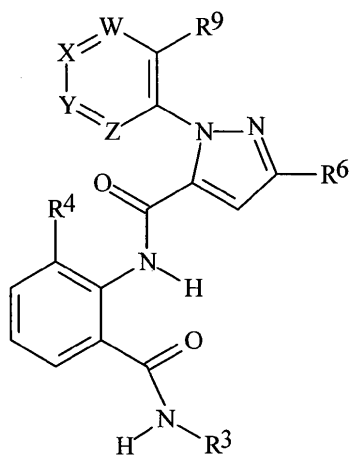


<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>Q</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>Q</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>
<i>i</i> -Pr	Me	NMe	N	CH	CCF ₃	<i>i</i> -Pr	Me	NMe	N	CH	CC ₂ F ₅
<i>i</i> -Pr	Cl	NMe	N	CH	CCF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	NMe	N	CH	CC ₂ F ₅
<i>i</i> -Pr	Br	NMe	N	CH	CCF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	NMe	N	CH	CC ₂ F ₅
<i>i</i> -Pr	I	NMe	N	CH	CCF ₃	<i>i</i> -Pr	I	NMe	N	CH	CC ₂ F ₅
<i>i</i> -Pr	F	NMe	N	CH	CCF ₃	<i>i</i> -Pr	F	NMe	N	CH	CC ₂ F ₅
<i>i</i> -Pr	H	NMe	N	CH	CCF ₃	<i>i</i> -Pr	H	NMe	N	CH	CC ₂ F ₅
<i>i</i> -Pr	Et	NMe	N	CH	CCF ₃	<i>i</i> -Pr	Et	NMe	N	CH	CC ₂ F ₅
<i>i</i> -Pr	Me	NEt	N	CH	CCF ₃	<i>t</i> -Bu	Me	NMe	N	CH	CCF ₃
<i>i</i> -Pr	Cl	NEt	N	CH	CCF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	NMe	N	CH	CCF ₃
<i>i</i> -Pr	Br	NEt	N	CH	CCF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	NMe	N	CH	CCF ₃
<i>i</i> -Pr	I	NEt	N	CH	CCF ₃	<i>t</i> -Bu	I	NMe	N	CH	CCF ₃
<i>i</i> -Pr	F	NEt	N	CH	CCF ₃	<i>t</i> -Bu	F	NMe	N	CH	CCF ₃
<i>i</i> -Pr	H	NEt	N	CH	CCF ₃	<i>t</i> -Bu	H	NMe	N	CH	CCF ₃
<i>i</i> -Pr	Et	NEt	N	CH	CCF ₃	<i>t</i> -Bu	Et	NMe	N	CH	CCF ₃

【 0 1 8 3 】

【表 2】

表 2



<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁶</u>	<u>R⁹</u>
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	Me

10

20

30

40

50

【 0 1 8 4 】

【表 3】

<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁶</u>	<u>R⁹</u>	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	CF ₃	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	CF ₃	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	CF ₃	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	CF ₃	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	Cl	Me	10
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	Cl	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	Br	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	Br	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Me	20
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	Br	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	Br	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	CN	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	CN	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	CN	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	CN	Me	30
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	CN	Me	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	Cl	F	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	Cl	F	40
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	F	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	F	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	F	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	F	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	Br	F	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	Br	F	

【 0 1 8 5 】

50

【表 4】

<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁶</u>	<u>R⁹</u>	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	F	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	F	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	Br	F	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	Br	F	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	CN	F	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	CN	F	10
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	F	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	CN	F	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	CN	F	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	CN	F	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	CF ₃	Cl	20
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	Cl	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	Cl	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	Br	Cl	30
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	Br	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	Br	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	Br	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	CN	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	CN	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	Cl	40
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	CN	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	CN	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	CN	Cl	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	CF ₃	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	Br	

【表 5】

<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁶</u>	<u>R⁹</u>	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	CF ₃	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	CF ₃	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	CF ₃	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	Cl	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	Cl	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	Br	10
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	Br	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	Br	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	Br	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	Br	Br	20
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	CN	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	CN	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	CN	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	CN	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	CN	Br	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	CF ₃	CN	30
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	CF ₃	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	CF ₃	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	CF ₃	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	Cl	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	Cl	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	CN	40
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	Br	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	Br	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	CN	

【表 6】

<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁶</u>	<u>R⁹</u>	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	Br	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	Br	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	CN	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Me	CN	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Cl	CN	CN	10
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Br	CN	CN	
CH	CH	CH	CH	<i>t</i> -Bu	Br	CN	CN	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	Me	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	CF ₃	Me	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	Me	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	CF ₃	Me	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	CF ₃	Me	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	CF ₃	Me	20
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Cl	Me	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	Cl	Me	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	Me	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	Me	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	Me	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	Me	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	Me	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	Br	Me	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Me	30
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Me	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	Br	Me	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	Br	Me	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CN	Me	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	CN	Me	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	Me	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	CN	Me	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	CN	Me	40
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	CN	Me	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	F	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	CF ₃	F	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	F	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	CF ₃	F	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	CF ₃	F	

【表 7】

<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁶</u>	<u>R⁹</u>	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	CF ₃	F	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Cl	F	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	Cl	F	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	F	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	F	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	F	10
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	F	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	F	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	Br	F	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	F	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	F	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	Br	F	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	Br	F	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CN	F	20
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	CN	F	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	F	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	CN	F	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	CN	F	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	CN	F	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	Cl	30
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Cl	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	Cl	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	Cl	40
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	Br	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	Br	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	Br	Cl	

【表 8】

<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁶</u>	<u>R⁹</u>	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CN	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	CN	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	CN	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	CN	Cl	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	CN	Cl	10
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	Br	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	CF ₃	Br	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	Br	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	CF ₃	Br	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	CF ₃	Br	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	CF ₃	Br	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Cl	Br	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	Cl	Br	20
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	Br	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	Br	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	Br	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	Br	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	Br	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	Br	Br	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Br	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Br	30
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	Br	Br	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	Br	Br	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CN	Br	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	CN	Br	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	Br	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	CN	Br	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	CN	Br	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	CN	Br	40
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	CN	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	CF ₃	CN	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	CN	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	CF ₃	CN	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	CF ₃	CN	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	CF ₃	CN	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Cl	CN	

【表 9】

<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁶</u>	<u>R⁹</u>	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	Cl	CN	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	CN	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	CN	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	CN	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	CN	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	CN	10
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	Br	CN	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	CN	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	CN	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	Br	CN	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	Br	CN	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CN	CN	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	CN	CN	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	CN	20
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	CN	CN	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Br	CN	CN	
CH	CH	CH	N	<i>t</i> -Bu	Br	CN	CN	
CH	CH	CH	CH	Me	Me	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	Et	Me	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Me	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	Me	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	プロパルギル	Me	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	Me	Me	CF ₃	Cl	30
CH	CH	CH	CH	Et	Me	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	CH	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Me	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	CH	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	Me	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	CH	プロパルギル	Me	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	CH	Me	Me	Br	F	
CH	CH	CH	CH	Et	Me	Br	F	
CH	CH	CH	CH	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Me	Br	F	
CH	CH	CH	CH	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	Me	Br	F	40
CH	CH	CH	CH	プロパルギル	Me	Br	F	
CH	CH	CH	CH	Me	Me	Br	Cl	
CH	CH	CH	CH	Et	Me	Br	Cl	
CH	CH	CH	CH	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Me	Br	Cl	
CH	CH	CH	CH	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	Me	Br	Cl	
CH	CH	CH	CH	プロパルギル	Me	Br	Cl	

【表 10】

<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁶</u>	<u>R⁹</u>	
CH	CH	CH	CH	Me	Cl	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	Et	Cl	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Cl	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	Cl	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	プロパルギル	Cl	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	Me	Cl	CF ₃	Cl	10
CH	CH	CH	CH	Et	Cl	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	CH	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Cl	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	CH	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	Cl	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	CH	プロパルギル	Cl	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	CH	Me	Cl	Br	F	
CH	CH	CH	CH	Et	Cl	Br	F	
CH	CH	CH	CH	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Cl	Br	F	
CH	CH	CH	CH	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	Cl	Br	F	20
CH	CH	CH	CH	プロパルギル	Cl	Br	F	
CH	CH	CH	CH	Me	Cl	Br	Cl	
CH	CH	CH	CH	Et	Cl	Br	Cl	
CH	CH	CH	CH	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Cl	Br	Cl	
CH	CH	CH	CH	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	Cl	Br	Cl	
CH	CH	CH	CH	プロパルギル	Cl	Br	Cl	
CH	CH	CH	N	Me	Me	CF ₃	F	
CH	CH	CH	N	Et	Me	CF ₃	F	
CH	CH	CH	N	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Me	CF ₃	F	30
CH	CH	CH	N	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	Me	CF ₃	F	
CH	CH	CH	N	プロパルギル	Me	CF ₃	F	
CH	CH	CH	N	Me	Me	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	N	Et	Me	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	N	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Me	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	N	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	Me	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	N	プロパルギル	Me	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	N	Me	Me	Br	F	40
CH	CH	CH	N	Et	Me	Br	F	
CH	CH	CH	N	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Me	Br	F	
CH	CH	CH	N	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	Me	Br	F	
CH	CH	CH	N	プロパルギル	Me	Br	F	
CH	CH	CH	N	Me	Me	Br	Cl	
CH	CH	CH	N	Et	Me	Br	Cl	

【表 1 1】

<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁶</u>	<u>R⁹</u>	
CH	CH	CH	N	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Me	Br	Cl	
CH	CH	CH	N	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	Me	Br	Cl	
CH	CH	CH	N	プロパルギル	Me	Br	Cl	
CH	CH	CH	N	Me	Cl	CF ₃	F	
CH	CH	CH	N	Et	Cl	CF ₃	F	
CH	CH	CH	N	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Cl	CF ₃	F	10
CH	CH	CH	N	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	Cl	CF ₃	F	
CH	CH	CH	N	プロパルギル	Cl	CF ₃	F	
CH	CH	CH	N	Me	Cl	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	N	Et	Cl	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	N	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Cl	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	N	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	Cl	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	N	プロパルギル	Cl	CF ₃	Cl	
CH	CH	CH	N	Me	Cl	Br	F	20
CH	CH	CH	N	Et	Cl	Br	F	
CH	CH	CH	N	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Cl	Br	F	
CH	CH	CH	N	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	Cl	Br	F	
CH	CH	CH	N	プロパルギル	Cl	Br	F	
CH	CH	CH	N	Me	Cl	Br	Cl	
CH	CH	CH	N	Et	Cl	Br	Cl	
CH	CH	CH	N	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Cl	Br	Cl	
CH	CH	CH	N	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	Cl	Br	Cl	
CH	CH	CH	N	プロパルギル	Cl	Br	Cl	30
C-Cl	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	Cl	
C-F	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	C≡CH	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	I	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	SO ₂ Me	
C-Cl	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	Cl	
C-F	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	F	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	C≡CH	40
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	I	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	SO ₂ Me	
C-Cl	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	Br	Cl	
C-F	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	Br	F	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	Br	C≡CH	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	Br	I	

【表 1 2】

<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁶</u>	<u>R⁹</u>	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Me	Br	SO ₂ Me	
C-Cl	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Cl	
C-F	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	F	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	C≡CH	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	I	
CH	CH	CH	CH	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	SO ₂ Me	10
C-Cl	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	Cl	
C-F	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	F	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	C≡CH	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	I	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	SO ₂ Me	
C-Cl	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	Cl	
C-F	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	F	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	C≡CH	20
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	I	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	SO ₂ Me	
C-Cl	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	Cl	
C-F	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	F	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	C≡CH	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	I	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	SO ₂ Me	
C-Cl	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Cl	
C-F	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	F	30
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	C≡CH	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	I	
CH	CH	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	SO ₂ Me	
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	H	
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	Me	
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	Cl	
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	H	
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	Me	40
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	Cl	
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CN	H	
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CN	Me	
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	CN	Cl	
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	H	
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	Me	

【表 1 3】

<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁶</u>	<u>R⁹</u>	
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	Cl	
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	H	
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	Me	
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	Cl	
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	H	
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Me	10
CH	N	CH	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Cl	
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	CF ₃	H	
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	CF ₃	Me	
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	CF ₃	Cl	
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	CF ₃	H	
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	CF ₃	Me	
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	CF ₃	Cl	
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	CN	H	
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	CN	Me	20
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	CN	Cl	
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	CN	H	
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	CN	Me	
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	CN	Cl	
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	Br	H	
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	Br	Me	
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Me	Br	Cl	
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	H	30
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Me	
CH	N	CH	N	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Cl	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	H	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	Me	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	Cl	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	H	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	Me	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	Cl	40
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	CN	H	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	CN	Me	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	CN	Cl	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	H	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	Me	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	Cl	

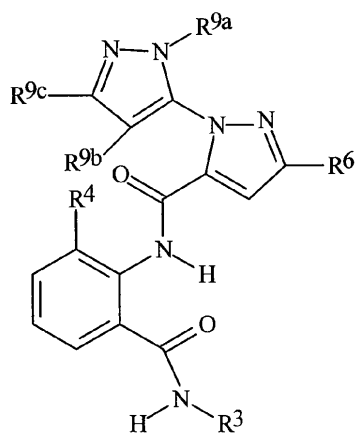
【表 1 4】

<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁶</u>	<u>R⁹</u>	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	H	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	Me	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	Cl	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	H	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Me	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Cl	10
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	H	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	Me	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	CF ₃	Cl	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	H	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	Me	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CF ₃	Cl	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	CN	H	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	CN	Me	20
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	CN	Cl	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	H	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	Me	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	CN	Cl	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	H	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	Me	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Me	Br	Cl	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	H	30
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Me	
CH	CH	N	N	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Cl	

【 0 1 9 6 】

【表 1 5】

表 3



10

<u>R⁴</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R^{9a}</u>	<u>R^{9b}</u>	<u>R^{9c}</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R^{9a}</u>	<u>R^{9b}</u>	<u>R^{9c}</u>
Me	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Me	H	H	Me	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Me	H	H
Me	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Me	H	Me	Me	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Me	H	Me
Me	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Me	Cl	H	Me	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Me	Cl	H
Me	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Me	Cl	Me	Me	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Me	Cl	Me
Me	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Me	Me	Me	Me	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Me	Me	Me
Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Me	H	H	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Me	H	H
Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Me	H	Me	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Me	H	Me
Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Me	Cl	H	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Me	Cl	H
Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Me	Cl	Me	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Me	Cl	Me
Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Me	Me	Me	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Me	Me	Me

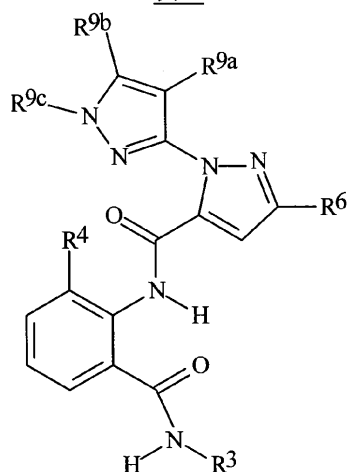
20

【 0 1 9 7 】

30

【表 16】

表 4

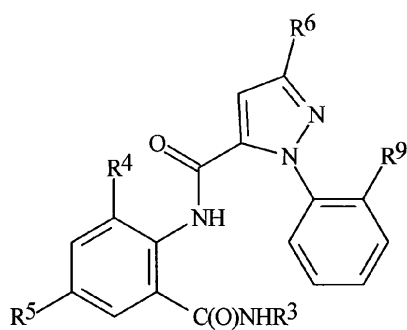


<u>R⁴</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R^{9a}</u>	<u>R^{9b}</u>	<u>R^{9c}</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R^{9a}</u>	<u>R^{9b}</u>	<u>R^{9c}</u>
Me	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Me	H	Me	Me	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Me	H	Me
Me	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Me	Me	Me	Me	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Me	Me	Me
Me	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	H	Me	Me	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	H	Me
Me	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Me	Me	Me	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Me	Me
Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Me	H	Me	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Me	H	Me
Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Me	Me	Me	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Me	Me	Me
Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	H	Me	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	H	Me
Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Me	Me	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Me	Me

【0198】

【表 17】

表 5



<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>
CH ₃	F	CF ₃	Me	Cl	Cl	Br	Cl	Me	Br
CH ₃	F	CF ₃	Et	Cl	Cl	Br	Cl	Et	Br
CH ₃	F	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	Br
CH ₃	F	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	Br
CH ₃	F	CF ₃	Me	Br	Cl	Br	Br	Me	Cl

【0199】

10

20

30

40

50

【表 18】

<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	
CH ₃	F	CF ₃	Et	Br	Cl	Br	Br	Et	Cl	
CH ₃	F	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	Br	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	F	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	Br	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	F	Cl	Me	Cl	Cl	Br	Br	Me	Br	
CH ₃	F	Cl	Et	Cl	Cl	Br	Br	Et	Br	
CH ₃	F	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	Br	Br	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	F	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	Br	Br	<i>t</i> -Bu	Br	10
CH ₃	F	Cl	Me	Br	Cl	I	CF ₃	Me	Cl	
CH ₃	F	Cl	Et	Br	Cl	I	CF ₃	Et	Cl	
CH ₃	F	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	F	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	I	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	F	Br	Me	Cl	Cl	I	CF ₃	Me	Br	
CH ₃	F	Br	Et	Cl	Cl	I	CF ₃	Et	Br	
CH ₃	F	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	F	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	I	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	20
CH ₃	F	Br	Me	Br	Cl	I	Cl	Me	Cl	
CH ₃	F	Br	Et	Br	Cl	I	Cl	Et	Cl	
CH ₃	F	Br	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	I	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	F	Br	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	I	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	Cl	CF ₃	Me	Cl	Cl	I	Cl	Me	Br	
CH ₃	Cl	CF ₃	Et	Cl	Cl	I	Cl	Et	Br	
CH ₃	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	I	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	I	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	Cl	CF ₃	Me	Br	Cl	I	Br	Me	Cl	30
CH ₃	Cl	CF ₃	Et	Br	Cl	I	Br	Et	Cl	
CH ₃	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	I	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	I	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	Cl	Cl	Me	Cl	Cl	I	Br	Me	Br	
CH ₃	Cl	Cl	Et	Cl	Cl	I	Br	Et	Br	
CH ₃	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	I	Br	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	I	Br	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	Cl	Cl	Me	Br	Cl	CF ₃	CF ₃	Me	Cl	40
CH ₃	Cl	Cl	Et	Br	Cl	CF ₃	CF ₃	Et	Cl	
CH ₃	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	CF ₃	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	CF ₃	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	Cl	Br	Me	Cl	Cl	CF ₃	CF ₃	Me	Br	
CH ₃	Cl	Br	Et	Cl	Cl	CF ₃	CF ₃	Et	Br	

【 0 2 0 0 】

【表 19】

<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	
CH ₃	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	CF ₃	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	Cl	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	CF ₃	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	Cl	Br	Me	Br	Cl	CF ₃	Cl	Me	Cl	
CH ₃	Cl	Br	Et	Br	Cl	CF ₃	Cl	Et	Cl	
CH ₃	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	CF ₃	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	Cl	Br	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	CF ₃	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	Br	CF ₃	Me	Cl	Cl	CF ₃	Cl	Me	Br	10
CH ₃	Br	CF ₃	Et	Cl	Cl	CF ₃	Cl	Et	Br	
CH ₃	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	CF ₃	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	CF ₃	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	Br	CF ₃	Me	Br	Cl	CF ₃	Br	Me	Cl	
CH ₃	Br	CF ₃	Et	Br	Cl	CF ₃	Br	Et	Cl	
CH ₃	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	CF ₃	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	CF ₃	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	Br	Cl	Me	Cl	Cl	CF ₃	Br	Me	Br	20
CH ₃	Br	Cl	Et	Cl	Cl	CF ₃	Br	Et	Br	
CH ₃	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	CF ₃	Br	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	CF ₃	Br	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	Br	Cl	Me	Br	Cl	Cl	Cl	<i>n</i> -Pr	Cl	
CH ₃	Br	Cl	Et	Br	Cl	Cl	Cl	<i>n</i> -Bu	Cl	
CH ₃	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	Cl	Cl	<i>s</i> -Bu	Cl	
CH ₃	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	Cl	Cl	<i>i</i> -Bu	Cl	
CH ₃	Br	Br	Me	Cl	Br	F	CF ₃	Me	Cl	
CH ₃	Br	Br	Et	Cl	Br	F	CF ₃	Et	Cl	30
CH ₃	Br	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	F	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	Br	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	F	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	Br	Br	Me	Br	Br	F	CF ₃	Me	Br	
CH ₃	Br	Br	Et	Br	Br	F	CF ₃	Et	Br	
CH ₃	Br	Br	<i>i</i> -Pr	Br	Br	F	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	Br	Br	<i>t</i> -Bu	Br	Br	F	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	I	CF ₃	Me	Cl	Br	F	Cl	Me	Cl	
CH ₃	I	CF ₃	Et	Cl	Br	F	Cl	Et	Cl	
CH ₃	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	F	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	40
CH ₃	I	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	F	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	I	CF ₃	Me	Br	Br	F	Cl	Me	Br	
CH ₃	I	CF ₃	Et	Br	Br	F	Cl	Et	Br	
CH ₃	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	Br	F	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	

【 0 2 0 1 】

【表 2 0】

<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	
CH ₃	I	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	Br	F	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	I	Cl	Me	Cl	Br	F	Br	Me	Cl	
CH ₃	I	Cl	Et	Cl	Br	F	Br	Et	Cl	
CH ₃	I	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	F	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	I	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	F	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	I	Cl	Me	Br	Br	F	Br	Me	Br	10
CH ₃	I	Cl	Et	Br	Br	F	Br	Et	Br	
CH ₃	I	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	Br	F	Br	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	I	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	Br	F	Br	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	I	Br	Me	Cl	Br	Cl	CF ₃	Me	Cl	
CH ₃	I	Br	Et	Cl	Br	Cl	CF ₃	Et	Cl	
CH ₃	I	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	I	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	I	Br	Me	Br	Br	Cl	CF ₃	Me	Br	
CH ₃	I	Br	Et	Br	Br	Cl	CF ₃	Et	Br	20
CH ₃	I	Br	<i>i</i> -Pr	Br	Br	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	I	Br	<i>t</i> -Bu	Br	Br	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	CF ₃	CF ₃	Me	Cl	Br	Cl	Cl	Me	Cl	
CH ₃	CF ₃	CF ₃	Et	Cl	Br	Cl	Cl	Et	Cl	
CH ₃	CF ₃	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	CF ₃	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	CF ₃	CF ₃	Me	Br	Br	Cl	Cl	Me	Br	
CH ₃	CF ₃	CF ₃	Et	Br	Br	Cl	Cl	Et	Br	30
CH ₃	CF ₃	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	Br	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	CF ₃	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	Br	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	CF ₃	Cl	Me	Cl	Br	Cl	Br	Me	Cl	
CH ₃	CF ₃	Cl	Et	Cl	Br	Cl	Br	Et	Cl	
CH ₃	CF ₃	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	CF ₃	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Cl	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	CF ₃	Cl	Me	Br	Br	Cl	Br	Me	Br	
CH ₃	CF ₃	Cl	Et	Br	Br	Cl	Br	Et	Br	
CH ₃	CF ₃	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	Br	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	Br	40
CH ₃	CF ₃	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	Br	Cl	Br	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	CF ₃	Br	Me	Cl	Br	Br	CF ₃	Me	Cl	
CH ₃	CF ₃	Br	Et	Cl	Br	Br	CF ₃	Et	Cl	
CH ₃	CF ₃	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	CF ₃	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	

【 0 2 0 2 】

【表 2 1】

<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	
CH ₃	CF ₃	Br	Me	Br	Br	Br	CF ₃	Me	Br	
CH ₃	CF ₃	Br	Et	Br	Br	Br	CF ₃	Et	Br	
CH ₃	CF ₃	Br	<i>i</i> -Pr	Br	Br	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	CF ₃	Br	<i>t</i> -Bu	Br	Br	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	Cl	Cl	<i>n</i> -Pr	Cl	Br	Br	Cl	Me	Cl	
CH ₃	Cl	Cl	<i>n</i> -Bu	Cl	Br	Br	Cl	Et	Cl	10
CH ₃	Cl	Cl	<i>s</i> -Bu	Cl	Br	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	Cl	Cl	<i>i</i> -Bu	Cl	Br	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	
Cl	F	CF ₃	Me	Cl	Br	Br	Cl	Me	Br	
Cl	F	CF ₃	Et	Cl	Br	Br	Cl	Et	Br	
Cl	F	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	
Cl	F	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	
Cl	F	CF ₃	Me	Br	Br	Br	Br	Me	Cl	
Cl	F	CF ₃	Et	Br	Br	Br	Br	Et	Cl	
Cl	F	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	Br	Br	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	20
Cl	F	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	Br	Br	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	
Cl	F	Cl	Me	Cl	Br	Br	Br	Me	Br	
Cl	F	Cl	Et	Cl	Br	Br	Br	Et	Br	
Cl	F	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Br	Br	<i>i</i> -Pr	Br	
Cl	F	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Br	Br	<i>t</i> -Bu	Br	
Cl	F	Cl	Me	Br	Br	I	CF ₃	Me	Cl	
Cl	F	Cl	Et	Br	Br	I	CF ₃	Et	Cl	
Cl	F	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	Br	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	30
Cl	F	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	Br	I	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	
Cl	F	Br	Me	Cl	Br	I	CF ₃	Me	Br	
Cl	F	Br	Et	Cl	Br	I	CF ₃	Et	Br	
Cl	F	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	
Cl	F	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	I	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	
Cl	F	Br	Me	Br	Br	I	Cl	Me	Cl	
Cl	F	Br	Et	Br	Br	I	Cl	Et	Cl	
Cl	F	Br	<i>i</i> -Pr	Br	Br	I	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	
Cl	F	Br	<i>t</i> -Bu	Br	Br	I	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	40
Cl	Cl	CF ₃	Me	Cl	Br	I	Cl	Me	Br	
Cl	Cl	CF ₃	Et	Cl	Br	I	Cl	Et	Br	
Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	I	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	
Cl	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	I	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	
Cl	Cl	CF ₃	Me	Br	Br	I	Br	Me	Cl	

【表 2 2】

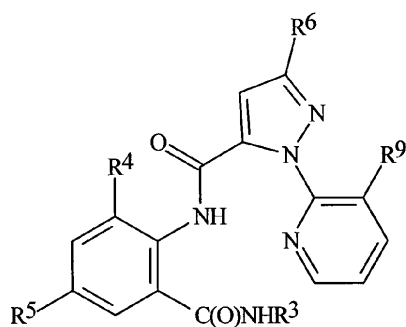
<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	
Cl	Cl	CF ₃	Et	Br	Br	I	Br	Et	Cl	
Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	Br	I	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	
Cl	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	Br	I	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	
Cl	Cl	Cl	Me	Cl	Br	I	Br	Me	Br	
Cl	Cl	Cl	Et	Cl	Br	I	Br	Et	Br	
Cl	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	I	Br	<i>i</i> -Pr	Br	10
Cl	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	I	Br	<i>t</i> -Bu	Br	
Cl	Cl	Cl	Me	Br	Br	CF ₃	CF ₃	Me	Cl	
Cl	Cl	Cl	Et	Br	Br	CF ₃	CF ₃	Et	Cl	
Cl	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	Br	CF ₃	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	
Cl	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	Br	CF ₃	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	
Cl	Cl	Br	Me	Cl	Br	CF ₃	CF ₃	Me	Br	
Cl	Cl	Br	Et	Cl	Br	CF ₃	CF ₃	Et	Br	
Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	CF ₃	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	
Cl	Cl	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	CF ₃	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	20
Cl	Cl	Br	Me	Br	Br	CF ₃	Cl	Me	Cl	
Cl	Cl	Br	Et	Br	Br	CF ₃	Cl	Et	Cl	
Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	Br	Br	CF ₃	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	
Cl	Cl	Br	<i>t</i> -Bu	Br	Br	CF ₃	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	
Cl	Br	CF ₃	Me	Cl	Br	CF ₃	Cl	Me	Br	
Cl	Br	CF ₃	Et	Cl	Br	CF ₃	Cl	Et	Br	
Cl	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	CF ₃	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	
Cl	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	CF ₃	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	30
Cl	Br	CF ₃	Me	Br	Br	CF ₃	Br	Me	Cl	
Cl	Br	CF ₃	Et	Br	Br	CF ₃	Br	Et	Cl	
Cl	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	Br	CF ₃	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	
Cl	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	Br	CF ₃	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	
Cl	Br	Cl	Me	Cl	Br	CF ₃	Br	Me	Br	
Cl	Br	Cl	Et	Cl	Br	CF ₃	Br	Et	Br	
Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	CF ₃	Br	<i>i</i> -Pr	Br	
Cl	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	CF ₃	Br	<i>t</i> -Bu	Br	

40

【 0 2 0 4 】

【表 2 3】

表 6



<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>
CH ₃	F	CF ₃	Me	Cl	Cl	Br	Cl	Me	Br
CH ₃	F	CF ₃	Et	Cl	Cl	Br	Cl	Et	Br
CH ₃	F	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	Br
CH ₃	F	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	Br
CH ₃	F	CF ₃	Me	Br	Cl	Br	Br	Me	Cl
CH ₃	F	CF ₃	Et	Br	Cl	Br	Br	Et	Cl
CH ₃	F	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	Br	Br	<i>i</i> -Pr	Cl
CH ₃	F	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	Br	Br	<i>t</i> -Bu	Cl
CH ₃	F	Cl	Me	Cl	Cl	Br	Br	Me	Br
CH ₃	F	Cl	Et	Cl	Cl	Br	Br	Et	Br
CH ₃	F	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	Br	Br	<i>i</i> -Pr	Br
CH ₃	F	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	Br	Br	<i>t</i> -Bu	Br
CH ₃	F	Cl	Me	Br	Cl	I	CF ₃	Me	Cl
CH ₃	F	Cl	Et	Br	Cl	I	CF ₃	Et	Cl
CH ₃	F	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl
CH ₃	F	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	I	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl
CH ₃	F	Br	Me	Cl	Cl	I	CF ₃	Me	Br
CH ₃	F	Br	Et	Cl	Cl	I	CF ₃	Et	Br
CH ₃	F	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br
CH ₃	F	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	I	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br
CH ₃	F	Br	Me	Br	Cl	I	Cl	Me	Cl
CH ₃	F	Br	Et	Br	Cl	I	Cl	Et	Cl
CH ₃	F	Br	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	I	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl
CH ₃	F	Br	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	I	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl
CH ₃	Cl	CF ₃	Me	Cl	Cl	I	Cl	Me	Br
CH ₃	Cl	CF ₃	Et	Cl	Cl	I	Cl	Et	Br
CH ₃	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	I	Cl	<i>i</i> -Pr	Br
CH ₃	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	I	Cl	<i>t</i> -Bu	Br

【表 2 4】

<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	
CH ₃	Cl	CF ₃	Me	Br	Cl	I	Br	Me	Cl	
CH ₃	Cl	CF ₃	Et	Br	Cl	I	Br	Et	Cl	
CH ₃	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	I	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	I	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	Cl	Cl	Me	Cl	Cl	I	Br	Me	Br	
CH ₃	Cl	Cl	Et	Cl	Cl	I	Br	Et	Br	10
CH ₃	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	I	Br	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	I	Br	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	Cl	Cl	Me	Br	Cl	CF ₃	CF ₃	Me	Cl	
CH ₃	Cl	Cl	Et	Br	Cl	CF ₃	CF ₃	Et	Cl	
CH ₃	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	CF ₃	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	CF ₃	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	Cl	Br	Me	Cl	Cl	CF ₃	CF ₃	Me	Br	
CH ₃	Cl	Br	Et	Cl	Cl	CF ₃	CF ₃	Et	Br	
CH ₃	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	CF ₃	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	20
CH ₃	Cl	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	CF ₃	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	Cl	Br	Me	Br	Cl	CF ₃	Cl	Me	Cl	
CH ₃	Cl	Br	Et	Br	Cl	CF ₃	Cl	Et	Cl	
CH ₃	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	CF ₃	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	Cl	Br	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	CF ₃	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	Br	CF ₃	Me	Cl	Cl	CF ₃	Cl	Me	Br	
CH ₃	Br	CF ₃	Et	Cl	Cl	CF ₃	Cl	Et	Br	
CH ₃	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	CF ₃	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	30
CH ₃	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	CF ₃	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	Br	CF ₃	Me	Br	Cl	CF ₃	Br	Me	Cl	
CH ₃	Br	CF ₃	Et	Br	Cl	CF ₃	Br	Et	Cl	
CH ₃	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	CF ₃	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	CF ₃	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	Br	Cl	Me	Cl	Cl	CF ₃	Br	Me	Br	
CH ₃	Br	Cl	Et	Cl	Cl	CF ₃	Br	Et	Br	
CH ₃	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	Cl	CF ₃	Br	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	Cl	CF ₃	Br	<i>t</i> -Bu	Br	40
CH ₃	Br	Cl	Me	Br	Cl	Cl	Cl	<i>n</i> -Pr	Cl	
CH ₃	Br	Cl	Et	Br	Cl	Cl	Cl	<i>n</i> -Bu	Cl	
CH ₃	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	Cl	Cl	Cl	<i>s</i> -Bu	Cl	
CH ₃	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	Cl	Cl	Cl	<i>i</i> -Bu	Cl	
CH ₃	Br	Br	Me	Cl	Br	F	CF ₃	Me	Cl	

【表 2 5】

<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	
CH ₃	Br	Br	Et	Cl	Br	F	CF ₃	Et	Cl	
CH ₃	Br	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	F	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	Br	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	F	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	Br	Br	Me	Br	Br	F	CF ₃	Me	Br	
CH ₃	Br	Br	Et	Br	Br	F	CF ₃	Et	Br	
CH ₃	Br	Br	<i>i</i> -Pr	Br	Br	F	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	10
CH ₃	Br	Br	<i>t</i> -Bu	Br	Br	F	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	I	CF ₃	Me	Cl	Br	F	Cl	Me	Cl	
CH ₃	I	CF ₃	Et	Cl	Br	F	Cl	Et	Cl	
CH ₃	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	F	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	I	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	F	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	I	CF ₃	Me	Br	Br	F	Cl	Me	Br	
CH ₃	I	CF ₃	Et	Br	Br	F	Cl	Et	Br	
CH ₃	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	Br	F	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	I	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	Br	F	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	20
CH ₃	I	Cl	Me	Cl	Br	F	Br	Me	Cl	
CH ₃	I	Cl	Et	Cl	Br	F	Br	Et	Cl	
CH ₃	I	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	F	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	I	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	F	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	I	Cl	Me	Br	Br	F	Br	Me	Br	
CH ₃	I	Cl	Et	Br	Br	F	Br	Et	Br	
CH ₃	I	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	Br	F	Br	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	I	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	Br	F	Br	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	I	Br	Me	Cl	Br	Cl	CF ₃	Me	Cl	30
CH ₃	I	Br	Et	Cl	Br	Cl	CF ₃	Et	Cl	
CH ₃	I	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	I	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	I	Br	Me	Br	Br	Cl	CF ₃	Me	Br	
CH ₃	I	Br	Et	Br	Br	Cl	CF ₃	Et	Br	
CH ₃	I	Br	<i>i</i> -Pr	Br	Br	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	I	Br	<i>t</i> -Bu	Br	Br	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	CF ₃	CF ₃	Me	Cl	Br	Cl	Cl	Me	Cl	40
CH ₃	CF ₃	CF ₃	Et	Cl	Br	Cl	Cl	Et	Cl	
CH ₃	CF ₃	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	CF ₃	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	CF ₃	CF ₃	Me	Br	Br	Cl	Cl	Me	Br	
CH ₃	CF ₃	CF ₃	Et	Br	Br	Cl	Cl	Et	Br	

【表 2 6】

<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	
CH ₃	CF ₃	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	Br	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	CF ₃	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	Br	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	CF ₃	Cl	Me	Cl	Br	Cl	Br	Me	Cl	
CH ₃	CF ₃	Cl	Et	Cl	Br	Cl	Br	Et	Cl	
CH ₃	CF ₃	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	CF ₃	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Cl	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	CF ₃	Cl	Me	Br	Br	Cl	Br	Me	Br	10
CH ₃	CF ₃	Cl	Et	Br	Br	Cl	Br	Et	Br	
CH ₃	CF ₃	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	Br	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	CF ₃	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	Br	Cl	Br	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	CF ₃	Br	Me	Cl	Br	Br	CF ₃	Me	Cl	
CH ₃	CF ₃	Br	Et	Cl	Br	Br	CF ₃	Et	Cl	
CH ₃	CF ₃	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	CF ₃	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	
CH ₃	CF ₃	Br	Me	Br	Br	Br	CF ₃	Me	Br	20
CH ₃	CF ₃	Br	Et	Br	Br	Br	CF ₃	Et	Br	
CH ₃	CF ₃	Br	<i>i</i> -Pr	Br	Br	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	
CH ₃	CF ₃	Br	<i>t</i> -Bu	Br	Br	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	
CH ₃	Cl	Cl	<i>n</i> -Pr	Cl	Br	Br	Cl	Me	Cl	
CH ₃	Cl	Cl	<i>n</i> -Bu	Cl	Br	Br	Cl	Et	Cl	
CH ₃	Cl	Cl	<i>s</i> -Bu	Cl	Br	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	
CH ₃	Cl	Cl	<i>i</i> -Bu	Cl	Br	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	
Cl	F	CF ₃	Me	Cl	Br	Br	Cl	Me	Br	
Cl	F	CF ₃	Et	Cl	Br	Br	Cl	Et	Br	30
Cl	F	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	
Cl	F	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	
Cl	F	CF ₃	Me	Br	Br	Br	Br	Me	Cl	
Cl	F	CF ₃	Et	Br	Br	Br	Br	Et	Cl	
Cl	F	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	Br	Br	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	
Cl	F	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	Br	Br	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	
Cl	F	Cl	Me	Cl	Br	Br	Br	Me	Br	
Cl	F	Cl	Et	Cl	Br	Br	Br	Et	Br	40
Cl	F	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	Br	Br	<i>i</i> -Pr	Br	
Cl	F	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	Br	Br	<i>t</i> -Bu	Br	
Cl	F	Cl	Me	Br	Br	I	CF ₃	Me	Cl	
Cl	F	Cl	Et	Br	Br	I	CF ₃	Et	Cl	
Cl	F	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	Br	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	

【 0 2 0 8 】

【表 27】

<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>R⁶</u>	<u>R³</u>	<u>R⁹</u>	
Cl	F	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	Br	I	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	
Cl	F	Br	Me	Cl	Br	I	CF ₃	Me	Br	
Cl	F	Br	Et	Cl	Br	I	CF ₃	Et	Br	
Cl	F	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	
Cl	F	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	I	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	
Cl	F	Br	Me	Br	Br	I	Cl	Me	Cl	
Cl	F	Br	Et	Br	Br	I	Cl	Et	Cl	10
Cl	F	Br	<i>i</i> -Pr	Br	Br	I	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	
Cl	F	Br	<i>t</i> -Bu	Br	Br	I	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	
Cl	Cl	CF ₃	Me	Cl	Br	I	Cl	Me	Br	
Cl	Cl	CF ₃	Et	Cl	Br	I	Cl	Et	Br	
Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	I	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	
Cl	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	I	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	
Cl	Cl	CF ₃	Me	Br	Br	I	Br	Me	Cl	
Cl	Cl	CF ₃	Et	Br	Br	I	Br	Et	Cl	20
Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	Br	I	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	
Cl	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	Br	I	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	
Cl	Cl	Cl	Me	Cl	Br	I	Br	Me	Br	
Cl	Cl	Cl	Et	Cl	Br	I	Br	Et	Br	
Cl	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	I	Br	<i>i</i> -Pr	Br	
Cl	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	I	Br	<i>t</i> -Bu	Br	
Cl	Cl	Cl	Me	Br	Br	CF ₃	CF ₃	Me	Cl	
Cl	Cl	Cl	Et	Br	Br	CF ₃	CF ₃	Et	Cl	
Cl	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	Br	CF ₃	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	30
Cl	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	Br	CF ₃	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	
Cl	Cl	Br	Me	Cl	Br	CF ₃	CF ₃	Me	Br	
Cl	Cl	Br	Et	Cl	Br	CF ₃	CF ₃	Et	Br	
Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	CF ₃	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	
Cl	Cl	Br	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	CF ₃	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	
Cl	Cl	Br	Me	Br	Br	CF ₃	Cl	Me	Cl	
Cl	Cl	Br	Et	Br	Br	CF ₃	Cl	Et	Cl	
Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	Br	Br	CF ₃	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	40
Cl	Cl	Br	<i>t</i> -Bu	Br	Br	CF ₃	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	
Cl	Br	CF ₃	Me	Cl	Br	CF ₃	Cl	Me	Br	
Cl	Br	CF ₃	Et	Cl	Br	CF ₃	Cl	Et	Br	
Cl	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	CF ₃	Cl	<i>i</i> -Pr	Br	
Cl	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	CF ₃	Cl	<i>t</i> -Bu	Br	

【表 28】

R^4	R^5	R^6	R^3	R^9	R^4	R^5	R^6	R^3	R^9
Cl	Br	CF ₃	Me	Br	Br	CF ₃	Br	Me	Cl
Cl	Br	CF ₃	Et	Br	Br	CF ₃	Br	Et	Cl
Cl	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	Br	Br	CF ₃	Br	<i>i</i> -Pr	Cl
Cl	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	Br	Br	CF ₃	Br	<i>t</i> -Bu	Cl
Cl	Br	Cl	Me	Cl	Br	CF ₃	Br	Me	Br
Cl	Br	Cl	Et	Cl	Br	CF ₃	Br	Et	Br
Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	Cl	Br	CF ₃	Br	<i>i</i> -Pr	Br
Cl	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	Cl	Br	CF ₃	Br	<i>t</i> -Bu	Br

【0210】

組成 / 実用性

式 I の化合物は、植食性無脊椎有害生物を防除する優れた活性を持つだけでなく、種子、鱗茎、根茎、塊茎、球茎、あるいは茎または挿し葉などの植物繁殖体から成長する植物を保護するための望ましい残留パターンと植物転流 (translocation) を持つことが明らかになっている。(本願開示内容の文脈において、「無脊椎有害生物の防除」とは、摂食 (feeding) を大きく低下させる無脊椎有害生物の発育または有害生物によって引き起こされる他の損傷あるいは被害の阻害 (死滅させることを含む) を意味し、関連の表現については同様に定義する。) よって、本発明は、繁殖体または繁殖体の部位を生物学的有効量の式 I の化合物と接触させることで植物繁殖体を植食性無脊椎有害生物から保護するための方法を提供するものである。十分な量の式 I の化合物を使用する本発明の方法でも繁殖体自体だけでなく、繁殖体から発育する新たな成長も保護できることが明らかになっている。

【0211】

本願明細書で説明するように、繁殖体または繁殖体の部位を「処理すること」とは、式 I の化合物またはこの化合物を含有する組成物を、式 I の化合物が繁殖体と接触するように繁殖体または繁殖体の部位に施用することを意味し、「処理」などの関連の表現についても同様に定義する。よって、繁殖体が生物学的有効量の式 I の化合物と接触されると、この化合物が繁殖体を植食性無脊椎有害生物による損傷から保護する。式 I の化合物によって繁殖体の外面が保護されるだけでなく、この化合物は繁殖体に吸収されて式 I の化合物を含む繁殖体を生み出す。繁殖体を十分な量の式 I の化合物と接触させると、生物学的に有効な濃度の式 I の化合物を繁殖体の中で生成できる程度に吸収されるため、生物学的有効量の式 I の化合物を含む繁殖体を得られる。十分な量の式 I の化合物を施用して繁殖体における式 I の化合物の濃度を生物学的有効性が得られる最低値を超える濃度まで上昇させると、転流によって生物学的に有効な濃度の式 I の化合物が芽と根に移動し、これらも保護されることになる。

【0212】

本願開示で用いる場合、「無脊椎有害生物」という用語には、有害生物として経済的観点から重要である節足動物、腹足類および線虫を含む。「植食性無脊椎有害生物」という用語は、枝葉、茎、葉、果実または種子組織を食害する、あるいは植物の維束管の汁を吸うなど、植物を摂食することで植物の損傷を引き起こす無脊椎有害生物を示す。「節足動物」という用語には、昆虫、ダニ、ムカデ、ヤスデ、ダンゴムシ、コムカデを含む。「腹足類」という用語には、カタツムリ、ナメクジ、その他の柄眼目を含む。「線虫」という用語には、植物寄生性線虫 (線形動物門または線形動物綱) を含む。経済的観点から重要な植食性無脊椎有害生物には、ヤガ科のアーミーワーム、根切虫、ルーパー、タバコガ (ハスモンヨトウ (*Spodoptera fugiperda* J. E. Smith)、シロイチモジヨトウ (*Spodoptera exigua* Huebner)、タマナ

ヤガ (*Agrotis ipsilon* Hufnagel)、イラクサギンウワバ (*Trichoplusia ni* Huebner)、オオタバコガ (*Heliothis virescens* Fabricius) など；メイガ科の穿孔性害虫、繭を作る害虫、食葉に巣を作る群居性害虫、コーンワーム、アオムシ、葉脈を残して葉を食害する害虫 (アウノメイガ (*Ostrinia nubilalis* Huebner)、ネーブルオレンジワーム (*Amyelois transitella* Walker)、ウスギンツトガ (*Crambus caliginosellus* Clemens)、クロオビクロノメイガ (*Herpetogramma licarsisalis* Walker) など)；ハマキガ科のハマキムシ、芽を食害する害虫、種子を食害する害虫、果実を食害する害虫 (コドリガ (*Cydia pomonella* L. (L. はリンネ (Linnaeus) を意味する))、ホソバヒメハマキ (*Endopiza viteana* Clemens)、ナシヒメシンクイ (*Grapholitha molesta* Busck) など)；経済的観点から重要な他の多くの鱗翅目 (コナガ (*Plutella xylostella* L.))、ワタアカミムシ (*Pectinophora gossypiella* ソーンダズ (Saunders))、マイマイガ (*Lymantria dispar* L. など) などの鱗翅目の幼虫；ヒゲナガゾウムシ科、マメゾウムシ科、ゾウムシ科のゾウムシ (ワタミゾウムシ (*Anthonomus grandis* Boheman)、イネミズゾウムシ (*Lissorhopterus oryzophilus* Kuschel)、ココクゾウムシ (*Sitophilus oryzae* L.))；ハムシ科のノミハムシ、ウリハムシ、根食い線虫、ハムシ、イモハムシおよびハモグリムシ (コロラドハムシ (*Leptinotarsa decemlineata* Say)、ウェスタンコーンルートワーム (*Diabrotica virgifera virgifera* LeConte) など)；コガネムシ科 (*Scarabaeidae*) のコガネムシおよび他の甲虫 (マメコガネ (*Popillia japonica* Newman)、ヨーロッパコガネムシ (*European chafer*) (*Rhizotrogus majalis* Razoumowsky) など)；コメツキムシ科のコメツキムシおよびキクイムシ科のキクイムシをはじめとする鞘翅目の食葉性幼虫および成虫；クギヌキハサミムシ科のハサミムシ (ヨーロッパクギヌキハサミムシ (*Forficula auricularia* L.、ブラックイヤウィグ (black earwig) (*Chelisoches morio* Fabricius) など) をはじめとする革翅目の成虫および幼虫；カスミカメムシ科のカスミカメムシ、セミ科のセミ、ヨコバイ科のヨコバイ (カキノヒメヨコバイ (*Empoasca*) spp. など)、アワフキムシ科 (*Fulgoroidea*) およびウンカ科のプラントホッパー、ツノゼミ科のツノゼミ、キジラミ科のキジラミ、コナジラミ科のコナジラミ、アブラムシ科のアブラムシ、ネアブラムシ科のネアブラムシ、コナカイガラムシ科のコナカイガラムシ、カタカイガラムシ科、マルカイガラムシ科およびワタフキカイガラムシ科のカイガラムシ、ゲンバウムシ科のゲンバウムシ、カメムシ科のカメムシ、ナガカメムシ科のナガカメムシ (cinch bug) (*Blissus* spp. など) ならびに他のコバネナガカメムシ、コガシラアワフキ科のアワフキムシ、ヘリカメムシ科のヘリカメムシ、ホシカメムシ科のアカホシカメムシおよびホシカメムシなどの半翅目および同翅目の成虫およびニンフ；ハダニ科のハダニおよびアカダニ (リングハダニ (*Panonychus ulmi* Koch)、ナミハダニ (*Tetranychus urticae* Koch)、マクダニエルダニ (*Tetranychus mcdanieli* McGregor) など)、ヒメハダニ科のヒメハダニ (カンキツヒメハダニ (*Brevipalpus lewisii* McGregor) など)、フシダニ科のサビダニおよびフシダニならびに他の食葉性ダニなどのコナダニ (ダニ) の成虫および幼虫；バッタ、イナゴおよびコオロギ (クルマバッタ (*Melanoplus sanguinipes* Fabricius)、*M. differentialis* Thomas)、アメリカイナゴ (*Schistocerca americana* Drury など)、サバクバッタ (*Schistocerca gregaria* Forskal)、トノサマバッタ (*Locusta*

10

20

30

40

50

migratoria L.)、ケラ (*Gryllotalpa* spp.) など) をはじめとする直翅目の成虫および幼若虫；ハモグリムシ、ユスリカ、ミバエ (ミバエ科)、キモグリバエ (*Oscinella frit* L. など)、ウジバエおよび他の長角亜目をはじめとする双翅目の成虫および幼若虫；ネギアザミウマ (*Thrips tabaci* Lindeman) および他の食葉性アザミウマをはじめとする総翅目の成虫および幼若虫；唇脚綱ゲジ目のムカデ；ネコブセンチュウ属の根こぶ線虫、ネグサレセンチュウ属の根ぐされ線虫、ユミハリセンチュウ属のユミハリ線虫などの重要な農業有害生物をはじめとする線形動物門または線形動物網の虫類などがある。

【0213】

すべての化合物があらゆる有害生物に同じように有効だとは限らないことは当業者であれば分かるであろう。本発明の化合物は、鱗翅目 (ヤガの幼虫 (*Alabama argillacea* Huebner)、果樹ハマキムシ (*Archips argyrospila* Walker)、セイヨウハマキ (*A. rosana* L.) およびその他のハマキ (*Archips*) 種、ニカメイチュウ (*Chilo suppressalis* Walker)、コブノメイガ (*Cnaphalocrosis medinalis* Guenee)、ハムシモドキの幼虫 (*Crambus caliginosellus* Clemens)、シバツトガ (*Crambus teterrellus* Zincken)、コドリリング (*Cydia pomonella* L.)、ミスジアオリング (*Earias insulana* Boisduval)、クサオビリング (*Earias vittella* Fabricius)、オオタバコガ (*Helicoverpa armigera* Huebner)、オオタバコガの幼虫 (*Helicoverpa zea* Boddie)、オオタバコガの幼虫 (*Heliothis virescens* Fabricius)、クロオビクロノメイガ (*Herpetogramma licarsisalis* Walker)、ホソバヒメハマキ (*Lobesia botrana* Denis & Schiffermüller)、ワタアカミムシガ (*Pectinophora gossypiella* Saunders)、ミカンコハモグリ (*Phyllocnistis citrella* Stainton)、オオモンシロチョウ (*Pieris brassicae* L.)、モンシロチョウ (*Pieris rapae* L.)、コナガ (*Plutella xylostella* L.)、シロイチモジヨトウ (*Spodoptera exigua* Huebner)、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura* Fabricius)、ヨトウガの一種 (*Spodoptera frugiperda* J.E. Smith)、イラクサキンウバ (*Trichoplusia ni* Huebner) およびキバガの一種 (*Tuta absoluta* Meyrick) など) の有害生物に対して特に高い活性を示す。また、本発明の化合物は、エンドウヒゲナガアブラムシ (*Acyrtosiphon pisum* Harris)、マメアブラムシ (*Aphis craccivora* Koch)、マメクロアブラムシ (*Aphis fabae* Scopoli)、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii* Glover)、リンゴアブラムシ (*Aphis pomi* De Geer)、ユキヤナギアブラムシ (*Aphis spiraeicola* Patch)、ジャガイモヒゲナガアブラムシ (*Aulacorthum solani* Kaltenbach)、イチゴケナガアブラムシ (*Chaetosiphon fragaefolii* Cockerell)、ロシアコムギアブラムシ (*Diuraphis noxia* Kurdjumov / Mordvilko)、バラリンゴアブラムシ (*Dysaphis plantaginea* Paaserini)、リンゴワタムシ (*Eriosoma lanigerum* Hausmann)、モモコフキアブラムシ (*Hyalopterus pruni* Geoffroy)、ニセダイコンアブラムシ (*Lipaphis erysimi* Kaltenbach)、穀類につくアブラムシ (*Metopolophium dirhodum* Walker)、チューリップヒゲナガアブラムシ (*Macrosiphum euphorbiae* Thomas)、モモアカアブラムシ (*Myzus persicae* Sulzer)、

レタスアブラムシ (*Nasonovia ribisnigri* Mosley)、コブ
 アブラムシ (*Pemphigus* spp.)、トウモロコシアブラムシ (*Rhopal
 osiphum maidis* Fitch)、ムギクビレアブラムシ (*Rhopalo
 siphum padi* L.)、ムギミドリアブラムシ (*Schizaphis gr
 aminum Rondani*)、ムギヒゲナガアブラムシ (*Sitobion ave
 nae Fabricius*)、マダラアルファルファアブラムシ (*Therioaph
 is maculata Buckton*)、コミカンアブラムシ (*Toxoptera
 aurantii Boyer de Fonscolombe*) およびミカンクロア
 ブラムシ (*Toxoptera citricida Kirkaldy*)、カサアブラ
 ムシ (*Adelges* spp.)、ペカンネアブラムシ (*Phylloxera de* 10
vastatrix Pergande)、タバココナジラミ (*Bemisia tab
 aci Gennadius*)、シルバーリーフコナジラミ (*Bemisia arge
 ntifolii Bellows & Perring*)、ミカンコナジラミ (*Dia
 leurodes citri Ashmead*) およびオンシツコナジラミ (*Tria
 leurodes vaporariorum Westwood*)、ジャガイモヒメヨ
 コバイ (*Empoasca fabae Harris*)、ヒメトビウンカ (*Laode
 lphax striatellus Fallen*)、フタテンヨコバイ (*Macro
 lestes quadrilineatus Forbes*)、ツماغロヨコバイ (*N
 ephotettix cincticeps Uhler*)、クロスジツماغロヨコバイ
 (*Nephotettix nigropictus Stal*)、トビイロウンカ (*N* 20
ilaparvata lugens Stal)、トウモロコシウンカ (*Peregr
 inus maidis Ashmead*)、セジロウンカ (*Sogatella fu
 rcifera Horvath*)、イネウンカ (*Sogatodes orizico
 la Muir*)、シロリングヨコバイ (*Typhlocyba pomaria Mc
 Atee*)、チマダラヒメヨコバイ (*Erythroneoura* spp.)、十七年
 ゼミ (*Magcidada septendecim* L.)、イセリヤカイガラムシ (*I
 cerya purchasi Maskell*)、サンホゼカイガラムシ (*Quad
 raspidiotus perniciosus Comstock*)、ミカンコナカ
 イガラムシ (*Planococcus citri Risso*)、他のコナカイガラム
 シ (*Pseudococcus* spp.)、ヨーロッパナシキジラミ (*Cacopsy
 lla pyricola Foerster*)、カキキジラミ (*Trioza dio
 spyri Ashmead*) を含む同翅目の虫類に対して商業的に有用な活性を有する
 。これらの化合物は、アオクサカメムシ (*Acrosternum hilare Say*)、ヘリカメムシの一種 (*Anasa tristis De Geer*)、コバネナ
 ガカメの一種 (*Blissus leucopterus leucopterus Say*)、コットンレースバグ (*Corythuca gossypii Fabrici
 us*)、トマトバグ (*Cyrtopeltis modesta Distant*)、ア
 カホシカメムシ (*Dysdercus suturellus Herrich-Sch
 aeffler*)、茶色のカメムシの一種 (*Euchistus servus Say*)
 、イッテンカメムシ (*Euchistus variolarius Palisot* 40
de Beauvois)、ヒメマダラカメムシ (*Graptosthetus* spp
 .)、マツノミヘリカメムシ (*Leptoglossus corculus Say*)
 、ミドリメクラガメ (*Lygus lineolaris Palisot de Be
 auvois*)、ミナミアオカメムシ (*Nezara viridula* L.)、イネ
 カメムシ (*Oebalus pugnax Fabricius*)、ナガカメムシの一種
 (*Oncopeltus fasciatus Dallas*)、ワタノミハムシ (*Ps
 eudatomoscelis seriatus Reuter* を含む半翅目の虫類に
 対する活性も有する。本発明の化合物で防除される他の昆虫目としては、総翅目 (ミカン
 キイロアザミウマ (*Frankliniella occidentalis Perg
 ande*)、ミカンアザミウマ (*Scirtothrips citri Moul* 50

on)、ダイズアザミウマ(*Sericothrips variabilis* Beach)およびネギアザミウマ(*Thrips tabaci* Lindemanなど;鞘翅目(コロラドハムシ(*Leptinotarsa decemlineata* Say)、インゲンテントウ(*Epilachna varivestis* Mulsant)およびアグリオテス(*Agriotes*)属、アトウス(*Athous*)属またはリモニウス(*Limonius*)属のコメツキムシの幼虫など)があげられる。

【0214】

本発明の方法は、事実上あらゆる植物種に適用可能なものである。処理可能な種子として、たとえば、コムギ(*Triticum aestivum* L.)、デュラムコムギ(*Triticum durum* Desf.)、オオムギ(*Hordeum vulgare* L.)オートムギ(*Avena sativa* L.)、ライムギ(*Secale cereale* L.)、トウモロコシ(*Zea mays* L.)、ソルガム(*Sorghum vulgare* Pers.)、コメ(*Oryza sativa* L.)、マコモ(*Zizania aquatica* L.)、ワタ(*Gossypium barbadense* L.および*G. hirsutum* L.)、アマ(*Linum usitatissimum* L.)、ヒマワリ(*Helianthus annuus* L.)、ダイズ(*Glycine max* Merr.)、モロッコインゲン(*Phaseolus vulgaris* L.)、ライマメ(*Phaseolus limensis* Macf.)、ソラマメ(*Vicia faba* L.)、エンドウマメ(*Pisum sativum* L.)、ラッカセイ(*Arachis hypogaea* L.)、アルファルファ(*Medicago sativa* L.)、ビート(*Beta vulgaris* L.)、チシャ(*Lactuca sativa* L.)、セイヨウアブラナ(*Brassica rapa* L.および*B. napus* L.)、キャベツ、カリフラワーおよびブロッコリーなどのアブラナ科アブラナ属の作物(*Brassica oleracea* L.)、カブ(*Brassica rapa* L.)、リーフ(オリエンタル)マスタード(*Brassica juncea* Coss.)、クロガラシ(*Brassica nigra* コッチ(Koch))、トマト(*Lycopersicon esculentum* Mill.)、ジャガイモ(*Solanum tuberosum* L.)、コショウ(*Capsicum frutescens* L.)、ナス(*Solanum melongena* L.)、タバコ(*Nicotiana tabacum*)、キュウリ(*Cucumis sativus* L.)、マスクメロン(*Cucumis melo* L.)、スイカ(*Citrullus vulgaris* Schrad.)、カボチャ(*Curcubita pepo* L.、*C. moschata* Duchesne.および*C. maxima* Duchesne.)、ニンジン(*Daucus carota* L.)、ヒヤクニチソウ(*Zinnia elegans* Jacq.)、コスモス(コスモス・ビピンナツス(*Cosmos bipinnatus*) Cav.など)、クリサンセマム(*Chrysanthemum* spp.)、セイヨウマツムシソウ(*Scabiosa atropurpurea* L.)、キンギョソウ(*Antirrhinum majus* L.)、ガーベラ(*Gerbera jamesonii* Bolus)、コゴメナデシコ(ジブソフィラ・パニキュラータ(*Gypsophila paniculata*) L.、ジブソフィラ・レペンス(*G. repens*) L.およびジブソフィラ・エレガンス(*G. elegans*) Bieb.)、スターチス(ハナハマサジ(*Limonium sinuatum*) Mill.、リモニウム・シネンセ(L. *sinense*) Kuntze.など)、リアトリス(リアトリス・スピカータ(*Liatris spicata*) Willd.、ヒメキリンギク(L. *pycnostachya*) Michx.、リアトリス・スカリオサ(L. *scariosa*) Willd.など)、リシアンサス(トルコギキョウ(*Eustoma grandiflorum*(Raf.) Shinn)など)、ヤロウ(ゴールデンヤロウ(*Achillea filipendulina*) Lam.、セイヨウノコギリソウ(A. *millefolium*) L.など)、マリーゴー

ルド(フレンチマリーゴールド(*Tagetes patula*) L.、アフリカンマリーゴールド(*T. erecta*) L.など)、パンジー(ビオラ・コルネット(*Viola cornuta*) L.、ビオラ・トリコロール(*V. tricolor*) L.など)、インパチエンス(ホウセンカ(*Impatiens balsamina*) L.など)ペチュニア(*Petunia* spp.)、ゼラニウム(*Geranium* spp.)、コリウス(*Solenostemon scutellarioides* (L.) Codd)があげられる。本発明によれば、種子だけでなく、たとえばジャガイモ(*Solanum tuberosum* L.)、サツマイモ(*Ipomoea batatas* L.)、ヤムイモ(キイロギニアヤム(*Dioscorea cayensis*) Lam.およびギニアヤム(*D. rotundata*) Poir.) 10、ガーデンオニオン(タマネギ(*Allium cepa*) L.など)、チューリップ(*Tulipa* spp.)、グラジオラス(*Gladialis* spp.)、ユリ(*Lilium* spp.)、スイセン(*Narcissus* spp.)、ダリア(テンジクボタン(*Dahlia pinnata*) Cav.など)、アイリス(ジャーマンアイリス(*Iris germanica*) L.および他の種)、クロッカス(*Crocus* spp.)、アネモネ(*Anemone* spp.)、ヒアシンス(*Hyacinth* spp.)、ムスカリ(*Muscari* spp.)、フリージア(フリージア・レフラクタ(*Freesia refracta*) Klatt.、フリージア・アルムストロングイ(*F. armstrongii*) W. Watsなど)、チャイブ(*Allium* spp.)、カタバミ(*Oxalis* spp.)、ツルボ(シラー・ペルビアナ(*Scilla peruviana*) L.および他の種)、シクラメン(カガリビバナ(*Cyclamen persicum*) Mill.および他の種)、ユキゲユリ(チオノドクサ・ルシリアエ(*Chionodoxa luciliae*) Boiss.および他の種)、プシュキニア(プシュキニア・スキロイデス(*Puschkinia scilloides*) アダムス(Adams))、カラー(オランダカイウ(*Zantedeschia aethiopica*) Spreng.、キバナカイウ(*Z. elliottiana*) Englerおよび他の種)、グロキシニア(オオイワギリソウ(*Sinnigia speciosa*) Benth. & Hook.)、球根ベゴニア(木立ベゴニア(*Begonia tuberhybrida*) Voss.) 20などの根茎、塊茎、鱗茎または球茎(これらを生育できる状態で切り取ったものを含む)を処理することができる。また、本発明によれば、サトウキビ(*Saccharum officinarum* L.)、カーネーション(*Dianthus caryophyllus* L.)、スプレーギク(*Chrysanthemum mortifolium* Ramat.)、ベゴニア(*Begonia* spp.)、ゼラニウム(*Geranium* spp.)、コリウス(キンランジソ(*Solenostemon scutellarioides*) (L.) Codd)、ポインセチア(*Euphorbia pulcherrima* Willd.)植物から得られる茎をはじめとする茎を切り取ったものを本発明により処理することができる。本発明により処理可能な挿し葉には、ベゴニア(*Begonia* spp.)、セントポーリア(*Saintpaulia ionantha* Wendl.)、セダム(*Sedum* spp.)から得られる挿し 40葉がある。上述した穀類、野菜、観葉植物(花を含む)、果実作物は一例にすぎず、いずれにしても限定的なものとは解釈されないものとする。無脊椎有害生物防除スペクトルと経済的な重要性の都合で、ワタ、トウモロコシ、ダイズ、コメの種子処理ならびに、ジャガイモ、サツマイモ、ガーデンオニオン、チューリップ、ラッパズイセン、クロッカスおよびヒアシンスの塊茎処理および鱗茎処理が本発明の好ましい実施形態である。

【0215】

式Iの化合物を用いて何通りもの方法で繁殖体の部位を処理することができる。必要なのは、繁殖体が生物学的有効量の式Iの化合物を吸収できるように、これを繁殖体に施用するか繁殖体に十分に近付けることだけである。式Iの化合物については、繁殖体を含む生育培地を式Iの化合物の溶液または分散液でドレンチする、式Iの化合物と生育培地と 50

を混合し、処理済みの生育培地（育苗箱処理など）に繁殖体を植え付ける、あるいは、さまざまな形態の繁殖体処理によって式Ⅰの化合物を繁殖体に施用した上でこれを生育培地に植えるなどの方法で、施用することができる。

【0216】

これらの方法では通常、式Ⅰの化合物を製剤または組成物として、液体希釈剤、固体希釈剤または界面活性剤のうちの少なくとも１種を含む農業的に好適な担体と併用する。本発明には広い範囲にわたる製剤が適しており、最も好適なタイプの製剤が何であるかは施用方法に左右される。当業者であれば周知のように、製剤の目的は作物保護薬を移動、計量、分注する安全かつ便利な手段を提供し、かつ、その生物学的効力を最適化することにある。

10

【0217】

施用方法に応じて、有用な製剤には、任意に増粘してゲル状にしてもよい、溶液（乳化可能な濃縮物を含む）、懸濁液、乳剤（マイクロエマルジョンおよび／またはサスポエマルジョンを含む）などの液体がある。また、有用な製剤には、水分散性（「水和性」）または水溶性であってもよい、微粉末、粉末、顆粒、ペレット、錠剤、膜などの固体がある。活性成分を（マイクロ）カプセル化してさらに懸濁液または固体製剤の形にしてもよい。あるいは、活性成分からなる製剤全体をカプセル化（または「オーバーコート」）してもよい。カプセル化することで、活性成分の放出を制御したり遅らせることができる。噴霧可能な製剤を好適な媒質に入れて薄め、１ヘクタールあたり約１から数百リットルの噴霧量で使用することも可能である。さらに製剤を得るための中間体として最初は高濃度組成物を使用する。

20

【0218】

これらの製剤には一般に、有効量の活性成分と、希釈剤と、界面活性剤とが、全体で１００重量パーセントになるおおむね下記のような範囲で含まれる。

【0219】

【表２９】

	重量%		
	活性成分	希釈剤	界面活性剤
水分散性および水溶性の顆粒、 錠剤および粉末	5-90	0-94	1-15
懸濁液、乳液、溶液 (乳化可能な濃縮物を含む)	5-50	40-95	0-15
微粉末	1-25	70-99	0-5
顆粒およびペレット	0.01-99	5-99.99	0-15
高濃度組成物	90-99	0-10	0-2

30

40

【0220】

一般的な固体希釈剤は、ワトキンズ（Watkins）ら、Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers、第２版、ドーランド・ブックス（Dorland Books）、コールドウェル（Caldwell）、ニュージャージー（New Jersey）に記載されている。一般的な液体希釈剤は、マースデン（Marsden）、Solvents Guide、第２版

50

、インターサイエンス (Interscience)、ニューヨーク (New York)、1950 に記載されている。McCutcheon's Emulsifiers and Detergents and McCutcheon's Functional Materials (北米および国際版 (North America and International Editions)、2001)、ザ・マニファクチュリング・コンフェクション・パブリッシング・カンパニー (The Manufacturing Confection Publ. Co.)、グレン・ロック (Glen Rock)、ニュージャージー (New Jersey) ならびにシゼリー (Sisely) およびウッド (Wood)、Encyclopedia of Surface Active Agents、ケミカル・パブリッシング・カンパニー・インコーポレイテッド (Chemical Publ. Co., Inc.)、ニューヨーク (New York)、1964 には、界面活性剤ならびに推奨される使い方が列挙されている。いずれの製剤にも、発泡、ケーキング、腐食、微生物の増殖などを抑える目的の添加剤あるいは、粘度を高めるための増粘剤を少量含み得る。

【0221】

界面活性剤としては、たとえば、エトキシ化アルコール、エトキシ化アルキルフェノール、エトキシ化ソルビタン脂肪酸エステル、エトキシ化アミン、エトキシ化脂肪酸、エステルおよびオイル、スルホコハク酸ジアルキル、硫酸アルキル、スルホン酸アルキルアリアル、オルガノシリコン、N, N - ジアルキルタウリン、グリコールエステル、リン酸エステル、スルホン酸リグニン、スルホン酸ナフタレンホルムアルデヒド縮合物、ポリカルボキシレート、ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレンブロックコポリマーを含むブロックポリマーがあげられる。固体希釈剤としては、たとえば、ベントナイト、モンモリロナイト、アタパルジャイト、カオリンなどのクレー、スターチ、糖類、シリカ、タルク、珪藻土、尿素、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウムがあげられる。液体希釈剤としては、たとえば、水、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - アルキルピロリドン、エチレングリコール、ポリプロピレングリコール、炭酸プロピレン、二塩基エステル、パラフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、オリーブ油、ヒマシ油、亜麻仁油、キリ油、ゴマ油、コーン油、ラッカセイ油、綿実油、大豆油、ナタネ油、ココナツ油、脂肪酸エステル、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、イソホロン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンなどのケトン、メタノール、シクロヘキサノール、デカノール、ベンジルおよびテトラヒドロフルフリルアルコールなどのアルコールがあげられる。

【0222】

単に成分を混合するだけで、乳化可能な濃縮物をはじめとする溶液を調製することができる。微粉末および粉末を調製するには、ブレンダー、通常はハンマーミルまたは流体エネルギーミルなどの場合のように粉碎すればよい。懸濁液の場合は湿式粉碎で調製するのが普通である。たとえば、米国特許第 3, 060, 084 号を参照のこと。顆粒およびペレットを調製するには、予備成形した粒状担体に活性材料を噴霧するか、凝集法を用いるようにすればよい。ブラウニング (Browning)、「Agglomeration」、Chemical Engineering、1967 年 12 月 4 日、第 147 ~ 48 頁、Perry's Chemical Engineer's Handbook、第 4 版、マグローヒル (McGraw-Hill)、ニューヨーク、1963、第 8 ~ 57 頁以下ならびに、国際特許出願公開第 WO 91 / 13546 号を参照のこと。ペレットを調製するには米国特許第 4, 172, 714 号に記載されているようにすればよい。水分散性顆粒および水溶性顆粒を調製するには、米国特許第 4, 144, 050 号、米国特許第 3, 920, 442 号、DE 3, 246, 493 号に教示されているようにすればよい。錠剤を調製するには、米国特許第 5, 180, 587 号、米国特許第 5, 232, 701 号、米国特許第 5, 208, 030 号に教示されているようにすればよい。膜を調製するには、GB 2, 095, 558 号、米国特許第 3, 299, 566 号に教示されているようにすればよい。

【 0 2 2 3 】

製剤の従来技術に関するこれ以上の情報については、T. S. ウッズ (Woods)、
 「 The Formulator's Toolbox - Product Forms for Modern Agriculture」、Pesticide Chemistry and Bioscience, The Food-Environment Challenge、T. ブルックス (Brooks) および T. R. ロバーツ (Roberts) 編、Proceedings of the 9th International Congress on Pesticide Chemistry、英国王立化学協会 (The Royal Society of Chemistry)、ケンブリッジ (Cambridge)、1999、第120～133頁を参照のこと。また、米国特許第3,235,361号第6欄の第16行目～第7欄の第19行目ならびに実施例10～41、米国特許第3,309,192号第5欄の第43行目～第7欄の第62行目ならびに実施例8、12、15、39、41、52、53、58、132、138～140、162～164、166、167および169～182、米国特許第2,891,855号第3欄の第66行目～第5欄の第17行目ならびに実施例1～4、クリングマン (Klingman)、Weed Control as a Science、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ・インコーポレイテッド (John Wiley and Sons, Inc.)、ニューヨーク、1961、第81～96頁ならびに、ハンス (Hance) ら、Weed Control Handbook、第8版、ブラックウェル・サイエンティフィック・パブリケーションズ (Blackwell Scientific Publications)、オックスフォード、1989も参照のこと。

10

20

【 0 2 2 4 】

本発明によれば、繁殖体または繁殖体の部位を、生物学的有効量の式 I の化合物、その N - オキシドまたはその農業的に適した塩を含む組成物に接触させることを含む方法によって、繁殖体または当該繁殖体から成長する植物を無脊椎有害生物から保護することが可能である。本発明には、生物学的有効量の式 I の化合物、その N - オキシドまたはその農業的に適した塩と、有効量の他の生物学的に活性な化合物または薬剤を少なくとも1種とを含む組成物と接触させた繁殖体も含まれる。本発明による繁殖体 (または当該繁殖体から成長する植物) の処理に用いられる組成物には、(式 I の成分の他に) 有効量の1もしくはそれ以上の他の生物学的に活性な化合物または薬剤も含み得る。別に用いる好適な化合物または薬剤としては、殺虫剤、殺菌・殺カビ剤、殺線虫剤、殺バクテリア剤、殺ダニ剤、発根促進剤などの成長調節剤、不妊化剤、セミオケミカル、忌避剤、誘引剤、フェロモン、摂食刺激剤、農業用途でのスペクトルをさらに広くすることのできる多成分有害生物防除剤を製造するための他の生物学的に活性な化合物または昆虫病原性細菌、ウイルスまたは真菌があげられる。本発明の化合物の製剤化に用いることのできる上記のような生物学的に活性な化合物または薬剤の一例として、アバメクチン、アセフェート、アセタミプリド、アミドフルメト (S - 1955)、エパーメクチン、アザジラクチン、アジノホス - メチル、ピフェントリン、ビンフェナゼート (binfenazate)、ブプロフェジン、カルボフラン、クロルフェナピル、クロルフルアズロン、クロルピリホス、クロルピリホス - メチル、クロマフェノジド、クロチアニジン、シフルトリン、 β - シフルトリン、シハロトリン、 λ - シハロトリン、シベルメトリン、シロマジン、デルタメトリン、ジアフェンチウロン、ダイアジノン、ジフルベンズロン、ジメトエート、ジオフェノラン、エマメクチン、エンドスルファン、エスフェンバレレート、エチプロール、フェノチカルブ、フェノキシカルブ、フェンプロパトリン、フェンプロキシメート、フェンバレレート、フィプロニル、フロニカミド、フルシトリネート、 τ - フルバリネート、フルフェネリム (UR - 50701)、フルフェノクスロン、フェノホス、ハロフェノジド、ヘキサフルムロン、イミダクロプリド、インドキサカルブ、イソフェンホス、ルフエヌロン、マラチオン、メタアルデヒド、メタミドホス、メチダチオン、メソミル、メソブレン、メトキシクロル、モノクロトホス、メトキシフェノジド、ニチアジン、ノバルロン、ノピフルムロン (XDE - 007)、オキサミル、パラチオン、パラチオン - メチル、ペルメト

30

40

50

リン、フォレート、ホサロン、ホスメット、ホスファミドン、ピリミカーブ、プロフェノホス、ピメトロジン、ピリダリル、ピリプロキシフェン、ロテノン、スピノサド、スピロメシフィン (BSN 2060)、スルプロホス、テブフェノジド、テフルベンズロン、テフルトリン、テルブホス、テトラクロルピンホス、チアクロプリド、チアメトキサム、チオジカルブ、チオスルタップ - ナトリウム、トラロメトリン、トリクロルホン、トリフルムロンなどの殺虫剤；アシベンゾラル、アゾキシストロピン、ベノミル、ブラストサイジン - S、ボルドー液 (三塩基性硫酸銅)、ブロムコナゾール、カルプロバミド、カプタホール、キャプタン、カルペンダゾール、クロロネブ、クロロタロニル、オキシ塩化銅、銅塩、シフルフェナミド、シモキサニル、シプロコナゾール、シプロジニル、(S) - 3, 5 - ジクロロ - N - (3 - クロロ - 1 - エチル - 1 - メチル - 2 - オキソプロピル) - 4 - メチルベンズアミド (RH 7281)、ジクロシメット (S - 2900)、ジクロメジン、ジクロラン、ジフェノコナゾール、(S) - 3, 5 - ジヒドロ - 5 - メチル - 2 - (メチルチオ) - 5 - フェニル - 3 - (フェニルアミノ) - 4H - イミダゾール - 4 - オン (RP 407213)、ジメトモルフ、ジモキシストロピン、ジニコナゾール、ジニコナゾール - M、ドジン、エディフェンホス、エボキシコナゾール、ファモキサドン、フェナミドン、フェナリモル、フェンブコナゾール、フェンカラミド (SZX0722)、フェンピクロニル、フェンプロピジン、フェンプロピモルフ、フェンチンアセテート、フェンチンヒドロキシド、フルアジナム、フルジオキシニル、フルメトヴァー (flumetover) (RPA 403397)、フルモルフ / フルモルリン (SYN - L190)、フルオキサストロピン (HEC 5725)、フルキンコナゾール、フルシラゾール、フルトラニル、フルトリアフォル、フォルベット、ホセチル - アルミニウム、フララキシル、フラメタピル (furametapyr) (S - 82658)、ヘキサコナゾール、イブコナゾール、イプロベンホス、イプロジオン、イソプロチオラン、カスガマイシン、クレソキシム - メチル、マンコゼブ、マネブ、メフェノキサム、メプロニル、メタラキシル、メトコナゾール、メトミノストロピン / フェノミノストロピン (SSF - 126)、メトラフェノン (AC 375839)、ミクロブタニル、ネオアソジン (メタンアルソン酸鉄)、ニコピフェン (BAS 510)、オリサストロピン、オキサジキシル、ペンコナゾール、ペンシクロン、プロベナゾール、プロクロラズ、プロバモカルブ、プロピコナゾール、プロキナジド (proquinazid) (DPX - KQ926)、プロチオコナゾール (JAU 6476)、ピリフェノックス、ピラクロストロピン、ピリメタニル、ピロキロン、キノキシフェン、スピロキサミン、硫黄、テブコナゾール、テトラコナゾール、チアベンダゾール、チフルザミド、チオファネート - メチル、チラム、チアジニル、トリアジメホン、トリアジメノール、トリシクラゾール、トリフロキシストロピン、トリチコナゾール、バリダマイシン、ピンクロゾリンなどの殺菌・殺カビ剤；アルジカルブ、オキサミル、フェナミホスなどの殺線虫剤；ストレプトマイシンなどの殺バクテリア剤；アミトラズ、キノメチオネート、クロルベンジレート、シヘキサチン、ジコホル、ジエノクロル、エトキサゾール、フェナザキン、酸化フェンブタスズ、フェンプロパトリン、フェンピロキシメート、ヘキシチアゾクス、プロパルギット、ピリダベン、テブフェンピラドなどの殺ダニ剤；アイザワイ (aizawai) およびクルスターキ (kurstaki) の種を含むバチルス・チューリングゲンシス (Bacillus thuringiensis)、バチルス・チューリングゲンシスの δ 内毒素、バキュロウイルス、昆虫病原性細菌、ウイルスおよび真菌などの生物剤があげられる。

【0225】

農業用防除剤の概要が記載された参考文献のひとつに、Pesticide Manual、第12版、C.D.S. トムリン (Tomlin) 編、British Crop Protection Council、Farnham、サリー (Surrey)、U.K.、2000がある。

【0226】

式Iの化合物と混合するのに好ましい殺虫剤および殺ダニ剤としては、シペルメトリン、シハロトリン、シフルトリンおよび β - シフルトリン、エスフェンバレレート、フェン

10

20

30

40

50

バレレート、トラロメトリンなどのピレスロイド；フェノチカルブ、メソミル、オキサミル、チオジカルブなどのカルバメート；クロチアニジン、イミダクロプリド、チアクロプリドなどのネオニコチノイド；インドキサカルブなどの神経ナトリウムチャネル遮断剤、スピノサド、アバメクチン、エパーメクチン、エマメクチンなどの殺虫性大環状ラクトン；エンドスルファン、エチプロール、フィプロニルなどの γ -アミノ酪酸（GABA）拮抗剤；フルフェノクスロン、トリフルムロンなどの殺虫性尿素；ジオフェノラン、ピリプロキシフェンなどの幼若ホルモンミミック；ピメトロジン；アミトラズがあげられる。本発明の化合物と混合するのに好ましい生物剤としては、バチルス・チューリングゲンシスおよびバチルス・チューリングゲンシス δ 内毒素ならびに、バキュロウイルス科のメンバを含む天然ウイルス殺虫剤および遺伝子組換えウイルス殺虫剤ならびに食虫性真菌があげられる。

10

【0227】

茎を切り取ったものを処理するための組成物中で式Iの化合物と混合するのに好ましい植物成長調節剤には、1H-インドール-3-酢酸、1H-インドール-3-ブタン酸、1-ナフタレン酢酸ならびにこれらの農業的に適した塩、エステルおよびアミド誘導体（1-ナフタレンアセトアミド（naphthaleneacetamide））がある。式Iの化合物と混合するのに好ましい殺菌・殺カビ剤としては、チラム、マネブ、マンコゼブ、キャプタンなどの種子処理剤として有用な殺菌・殺カビ剤がある。

【0228】

以下の実施例では、パーセンテージはいずれも重量比であり、製剤はいずれも従来の方法で調製したものである。化合物番号は索引表Aの化合物を示している。

20

【0229】

【表30】

実施例A水和剤

化合物208	65.0%
ドデシルフェノールポリエチレングリコールエーテル	2.0%
リグニンスルホン酸ナトリウム	4.0%
シリコアルミン酸ナトリウム	6.0%
モンモリロナイト(焼成)	23.0%

30

【0230】

【表31】

実施例B顆粒

化合物486	10.0%
アタパルジャイト顆粒(低揮発物質、0.71/0.30mm、U.S.S No.25~50のふるい)	90.0%

40

【0231】

【表 3 2】

実施例C押出ペレット

化合物509	25.0%
無水硫酸ナトリウム	10.0%
粗リグニンスルホン酸カルシウム	5.0%
アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム	1.0%
カルシウム／マグネシウムベントナイト	59.0%

10

【0 2 3 2】

【表 3 3】

実施例D乳化可能な濃縮物

化合物516	20.0%
油溶性スルホネートとポリオキシエチレンエーテルとのブレンド	10.0%
イソホロン	70.0%

20

【0 2 3 3】

生育培地をドレンチするには、通常は水で希釈した後、溶液状あるいは液体に分散させた状態を保てる程度に小さい粒子として式 I の化合物を製剤で提供する必要がある。水分散性または水溶性の粉末、顆粒、錠剤、乳化可能な濃縮物、水性懸濁液濃縮物などが、生育培地の水性ドレンチに適した製剤である。ピートモス、パーライト、バーミキュライトなどの多孔性物質を含む軽量土または人工生育培地といった比較的多孔性の高い生育培地の処理用として最も要求を満たせるのはドレンチである。式 I の化合物を含むドレンチ液を液体生育培地に加え（すなわち水耕）、これによって式 I の化合物を液体生育培地の一部とするようにしてもよい。無脊椎有害生物防除効力を得るためのドレンチ液に必要な式 I の化合物の量（すなわち生物学的有効量）が、繁殖体のタイプ、式 I の化合物、植物を保護したい日数と程度、防除対象となる無脊椎有害生物、環境要因によって変わってくることは、当業者であれば分かるであろう。ドレンチ液中の式 I の化合物の濃度は通常、約 0.01 ppm から 10,000 ppm であり、より一般的には約 1 ppm から 100 ppm である。当業者であれば、所望のレベルの植食性無脊椎有害生物防除力を達成するのに必要な生物学的有効濃度を容易に判断することができよう。

30

【0 2 3 4】

生育培地を処理するには、式 I の化合物を乾燥粉末製剤または顆粒製剤の状態では生育培地と混合して施用してもよい。この施用方法には最初に水に分散または溶解させなくてよい。ため、乾燥粉末製剤または顆粒製剤が分散性または溶解性の高いものである必要がない。育苗箱にある間は生育培地全体を処理することもできるが、農業用圃場では環境とコスト面での理由から繁殖体近辺の土壌のみを処理するのが一般的である。施用に伴う労力と費用とを最小限に抑えるのであれば、繁殖体の植え付け（播種など）と同時に式 I の化合物の製剤を施用すると最も効率がよい。溝施用の場合、プランターシュアの背後に式 I の製剤（顆粒製剤が最も好都合である）を直接施用する。T 形側条施用の場合、プランターシュアの後ろで、かつ鎮圧輪の後ろまたは通常は前にくる条の側条に式 I の製剤を施用する。無脊椎有害生物防除効力を得るための生育培地部位に必要な式 I の化合物の量（すなわち生物学的有効量）が、繁殖体のタイプ、式 I の化合物、植物を保護したい日数と程度、防除対象となる無脊椎有害生物、環境要因によって変わってくることは、当業者であれ

40

50

ば分かるであろう。繁殖体の生育培地部位中における式Ⅰの化合物の濃度は通常、約 0 . 0 0 0 1 p p m から 1 0 0 p p m であり、より一般的には約 0 . 0 1 p p m から 1 0 p p m である。当業者であれば、所望のレベルの植食性無脊椎有害生物防除力を達成するのに必要な生物学的有効量を容易に判断することができよう。

【 0 2 3 5 】

繁殖体については、式Ⅰの化合物の溶液または分散液に浸して直接処理することが可能である。この施用方法はあらゆるタイプの繁殖体に有用であるが、発育過程にある植物に対する無脊椎有害生物防除保護性を達成するには、大きな種子（平均直径が少なくとも 3 mm など）を処理する方が小さな種子を処理するよりも効果的である。塊茎、鱗茎、球茎、根茎、茎、挿し葉などの繁殖体を処理する方法でも、繁殖体だけでなく発育過程の植物まで効果的に処理することが可能である。生育培地ドレンチに有用な製剤が浸漬処理でも有用なのが普通である。浸漬媒体には植物に害のない液体が含まれ、通常は水をベースにしているが、式Ⅰの化合物の溶解性と繁殖体への浸透性を高める上で有用な場合がある、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、炭酸プロピレン、ベンジルアルコール、二塩基エステル、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチル、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドンなどの他の溶媒を植物に害のない量で含有させてもよい。界面活性剤を用いれば、繁殖体を濡らして式Ⅰの化合物を浸透させやすくすることができる。無脊椎有害生物防除効力を得るための浸漬媒体に必要な式Ⅰの化合物の量（すなわち生物学的有効量）が、繁殖体のタイプ、式Ⅰの化合物、植物を保護したい日数と程度、防除対象となる無脊椎有害生物、環境要因によって変わってくることは、当業者であれば分かるであろう。浸漬液中の式Ⅰの化合物の濃度は通常、約 0 . 0 1 p p m から 1 0 , 0 0 0 p p m であり、より一般的には約 1 p p m から 1 0 0 p p m である。当業者であれば、所望のレベルの植食性無脊椎有害生物防除力を達成するのに必要な生物学的有効濃度を容易に判断することができよう。浸漬時間については、1 分間から 1 日またはそれ以上の範囲で変更可能である。特に、発芽または萌芽（直播前のコメ種子の芽出しなど）の間は繁殖体を処理液中に入れたままにしておいてもよい。芽と根が種子の皮（種皮）を破って出てきたら、この芽と根が式Ⅰの化合物を含む溶液に直接触れる。コメなどの大型種子作物の芽出し種子を処理する場合、処理時間をたとえば約 2 4 時間など約 8 から 4 8 時間のあいだにするのが一般的である。これよりも短い時間は小さな種子を処理する上で最も有用である。

【 0 2 3 6 】

また、生物学的有効量の式Ⅰの化合物を含む組成物で繁殖体を被覆することも可能である。本発明のコーティングは、繁殖体ならびにこれを囲む培地に式Ⅰの化合物を徐放させることのできるものである。このコーティングには、メチルセルロースまたはアラビアゴムなどの固着剤の作用で繁殖体に付着する乾燥微粉末または粉末が含まれる。また、水に懸濁させ、転動造粒機で繁殖体に噴霧した後、乾燥させた、懸濁液濃縮物、水分散性粉末または乳剤からコーティングを調製することも可能である。溶媒に溶解させた式Ⅰの化合物を転動造粒繁殖体に噴霧した上で、溶媒を蒸発させることも可能である。このような組成物は、コーティングの繁殖体への付着を促進する成分を含むものであると好ましい。また、この組成物には、繁殖体を湿らせやすくするための界面活性剤を含有させてもよい。使用する溶媒は、繁殖体の植物にとって有害ではないものでなければならない。通常は水を用いるが、メタノール、エタノール、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトンなどの植物毒性の低い他の揮発性溶媒を単独または組み合わせで用いてもよい。揮発性溶媒とは、正常沸点が約 1 0 0 未満の溶媒である。乾燥については、繁殖体を傷付けたり発芽または萌芽が早くなりすぎたりしない方法で行わなければならない。

【 0 2 3 7 】

コーティング厚は、付着させる微粉末から薄膜、ペレット層に至るまで、厚さ約 0 . 5 から 5 mm で可変である。本発明の繁殖体コーティングは、付着層を 2 層以上含むものであってもよく、式Ⅰの化合物を含む必要があるのはこのうち一方だけである。通常、小さな種子の場合、ペレットにすれば生物学的有効量の式Ⅰの化合物を提供する機能が種子の

表面積に制限されず、小さな種子をペレットにすることで種子の移動や播種作業が楽になるため、ペレット化が最も要求を満たせる形である。大きな種子や鱗茎、塊茎、球茎、根茎ならびにこれらを生育できる状態で切り取ったものは、サイズが大きく表面積も大きいことから、通常はペレット化するのではなく、粉末または薄膜でコーティングする。

【 0 2 3 8 】

本発明による式 I の化合物と接触させる繁殖体には種子を含む。好適な種子には、コムギ、デュラムコムギ、オオムギ、オートムギ、ライムギ、トウモロコシ、ソルガム、コメ、マコモ、ワタ、アマ、ヒマワリ、ダイズ、モロッコインゲン、ライマメ、ソラマメ、エンドウマメ、ラッカセイ、アルファルファ、ビート、チシャ、セイヨウアブラナ、アブラナ科アブラナ属の作物、カブ、カラシナ、クロガラシ、トマト、ジャガイモ、コショウ、ナス、タバコ、キュウリ、マスクメロン、スイカ、カボチャ、ニンジン、ハクニチソウ、コスモス、キク、セイヨウマツムシソウ、キンギョソウ、ガーベラ、カスミソウ、スターチス、リアトリス、リシアンサス、ヤロウ、マリーゴールド、パンジー、インパチエンス、ペチュニア、ゼラニウム、コリウスの種子がある。注目すべきなのは、ワタ、トウモロコシ、ダイズ、コメの種子である。本発明による式 I の化合物と接触させる繁殖体には、根茎、塊茎、鱗茎または球茎、あるいはこれらを生育できる状態で分球したものも含まれる。好適な根茎、塊茎、鱗茎、球茎、あるいはこれらを生育できる状態で分球したものとしては、ジャガイモ、サツマイモ、ヤムイモ、ガーデンオニオン、チューリップ、グラジオラス、ユリ、スイセン、ダリア、アイリス、クロッカス、アネモネ、ヒアシンス、ムスカリ、フリージア、チャイブ、カタバミ、ツルボ、シクラメン、ユキゲユリ、プシュキニア、カラー、グロキシニア、球根ベゴニアのものが含まれる。注目すべきなのは、ジャガイモ、サツマイモ、ガーデンオニオン、チューリップ、ラッパズイセン、クロッカス、ヒアシンスの根茎、塊茎、鱗茎、球茎、あるいはこれらを生育できる状態で分球したものである。本発明による式 I の化合物と接触させる繁殖体には、茎および挿し葉も含まれる。

【 0 2 3 9 】

式 I の化合物と接触させる繁殖体の一実施形態に、式 I の化合物、その N - オキシドまたはその農業的に適した塩と、膜形成剤または粘結剤とを含む組成物でコーティングした繁殖体がある。生物学的有効量の式 I の化合物、その N - オキシドまたはその農業的に適した塩と膜形成剤または粘結剤とを含む本発明の組成物は、別の生物学的に活性な化合物または薬剤の少なくとも 1 種を有効量でさらに含むものであってもよい。注目すべきなのは、ピレスロイド、カルバメート、ネオニコチノイド、神経ナトリウムチャンネル遮断剤、殺虫性大環状ラクトン、 γ - アミノ酪酸 (G A B A) 拮抗剤、殺虫性尿素、幼若ホルモンミミックよりなる群の節足動物殺滅剤を (式 I の成分と膜形成剤または粘結剤以外に) 含む組成物である。また、注目すべきなのは、アバメクチン、アセフェート、アセタミプリド、アミドフルメト (S - 1 9 5 5)、エバーメクチン、アザジラクチン、アジノホス - メチル、ピフェントリン、ピンフェナゼート、プロフェジン、カルボフラン、クロルフェナピル、クロルフルアズロン、クロルピリホス、クロルピリホス - メチル、クロマフェノジド、クロチアニジン、シフルトリン、 β - シフルトリン、シハロトリン、 λ - シハロトリン、シベルメトリン、シロマジン、デルタメトリン、ジアフェンチウロン、ダイアジノン、ジフルベンズロン、ジメトエート、ジオフェノラン、エマメクチン、エンドスルファン、エスフェンバレレート、エチプロール、フェノチカルブ、フェノキシカルブ、フェンプロパトリン、フェンプロキシメート、フェンバレレート、フィプロニル、フロニカミド、フルシトリネート、 τ - フルバリネート、フルフェネリム (U R - 5 0 7 0 1)、フルフェノクスロン、フェノホス、ハロフェノジド、ヘキサフルムロン、イミダクロプリド、インドキサカルブ、イソフェノホス、ルフエヌロン、マラチオン、メタアルデヒド、メタミドホス、メチダチオン、メソミル、メソブレン、メトキシクロル、モノクロトホス、メトキシフェノジド、ニチアジン、ノバルロン、ノビフルムロン (X D E - 0 0 7)、オキサミル、パラチオン、パラチオン - メチル、ペルメトリン、フォレート、ホサロン、ホスメット、ホスファミドン、ピリミカーブ、プロフェノホス、ピメトロジン、ピリダリル

、ピリプロキシフェン、ロテノン、スピノサド、スピロメシフィン（BSN 2060）、スルプロホス、テブフェノジド、テフルベンズロン、テフルトリン、テルブホス、テトラクロルピンホス、チアクロブリド、チアメトキサム、チオジカルブ、チオスルタップ・ナトリウム、トラロメトリン、トリクロルホンおよびトリフルムロン、アルジカルブ、オキサミル、フェナミホス、アミトラズ、キノメチオネート、クロルベンジレート、シヘキサチン、ジコホル、ジエノクロル、エトキサゾール、フェナザキン、酸化フェンブタスズ、フェンプロパトリン、フェンピロキシメート、ヘキシチアゾクス、プロバルギット、ピリダベン、テブフェンピラド；ならびに、a i z a w a i および k u r s t a k i の種を含むパチルス・チューリンゲンシス、パチルス・チューリンゲンシスδ内毒素、バキュロウイルス、昆虫病原性細菌、ウイルスおよび真菌などの生物剤よりなる群から選択される別の生物学的に活性な化合物または薬剤を（式Iの成分と膜形成剤または粘結剤以外に）少なくとも1種含む組成物である。また、注目すべきなのは、アシベンゾラル、アゾキシストロビン、ベノミル、プラストサイジン-S、ボルドー液（三塩基性硫酸銅）、フロムコナゾール、カルプロパミド、カブタホール、キャプタン、カルベンダゾール、クロロネブ、クロロタロニル、オキシ塩化銅、銅塩、シフルフェナミド、シモキサニル、シプロコナゾール、シプロジニル、（S）-3,5-ジクロロ-N-（3-クロロ-1-エチル-1-メチル-2-オキソプロピル）-4-メチルベンズアミド（RH 7281）、ジクロシメット（S-2900）、ジクロメジン、ジクロラン、ジフェノコナゾール、（S）-3,5-ジヒドロ-5-メチル-2-（メチルチオ）-5-フェニル-3-（フェニルアミノ）-4H-イミダゾール-4-オン（RP 407213）、ジメトモルフ、ジモキシストロビン、ジニコナゾール、ジニコナゾール-M、ドジン、エディフェンホス、エボキシコナゾール、ファモキサドン、フェナミドン、フェナリモル、フェンプロコナゾール、フェンカラミド（SZX0722）、フェンピクロニル、フェンプロピジン、フェンプロピモルフ、フェンチンアセテート、フェンチンヒドロキシド、フルアジナム、フルジオキサニル、フルメトヴァー（RPA 403397）、フルモルフ/フルモルリン（SY P-L190）、フルオキサストロビン（HEC 5725）、フルキンコナゾール、フルシラゾール、フルトラニル、フルトリアフォル、フォルペット、ホセチル-アルミニウム、フララキシル、フラメタビル（S-82658）、ヘキサコナゾール、イブコナゾール、イプロベンホス、イプロジオン、イソプロチオラン、カスガマイシン、クレソキシム-メチル、マンコゼブ、マネブ、メフェノキサム、メプロニル、メタラキシル、メトコナゾール、メトミノストロビン/フェノミノストロビン（SSF-126）、メトラフェノン（AC 375839）、ミクロブタニル、ネオアソジン（メタンアルソン酸鉄）、ニコピフェン（BAS 510）、オリサストロビン、オキサジキシル、ペンコナゾール、ペンシクロン、プロベナゾール、プロクロラズ、プロパモカルブ、プロピコナゾール、プロキナジド（DPX-KQ926）、プロチオコナゾール（JAU 6476）、ピリフェノックス、ピラクロストロビン、ピリメタニル、ピロキロン、キノキシフェン、スピロキサミン、硫黄、テブコナゾール、テトラコナゾール、チアベンダゾール、チフルザミド、チオファネート-メチル、チラム、チアジニル、トリアジメホン、トリアジメノール、トリシクラゾール、トリフロキシストロビン、トリチコナゾール、バリダマイシン、ピンクロゾリンよりなる群の殺菌・殺カビ剤から選択される別の生物学的に活性な化合物または薬剤を（式Iの成分と膜形成剤または粘結剤以外に）少なくとも1種含む組成物（特に少なくとも1種の別の生物学的に活性な化合物または薬剤が、チラム、マネブ、マンコゼブおよびキャプタンよりなる群の殺菌・殺カビ剤から選択される組成物）である。

【0240】

通常、本発明の繁殖体コーティングは、式Iの化合物と、膜形成剤または固着剤とを含む。コーティングにはさらに、分散剤、界面活性剤、担体ならびに、任意に消泡剤および染料などの製剤用補助剤を含み得る。無脊椎有害生物防除効力を得るためのコーティングに必要な式Iの化合物の量（すなわち生物学的有効量）が、繁殖体のタイプ、式Iの化合物、植物を保護したい日数と程度、防除対象となる無脊椎有害生物、環境要因によって変わることは、当業者であれば分かるであろう。このコーティングは、繁殖体の発芽または

萌芽を阻害しないものでなければならず、標的となる無脊椎有害生物のライフサイクルにおいて植物に損傷を与える段階で植物の損傷を低減するのに一貫して効果のあるものとする。十分な式Ⅰの化合物を含むコーティングを用いることで、最大約120日またはそれ以上の日数で無脊椎有害生物を防除して植物を保護することが可能である。通常、式Ⅰの化合物の量は繁殖体の重量の約0.001から50%の範囲であり、種子であれば種子重量の約0.01から50%である方が普通であり、大きな種子には種子重量の約0.1から10%が最も一般的である。しかしながら、特に無脊椎有害生物防除保護期間を延ばす目的で小さな種子をペレット化するような場合には、最大約100%またはそれ以上と量を多くする方が有用なこともある。鱗茎、塊茎、球茎、根茎ならびに、これらを生育できる状態で切り取ったもの、茎および挿し葉の繁殖体では、式Ⅰの化合物の量は繁殖体重量の約0.001から5%の範囲が普通であり、繁殖体が小さくなればパーセンテージを高くして用いる。当業者であれば、所望のレベルの植食性無脊椎有害生物防除力を達成するのに必要な生物学的有効量を容易に判断することができよう。

【0241】

繁殖体コーティングの膜形成剤または粘結剤成分は、天然であっても合成であってもよく、かつコーティング対象となる繁殖体に植物毒性作用を持たない接着性ポリマーで構成されるものであると好ましい。この膜形成剤または固着剤については、ポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸ビニルコポリマー、加水分解ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン - 酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールコポリマー、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルメチルエーテル - 無水マレイン酸コポリマー、ワックス、ラテックスポリマー、エチルセルロースおよびメチルセルロースをはじめとするセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシメチルプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、アルギン酸塩、デキストリン、マルト - デキストリン、多糖類、脂肪、油、タンパク質、カラヤガム、ジャガーガム、トラガントガム、多糖類ガム、粘質物、アラビアゴム、セラック、塩化ビニリデンポリマーおよびコポリマー、ダイズベースのタンパク質ポリマーおよびコポリマー、リグノスルホネート、アクリルコポリマー、スターチ、ポリビニルアクリレート、ゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、キトサン、ポリエチレンオキシド、アクリルイミドポリマーおよびコポリマー、ポリヒドロキシエチルアクリレート、メチルアクリルイミドモノマー、アルギン酸塩、エチルセルロース、ポリクロロプレン、これらのシロップまたは混合物から選択できる。好ましい膜形成剤および粘結剤には、酢酸ビニルのポリマーおよびコポリマー、ポリビニルピロリドン - 酢酸ビニルコポリマー、水溶性ワックスがある。特に好ましいのが、ポリビニルピロリドン - 酢酸ビニルコポリマーと水溶性ワックスである。上記にてあげたポリマーには、従来技術において周知のものが含まれており、このうちいくつかはアグリマー (Agri mer) (登録商標) VA 6およびリコワックス (Licowax) (登録商標) KSTとして出ている。製剤に含まれる膜形成剤または固着剤の量は、繁殖体の重量の約0.001から100%の範囲が普通である。大きな種子の場合、膜形成剤または固着剤の量は一般に種子重量の約0.05から5%の範囲であり、小さな種子の場合はこの量は一般に約1から100%の範囲であるが、ペレット化時には種子重量の100%よりも多くすることも可能である。他の繁殖体では、膜形成剤または固着剤の量は一般に繁殖体重量の0.001から2%の範囲である。

【0242】

無脊椎有害生物防除用の本発明の繁殖体処理コーティングでは、製剤用補助剤として知られる材料を使用してもよく、これらの材料は当業者間で周知である。製剤用補助剤は、生成または繁殖体処理のプロセスを補助するものであり、分散剤、界面活性剤、担体、消泡剤、染料があるが、これに限定されるものではない。有用な分散剤としては、ボレスパース (Borresperse)TM CA、モーウェット (Morwet) (登録商標) D425などの高水溶性アニオン界面活性剤をあげることができる。有用な界面活性剤としては、プルロニック (Pluronic) (登録商標) F108、Brij (登録商標) 78などの高水溶性非イオン界面活性剤をあげることができる。有用な担体と

10

20

30

40

50

しては、水やアルコールなどの水溶性の油などの液体をあげることができる。また、有用な担体として、木粉、クレー、活性炭、珪藻土、微粒子無機固体、炭酸カルシウムなどのフィラーもあげることができる。使用できるクレーおよび無機固体には、カルシウムベントナイト、カオリン、陶土、タルク、パーライト、雲母、パーミキュライト、シリカ、石英粉末、モンモリロナイト、これらの混合物がある。消泡剤としては、ロードルシル (Rhodorasil) (登録商標) 416 などのポリオーガニックシロキサン (polyorganic siloxane) を含む水分散性液体があげられる。染料としては、プロ-ルジド (Pro-lized) (登録商標) コロラント・レッド (Colorant Red) などの水分散性液体着色料組成物があげられる。これは製剤用補助剤を余すところなく列挙したものではなく、コーティング対象となる繁殖体とコーティングに使用する式 I の化合物とに於いて他の承認されている材料を使用してもよいことは、当業者であれば理解できよう。製剤用補助剤の好適な例としては、本願明細書に列挙するものならびに、マッカチオン (McCutcheon)、2001、第2巻: Functional Materials、エムシー・パブリッシング・カンパニー (MC Publishing Company) 出版に列挙されているものがあげられる。使用する製剤用補助剤の量は可変であるが、通常は成分の重量が繁殖体重量の約 0.001 から 10000% の範囲になるようにし、100% を超えるパーセンテージで使用するのは主に小さな種子のペレット化の場合である。ペレット化しない種子であれば、通常は製剤用補助剤 (formulating aid) の量が種子重量の約 0.01 から 45% であり、一般に種子重量の約 0.1 から 15% である。種子以外の繁殖体の場合であれば、製剤用補助剤の量は通常、繁殖体重量の約 0.001 から 10% である。

10

20

【0243】

本発明のコーティングには、従来の種子コーティング塗布手段を利用することができる。式 I の化合物と固着剤とを含む製剤を繁殖体に転動造粒して微粉末または粉末を適用し、この微粉末または粉末を繁殖体に付着させて包装または輸送時に落ちないようにすることができる。また、微粉末または粉末を繁殖体の転動造粒層に直接加えた後、担体液を種子に噴霧して乾燥させる形で微粉末または粉末を適用してもよい。任意に固着剤を含む水などの溶媒で繁殖体の少なくとも一部を処理 (浸漬など) し、処理済みの部分を一定量の乾燥微粉末または粉末に浸漬する形で、式 I の化合物を含む微粉末および粉末を適用することも可能である。この方法は、茎を切り取ったもののコーティングに特に有用なものとなり得る。また、濡らした粉末、溶液、サスポエマルジョン、乳化分散可能な濃縮物、乳剤を水に加えた式 I の製剤を含む組成物に繁殖体を浸漬した後、乾燥させるか生育培地に直接植え付けることも可能である。鱗茎、塊茎、球茎、根茎などの繁殖体の場合は一般に、生物学的有効量の式 I の化合物を提供するのにコーティング層が 1 層あればよい。

30

【0244】

また、懸濁液濃縮物を繁殖体の転動造粒層に直接噴霧した上で繁殖体を乾燥させる形で繁殖体にコーティングをほどこしてもよい。あるいは、濡らした粉末、溶液、サスポエマルジョン、乳化可能な濃縮物、乳剤を水に加えたものなどの他のタイプの製剤を繁殖体に噴霧してもよい。この方法は種子にフィルムコーティングをほどこす際に特に有用である。当業者であればさまざまなコーティング装置ならびに方法を利用することができる。好適な方法には、P. コスターズ (Kosters) ら、Seed Treatment: Progress and Prospects、1994 BCPC Monograph No. 57 に列挙されている方法ならびに本願明細書に引用した各種文献に記載されている方法が含まれる。周知の 3 通りの手法として、ドラムコーターを用いる方法、流動層を用いる手法、噴流層を用いる方法があげられる。種子などの繁殖体をコーティングの前に事前にサイズ分類しておいてもよい。コーティング後、繁殖体を乾燥させ、サイズ分類用装置に移してサイズ分類してもよい。これらの装置は従来技術において周知であり、たとえば業界でコーン (トウモロコシ) 種子のサイズ分類に用いられる一般的な装置などがあげられる。

40

【0245】

50

コーティング種子の場合、種子とコーティング資材との混合には、多種多様な従来の種子コーティング装置のどれを使用してもよい。回転とコーティング塗布の速度は種子による。ワタの種子などの大きくて細長い種子であれば、最も要求を満たせる種子コーティング装置は、種子の回転作用を維持し、均一なカバレッジを容易にできるだけの十分なrpmで回転するリフト羽根 (lifting vane) 付き回転皿を備える装置である。液状で塗布される種子コーティング製剤の場合、種子の凝集を最小限に抑える乾燥が可能なだけの十分な時間をかけて種子コーティングを塗布する必要がある。強制空気または加熱強制空気をを用いることで、塗布速度を高められる場合がある。このプロセスはバッチプロセスであっても連続プロセスであってもよいことは、当業者であれば理解できよう。呼び名から想像できるように、連続プロセスでは製造時に種子を連続して流すことができる。新たな種子がムラのない流れで皿に入り、皿から出ていくコーティング済みの種子と入れ替わる。

10

【0246】

本発明の種子コーティング法は薄膜コーティングに限られるものではなく、種子ペレット化も含み得る。ペレット化法では一般に、種子の重量が2から100倍重くなり、これを播種機で使用するための種子の形状を改善する目的で 사용할こともできる。ペレット化組成物には、人工ポリマー (ポリビニルアルコール、加水分解ポリ酢酸ビニル、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルメチルエーテル-無水マレイン酸コポリマー、ポリビニルピロリジノンなど) または天然ポリマー (アルギン酸塩、カラヤガム、ジャガーガム、トラガントガム、多糖類ガム、粘質物など) などのバインダーの他に、クレー、粉状石灰石、粉末シリカなどの一般には不溶性の粒子状物質である固体希釈剤を含有させて嵩増ししてあるのが普通である。十分な層が構成されたら、粉衣を乾燥させてペレットを分級する。ペレットの製造方法については、アグロウ (Agrow)、The Seed Treatment Market、第3章、PJBパブリケーションズ・リミテッド (Publications Ltd.)、1994に説明されている。

20

【0247】

繁殖体に式Iの化合物でコーティングするのに適した組成物の成分および方法に関する上記以外の説明については、米国特許第4,443,637号、同第5,494,709号、同第5,527,760号、同第5,834,006号、同第5,849,320号、同第5,876,739号、同第6,156,699号、同第6,199,318号、同第6,202,346号、同第6,230,438号ならびに欧州特許出願公開第EP-1,078,563-A1号を参照のこと。

30

【0248】

以下の実施例E~Hは、種子にコーティングをほこどす過程を説明するものである。化合物番号は索引表Aの化合物を示している。

【0249】

実施例E

化合物208を含む組成物でコーティングしたワタ種子バッチの生成

ステップ1: 化合物208を含む流動性懸濁液の調製

表7に列挙する成分を含有する流動性懸濁液を調製した。

40

【0250】

【表 3 4】

表 7
流動性懸濁液中の成分量

成分	水を含む重量	水を含まない重量
化合物 208	15.60	52.28
アグリマー [®] VA 6	5.00	16.76
リコワックス [®] KST	5.00	16.76
ボレスパース TM CA	1.00	3.35
プルロニック [®] F-108	1.00	3.35
Brij [®] 78	2.00	6.70
ロードルシル [®] 416	0.20	0.67
プロールジド [®] コロラント・レッド	0.04	0.13
水	70.16	-

【0251】

アグリマー（登録商標）VA 6は、ポリビニルピロリドン - 酢酸ビニルコポリマーを含み、インターナショナル・スペシャリティ・プロダクツ（International Specialty Products）（ISP）から販売されている、軟化点が 106 の高水溶性膜形成粘結剤である。リコワックス（登録商標）KSTは、モンタンワックス酸とポリエチレングリコールエステルとを含み、クラリアント（Clariant）から販売されている、液滴形成点 59 の高水溶性膜形成粘結剤である。ボレスパースTM CAは、脱糖カルシウムリグノスルホネートを含み、ボレガード・リグノテック（Borregaard LignoTech）から販売されている、軟化点が 132

の高水溶性アニオン分散剤である。プルロニック（登録商標）F - 108は、ポリオキシプロピレン - ポリオキシエチレンブロックコポリマーを含み、BASFから販売されている、融点が 57 の高水溶性非イオン分散剤である。Brij（登録商標）78は、ステアリルアルコール（POE 20）を含み、ユニケマ（Uniqema）から販売されている、流動点 38 の高水溶性非イオン分散剤である。ロードルシル（登録商標）

416は、ポリオルガノシロキサンと乳化分散剤とを含み、ロディア（Rhodia）から販売されている、水分散性液体消泡剤である。プロールジド（登録商標）コロラント・レッドは、赤色着色料とカオリンクレーと非イオン界面活性剤とを含み、グスタフソン（Gustafson）から販売されている、水分散性液体着色料組成物である。

【0252】

まず Brij（登録商標）78（6.00 g）をぬるま湯（210.48 g）に溶解させ、続いてアグリマー（登録商標）VA 6（15.00 g）、リコワックス（登録商標）KST（15.00 g）、ボレスパースTM CA（3.00 g）、プルロニック（登録商標）F - 108（3.00 g）、Brij（登録商標）78（6.00 g）、ロードルシル（登録商標）416（0.6 g）およびプロールジド（登録商標）コロラント・レッド（0.12 g）中で強く混合して、懸濁担体（253.20 g）を調製した。化合物 208（15.6 g）をビーカーに入れ、続いて完全に混合した懸濁担体（84.4 g）の一部を加え、さらにヘラを使用して化合物 208 を懸濁担体でくるんだ。次に、10 mm のジェネレータープローブ（generator probe）を備えるポリトロン（Polytron）高速ローターステーター分散装置（Cantiaguard, Westbury, NY 11590 U.S.A. のブリンクマン・インスツルメンツ・インコーポレイテッド（Brinkman Instruments Inc.）から販売されている）を使用し、この装置で化合物 208 の凝塊を破壊して、混合物をさらに均質化した。

【0253】

10

20

30

40

50

粒度 0.5 mm に揃った高密度セラミック分散用メディアを容量の 80% まで仕込んで稼動させたミルに、上記にて得られたスラリーを移し、冷却した 33% エチレングリコール水溶液を粉碎チャンバの冷却ジャケットに通すことで冷却した。攪拌器を 4300 rpm で回転させた状態で、このスラリーを粉碎チャンバに 13 分間再循環させた。次に、循環パイプの端をミルの供給漏斗から回収瓶に移動し、できあがった極めて注入しやすい桃色の流動性懸濁液 (89.5 g) を得た。

【0254】

レーザ回折式の機器を使用して懸濁液中の微粉化 (粉碎) 粒子の直径を分析した。2 回の測定で平均値で算術平均粒子径を求めると 2.03 μm であり、粒子の 90% が直径 5.21 μm 未満、粒子の 10% が直径 0.30 μm 未満、粒子径の中央値は 1.0 μm であった。

10

【0255】

ステップ 2: 化合物 208 を含む組成物によるワタ種子のコーティング

ポットをひっくり返したときに種子を持ち上げるための逆向きに対向させた 2 枚のリフト羽根の入ったステンレス鋼製のポット (内径 12 cm、深さ 11 cm) にワタ種子 (ストーンビル (Stoneville) 4793 RR、122.5 g) を入れた。このポットを水平に対して 40 から 45° の角度に傾け、640 rpm で機械的に回転させることで、ポット内で良好な混合および転動造粒作用が得られるようにした。

【0256】

ステップ 1 で調製した流動体を、種子の転動造粒層に供給空気圧 10 ~ 11 psi (69 ~ 76 kPa) で直接噴霧し、微小な液滴を生成した。リザーバの重量を測定することで、種子表面に噴霧された流動性懸濁液の量を求めることができた。種子の転動造粒状態で手持ち式の噴霧器をポットの内部に向け、種子の転動造粒層の中央に直接噴霧した。種子の表面が粘性になるまで噴霧を続け、種子同士を凝集させた。さらに、噴霧器を停止させ、空気流をポット内に向けて送るように装着したノズルから室温にて低圧空気を種子に吹き付け、種子コーティングをすみやかに乾燥させた。このとき、次第に大きくなっていく転動造粒種子の音が、種子コーティングが十分に乾燥したことを判断する可聴信号の役割を果たした。その後乾燥用の空気流を遮断し、手持ち式の噴霧器を使った噴霧を再開した。この噴霧乾燥のサイクルを所望の量の流動性懸濁液が種子に塗布されるまで繰り返した。さらに、低流量の周囲空気に 60 時間曝露することで、種子コーティングの乾燥を完了させた。

20

30

【0257】

ビーズミル内の各種子をふやかした後、アセトニトリル抽出溶媒を加えて、各バッチから 10 粒の種子それぞれに塗布した化合物 208 の重量を求めた。抽出物を遠心処理し、上澄み (上清液) のアリコート を 10,000 : 1 に希釈した後、LC/MS で分析した。分析結果を表 8 にあげておく。

【0258】

【表 3 5】

表 8

化合物208の組成物でコーティングしたワタ種子での測定結果

測定	公称 1%バッチ	公称 2%バッチ	公称 3%バッチ
種子バッチ122.5gに噴霧した流動性懸濁液の重量	9.20 g	18.94 g	30.21 g
処理済み種子バッチの乾燥後の重量	124.76 g	127.10 g	129.87 g
処理済み種子バッチ表面の乾燥コーティングの重量	2.26 g	4.60 g	7.37 g
処理済み種子1粒の平均重量*	94 mg	101 mg	115 mg
種子1粒あたりの化合物208の平均重量*	1.2 mg	2.6 mg	4.4 mg
コーティング済みの種子表面の化合物208の平均重量%*	1.3%	2.6%	3.8%

* 10回繰り返した結果に基づく

【0 2 5 9】

実施例 F

化合物 2 0 8、4 8 4、4 8 6、5 0 2、5 0 9 または 5 1 5 を含む組成物でコーティングしたコーン種子バッチの生成

ステップ 1：化合物 2 0 8、4 8 4、4 8 6、5 0 2、5 0 9 または 5 1 5 を含む 6 種類の流動性懸濁液の調製

以下の表 9 に示す処方で各々が上記 6 種類の活性成分化合物のうちの 1 つを含有する 6 種類の流動性懸濁液を調製した。

【0 2 6 0】

【表 3 6】

表 9

流動性懸濁液中の成分量

成分	水を含む重量	水を含まない重量
化合物 208, 484, 486, 502, 509 または 515	15.00	51.3
アグリマー [®] VA 6	5.00	17.1
リコワックス [®] KST	5.00	17.1
ボレスパース [™] CA	1.00	3.42
プルロニック [®] F-108	1.00	3.42
Brij [®] 78	2.00	6.84
ロードシル [®] 416	0.20	0.68
プロールジド [®] コロラント・レッド	0.04	0.14
水	70.76	-

【0 2 6 1】

活性成分化合物以外の成分はいずれも実施例 E で説明したとおりである。

【0 2 6 2】

実施例 E のステップ 1 で説明したような方法で、各化合物の流動性懸濁液を調製した。懸濁液中の粒子の直径（すなわち表 1 0 の D i a .）を、同じく実施例 E のステップ 1 で説明した方法で分析した。湿式粉碎後に得られた粒径分布を表 1 0 に示す。

【0 2 6 3】

【表 3 7】

表 10

6種類の流動性懸濁液の粒度

	化合物 208	化合物 484	化合物 486	化合物 509	化合物 502	化合物 515
平均粒子Dia. =*	1.54 μm	1.17 μm	0.92 μm	2.24 μm	1.03 μm	0.68 μm
粒子Dia.の90% <*	3.08 μm	2.37 μm	2.04 μm	4.87 μm	2.30 μm	1.36 μm
粒子Dia.の中間値	1.27 μm	0.92 μm	0.59 μm	1.47 μm	0.67 μm	0.50 μm
粒子Dia.の10% < *	0.35 μm	0.30 μm	0.27 μm	0.34 μm	0.27 μm	0.26 μm

* 2回の測定の平均

「<」は未満を示す

10

【0 2 6 4】

ステップ 2：化合物 208、484、486、502、509 または 515 を含む別々の組成物でのコーン種子のコーティング

ポットをひっくり返したときに種子を持ち上げるための逆向きに対向させた 2 枚のリフト羽根の入ったステンレス鋼製のポット（内径 8.5 cm、深さ 8.3 cm）にコーン（トウモロコシ）種子（パイオニア（Pioneer） 3146 ロット番号 C92FA（親）、65 g）を入れた。このポットを水平に対して 40 から 45° の角度に傾け、110 rpm で機械的に回転させることで、ポット内で良好な混合および転動造粒作用が得られるようにした。

20

【0 2 6 5】

ステップ 1 で調製した 6 種類の流動体を、実施例 E のステップ 2 で説明した基本手順に従ってそれぞれコーン種子の転動造粒層に直接噴霧した。その後、種子を化学物質用のヒュームフード内で一晩乾燥させ、種子コーティングの乾燥を終了させた。表 11 に示すようにコーン種子表面の各微粉化化合物の公称で 3 重量%のコーティングを達成した。

【0 2 6 6】

【表 3 8】

30

表 11

別々の化合物の組成物でコーティングしたコーン種子での測定結果

測定	化合物 208	化合物 484	化合物 486	化合物 509	化合物 502	化合物 515
コーン種子バッチの重量	65 g	65 g	65.15 g	65 g	65.04 g	64.02 g
種子に噴霧した流動性懸濁液の重量	15.28 g	14.46 g	15.49 g	15.25 g	15.25 g	15.31 g
種子に送った流動性懸濁液の%	91.82%	88.62%	95.74%	92.96%	92.82%	91.78%
処理済み種子バッチの乾燥後の重量	68.03 g	67.88 g	68.48 g	68.31 g	68.66 g	67.93 g
種子 1 粒あたりの化合物の平均重量*	2.1 mg	1.92 mg	2.21 mg	2.13 mg	2.12 mg	2.11 mg
コーティング済み種子表面の化合物の平均重量%*	3.14%	2.87%	3.28%	3.17%	3.16%	3.19%

* 10 回繰り返した結果に基づく

40

【0 2 6 7】

実施例 G

化合物 208、276 または 483 を含む組成物でコーティングしたワタ種子バッチの生

50

成

ステップ 1：化合物 208、276 または 483 を含む 3 種類の流動性懸濁液の調製

実施例 F の表 9 に示すものと同じ処方で、各々が上記 3 種類の化合物のうちの 1 つを含有する 3 種類の流動性懸濁液を調製した。実施例 E のステップ 1 で説明したような方法で、各化合物の流動性懸濁液を調製した。懸濁液中の粒子の直径（すなわち表 10 の Dia.）を、同じく実施例 E のステップ 1 で説明した方法で分析した。湿式粉碎後に得られた粒径分布を表 12 に示す。

【0268】

【表 39】

表 12

3 種類の流動性懸濁液の粒度

	化合物 483	化合物 502	化合物 276
平均粒子Dia. =*	1.5 μm	1.01 μm	1.17 μm
粒子Dia.の90% <*	3.23 μm	2.23 μm	2.37 μm
粒子Dia.の中間値	1.11 μm	0.69 μm	0.92 μm
粒子Dia.の10% < *	0.33 μm	0.28 μm	0.3 μm

* 2回の測定の平均

「<」は未満を示す

【0269】

ステップ 2：化合物 208、276 または 483 を含む別々の組成物でのワタ種子のコーティング

ポットをひっくり返したときに種子を持ち上げるための逆向きに対向させた 2 枚のリフト羽根の入ったステンレス鋼製のポット（内径 6.5 cm、深さ 7.5 cm）にワタ種子（ストーンビル（Stoneville）4793 RR、33 g）を入れた。このポットを水平に対して 40 から 45° の角度に傾け、100 rpm で機械的に回転させることで、ポット内で良好な混合および転動造粒作用が得られるようにした。

【0270】

ステップ 1 で調製した 3 種類の流動体を、実施例 E のステップ 2 で説明した基本手順に従って転動造粒ワタ種子の別々のバッチに直接噴霧した。その後、種子を化学物質用のヒュームフード内で一晩乾燥させ、種子コーティングの乾燥を終了させた。表 13 に示すようにワタ種子の表面に公称で 3 重量 % の各微粉化化合物のコーティングを達成した。

【0271】

10

20

30

【表 4 0】

表 13

別々の化合物の組成物でコーティングしたワタ種子での測定結果

測定	化合物 483	化合物 502	化合物 276
ワタ種子バッチの重量	33 g	33 g	33 g
種子に噴霧した流動性懸濁液の重量	7.35 g	7.31 g	7.25 g
種子に送ったフローベール懸濁液の%	91.9%	95.77%	92.72%
処理済み種子バッチの乾燥後の重量	34.93 g	35.05 g	34.91 g
種子1粒あたりの化合物の平均重量*	1.01 mg	1.05 mg	1.01 mg
コーティング済み種子表面の化合物の平均重量%*	2.9%	3%	2.89%

* 10回繰り返した結果に基づく

【0 2 7 2】

実施例 H

化合物 5 0 2 を含む組成物でコーティングしたコーン種子バッチの生成

ステップ 1 : 1 5 % w / w の化合物 5 0 2 を含む流動性懸濁液の調製

実施例 F の表 9 に示す化合物以外は同じ成分を含有する化合物 5 0 2 の 1 5 % の流動性懸濁液を調製した。実施例 E のステップ 1 で説明したような方法で、化合物 5 0 2 の流動性懸濁液を調製した。懸濁液中の粒子の直径（すなわち表 1 0 の D i a . ）を、同じく実施例 E のステップ 1 で説明した方法で分析した。湿式粉碎後に得られた、結果としての粒径分布を表 1 4 に示す。

【0 2 7 3】

【表 4 1】

表 14

流動性懸濁液の粒度

	化合物 502
平均粒子Dia. =*	0.89 μm
粒子Dia.の90% <*	1.96 μm
粒子Dia.の中間値	0.58 μm
粒子Dia.の10% < *	0.27 μm

* 2回の測定の平均

「<」は未満を示す

【0 2 7 4】

ステップ 2 : 化合物 5 0 2 を含む組成物でのコーン種子のコーティング

ポットをひっくり返したときに種子を持ち上げるために逆向きに対向させた 2 枚のリフト羽根の入ったステンレス鋼製のポット（内径 1 7 c m 、深さ 1 6 c m ）にコーン（トウモロコシ）種子（パイオニア（P i o n e e r ）3 4 M 9 4 ハイブリッド・フィールド・コーン（H y b r i d F i e l d C o r n ））、5 7 5 g ）を入れた。このポットを水平に対して 4 0 から 4 5 ° の角度に傾け、2 0 0 r p m で機械的に回転させることで、ポット内で良好な混合および転動造粒作用が得られるようにした。

【0 2 7 5】

ステップ 1 で調製した 1 5 % w / w の流動体を、実施例 E のステップ 2 で説明した基本手順に従って転動造粒コーン種子の別々のバッチに直接噴霧した。その後、種子を化学物

質用のヒュームフード内で一晚乾燥させ、種子コーティングの乾燥を終了させた。表 15 に示すようにコーン種子の表面に公称で 0.15、0.29、0.58、1.09、1.75 重量%の微粉化化合物 502 のコーティングを達成した。コーティング済み種子表面の化合物 502 の平均重量%を、実施例 E のステップ 2 の方法に従って LC/MS で測定した。

【0276】

【表 42】

表15

化合物502の組成物でコーティングしたワタ種子での測定結果

測定	公称 1.75%バッチ	公称 1.09%バッチ	公称 0.58%バッチ	公称 0.29%バッチ	公称 0.15%バッチ
コーン種子バッチの重量	575 g	575 g	575.22 g	575.28 g	575 g
種子に噴霧した流動性懸濁液の重量	71.17 g	44.56 g	22.79 g	11.94 g	5.95 g
標的に送った流動性懸濁液の%	96.11%	95.18%	97.38%	93.42%	97.21%
処理済み種子バッチの乾燥後の重量	592.31 g	577.92 g	572.15 g	578.12 g	576.74 g
種子に送った化合物の算出重量	10.26 g	6.36 g	3.33 g	1.67 g	0.87 g
公称重量%種子コーティング	1.75%	1.09%	0.58%	0.29%	0.15%
コーティング済み種子表面の化合物502の平均重量%*	1.35%	--	0.42%	--	0.13%

* 10回繰り返した結果に基づく

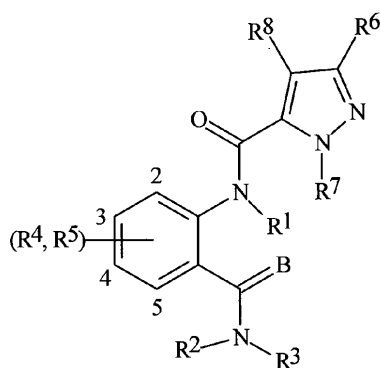
【0277】

以下に示す本発明の生物学的実施例での試験は、特定の節足動物有害生物から植物を保護する本発明による方法および組成物の効果を示すものである。しかしながら、これらの化合物によって得られる有害生物防除保護性はこれらの種に限定されるものではない。化合物の内訳に関しては索引表 A を参照のこと。以下の索引表では、次のような略号を使用する。t は第三級、n はノルマル、i はイソ、s は第 2 級、c はシクロ、Me はメチル、Et はエチル、Pr はプロピル、Bu はブチルである。したがって、i-Pr はイソプロピル、s-Bu は第 2 級ブチルといった具合である。略号「Ex.」は「実施例」の意味であり、これに続く数字はどの実施例で化合物を調製するかを示している。

【0278】

【表 4 3】

索引表 A



特に明記しない限り、 R^1 、 R^2 および R^3 はHであり、特に明記しない限りBはOである。「CN」は窒素ではなく炭素での結合である。

たとえば「CN-Ph」はイソシアノフェニルではなくシアノフェニルに特定される。

化合物	R^3	R^2	R^4, R^5	R^6	R^7	融点 (°C)
1	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	CH ₃	200–204
2 (実施例 1)	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	Et	123–126
3	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	CH ₃	233–235
4	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	Et	215–218
5	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CH ₃	Ph	238–239
6	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CH ₃	CH ₃	206–208
7	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CH ₃	CH ₂ CF ₃	246–248
8	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	Et	CF ₃	235–237
9	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CH ₃	CH ₃ , R^8 は Cl	205–207
10	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CH ₃	4-CF ₃ -Ph	256–258
11	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CH ₃	2-CF ₃ -Ph	204–206
12	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CH ₃	Ph	236–238
13	<i>i</i> -Pr	H	2-F	CH ₃	Ph	227–229
14	<i>i</i> -Pr	H	5-F	CH ₃	Ph	209–211
15	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CH ₃	Ph	233–234
16	<i>i</i> -Pr	H	H	CH ₃	Ph	215–217
17	<i>i</i> -Pr	H	2-NO ₂	CH ₃	Ph	236–237
18	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	Ph	240–242

【 0 2 7 9 】

【表 4 4】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
19 (実施例 2)	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	Ph	260–262	
20	<i>i</i> -Pr	H	2-I	CH ₃	Ph	250–251	
21	<i>i</i> -Pr	H	2-I	CH ₃	2-CF ₃ -Ph	251–253	
22	H	H	2-Me	CH ₃	Ph	253–255	
23	Et	Et	2-Me	CH ₃	Ph	182–184	
24	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	Ph	232–234	
25	<i>i</i> -Pr	H	2-I	CF ₃	Ph	271–273	10
26	<i>t</i> -Bu	H	2-I	CF ₃	Ph	249–250	
27	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CH ₃	<i>t</i> -Bu	210–211	
28	<i>i</i> -Pr	H	2-Br	CF ₃	Ph	257–259	
29	<i>i</i> -Pr	H	2-Br	CH ₃	Ph	246–247	
30	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-ピリジニル	237–238	
31	<i>i</i> -Pr	H	2,5-di-Cl	CF ₃	Ph	>250	
32	B は S, <i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	Ph	169–172	
33	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	208–209	20
34	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	234–235	
35	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	4-Cl-Ph	289–290	
36	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	4-Cl-Ph	276–278	
37	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-ピリジニル	239–240	
38	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-ピリミジニル	205–208	
39	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-(3-CH ₃ -ピリジニル)	183–187	
40	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₂ CF ₃	Ph	231–232	
41	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₂ CF ₃	Ph	206–207	
42	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₂ CF ₃	Ph	212–213	30
43	<i>i</i> -Pr	H	2-Br	CF ₂ CF ₃	Ph	219–222	
44	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	3-Cl-Ph	278–280	
45	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	3-Cl-Ph	272–273	
46	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-F-Ph	217–218	
47	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-F-Ph	220–221	
48	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	4-F-Ph	269–270	
49	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	4-F-Ph	279–280	
50	<i>i</i> -Pr	H	2-CF ₃	CF ₃	Ph	247–249	
51	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	255–258	40
52	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	3-F-Ph	277–278	
53	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	3-F-Ph	256–257	
54	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-CF ₃ -Ph	215–216	
55	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-CF ₃ -Ph	230–231	

【 0 2 8 0 】

【表 4 5】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
56	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-Br-Ph	207–208	
57	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-Br-Ph	239–240	
58	<i>i</i> -Pr	H	2-OCH ₃	CF ₃	Ph	215–216	
59	<i>i</i> -Pr	H	5-Cl	CF ₃	2-(3-CH ₃ -ピリジニル)	224–225	
60	<i>i</i> -Pr	H	5-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	179–181	
61	<i>s</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	Ph	>240	
62	<i>c</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	Ph	>240	10
63	Et	H	2-Cl	CF ₃	Ph	>240	
64	<i>t</i> -Bu	H	2-CF ₃	CF ₃	Ph	230–233	
65	Et	H	2-CF ₃	CF ₃	Ph	246–249	
66	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	H	2-CF ₃	CF ₃	Ph	215–217	
67	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	H	2-CF ₃	CF ₃	Ph	220–223	
68	<i>i</i> -Pr	H	5-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	230–233	
69	<i>i</i> -Pr	H	5-Me	CF ₃	2-チアゾリル	201–203	
70	<i>i</i> -Pr	H	5-Me	CF ₃	2-ピラジニル	252–253	
71	<i>i</i> -Pr	H	5-Me	CF ₃	4-ピリジニル	224–228	20
72	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	<i>i</i> -Pr	236–243	
73	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-CH ₃ -Ph	211–212	
74	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-CH ₃ -Ph	232–234	
75	<i>i</i> -Pr	H	2-Br	CF ₃	2-Cl-Ph	247–248	
76	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	216–217	
77 (実施例 3)	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-(3-CF ₃ -ピリジニル)	227–230	
78	CH ₂ CH ₂ Cl	H	2-Cl	CF ₃	Ph	237–242	
79	CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	H	2-Cl	CF ₃	Ph	233–239	
80	CH(CH ₃)CO ₂ CH ₃	H	2-Cl	CF ₃	Ph	221–222	30
81	CH(<i>i</i> -Pr)CO ₂ CH ₃	H	2-Cl	CF ₃	Ph	212–213	
	(<i>S</i> 配置)						
82	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2,6-di-Cl-Ph	267–268	
83	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2,6-di-Cl-Ph	286–287	
84	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	Br	Ph	253–255	
85	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	Br	Ph	247–248	
86	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	<i>i</i> -Bu	205–210	
87	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	CH ₂ Ph	235–237	
88	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-(3-CH ₃ O-ピリジニル)	221–222	40
89	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	3-ピリジニル	260–261	
90	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	4-キノリニル	>260	
91	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CN	2-(3-Cl-ピリジニル)	203–204	

【表 4 6】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
92	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2,4-di-F-Ph	245–246	
93	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2,4-di-F-Ph	252–253	
94	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-Et-Ph	207–209	
95	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-Et-Ph	221–222	
96	<i>i</i> -Pr	H	H	CF ₃	2-Cl-Ph	206–207	
97	<i>t</i> -Bu	H	H	CF ₃	2-Cl-Ph	197–198	
98	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	H	H	CF ₃	2-Cl-Ph	145–148	10
99	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	H	H	CF ₃	2-Cl-Ph	158–160	
100	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	H	2-Cl	CF ₃	Ph	184–186	
101	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	H	2-Cl	CF ₃	Ph	217–218	
102	<i>n</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	Ph	247–248	
103	<i>i</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	Ph	244–245	
104	CH ₃	H	2-Cl	CF ₃	Ph	>250	
105	<i>i</i> -Pr	Me	2-Cl	CF ₃	Ph	193–194	
106	CH ₂ C≡CH	H	2-Cl	CF ₃	Ph	>250	20
107	CH ₂ CH=CH ₂	H	2-Cl	CF ₃	Ph	248–249	
108	CH ₂ (2-フラニル)	H	2-Cl	CF ₃	Ph	246–247	
109	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	4-(3,5-ジ-Cl-ピリジニル)	239–242	
110	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	4-(3,5-ジ-Cl-ピリジニル)	229–231	
111	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	194–195	
112	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	181–183	
113	<i>s</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	199–200	
114	<i>c</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	234–235	
115	<i>n</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	222–223	30
116	<i>i</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	235–237	
117	Me	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	242–243	
118	<i>i</i> -Pr	Me	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	90–93	
119	CH ₂ C≡CH	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	215–216	
120	Et	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	228–229	
121	CH ₂ CH=CH ₂	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	227–228	
122	CH ₂ (2-フラニル)	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	218–219	
123	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	H	2-Me	CF ₃	Ph	179–180	
124	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	H	2-Me	CF ₃	Ph	219–220	40
125	<i>s</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	Ph	244–245	
126	<i>c</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	Ph	>250	
127	<i>n</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	Ph	238–239	
128	<i>i</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	Ph	237–238	

【表 4 7】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
129	Me	H	2-Me	CF ₃	Ph	263–265	
130	<i>i</i> -Pr	Me	2-Me	CF ₃	Ph	178–179	
131	CH ₂ C≡CH	H	2-Me	CF ₃	Ph	253–254	
132	Et	H	2-Me	CF ₃	Ph	244–245	
133	CH ₂ CH=CH ₂	H	2-Me	CF ₃	Ph	240–241	
134	CH ₂ (2-フラニル)	H	2-Me	CF ₃	Ph	245–246	
135	<i>i</i> -Pr	H	2-OCHF ₂	CF ₃	2-Cl-Ph	200–201	10
136	<i>i</i> -Pr	H	2-OCH ₃	CF ₃	2-Cl-Ph	206–207	
137	<i>i</i> -Pr	H	2-I	CF ₃	2-Cl-Ph	253–256	
138	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	Br	2-Cl-Ph	147–150	
139	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	Br	2-Cl-Ph	246–247	
140	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-CH ₃ O-Ph	218–219	
141	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-CH ₃ O-Ph	243–244	
142	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	1-イソキノリル	252–253	
143	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	217–218	20
144	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	207–208	
145	<i>s</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	216–217	
146	<i>c</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	261–262	
147	<i>n</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	231–232	
148	<i>i</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	255–256	
149	Me	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	233–235	
150	<i>i</i> -Pr	Me	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	127–128	
151	CH ₂ C≡CH	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	226–227	
152	Et	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	244–246	30
153	CH ₂ CH=CH ₂	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	235–236	
154	CH ₂ (2-フラニル)	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	207–208	
155	<i>i</i> -Pr	H	C≡CH	CF ₃	2-Cl-Ph	228–230	
156	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	C≡CH	2-Cl-Ph	219–222	
157	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	H	H, R ⁸ は CH ₃	220–223	
158	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CH ₃	Ph, R ⁸ は Cl	209–210	
159	B は S, <i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	Ph	169–174	
160	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2,6-di-F-Ph	223–225	
161	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-6-F-Ph	203–206	40
162	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-6-F-Ph	218–221	
163	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2-F-Ph	232–233	
164	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	250–251	

【表 4 8】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
165		H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	>250	
166	Et	Et	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	243–247	
167	Me	Me	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	234–235	
168	Et	Et	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	237–238	
169	Me	Me	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	225–226	10
170	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-ピラジニル	242–243	
171	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2-Cl-Ph	>260	
172	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	176–177	
173	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	196–197	
174	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	197–198	
175	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	202–203	
176	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-I-Ph	221–222	
177	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-I-Ph	238–240	
178	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-(HC≡C)-Ph	215–217	20
179	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-(HC≡C)-Ph	244–246	
180	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-4-F-Ph	203–205	
181	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-4-F-Ph	218–219	
182	Et	Et	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	243–247	
183	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2,6-di-Me-Ph	259–260	
184	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2,6-di-Me-Ph	268–269	
185	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2,6-di-Cl-4-CN-Ph	*	
186	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-CN-Ph	225–235	30
187	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-(CF ₃ O)-Ph	214–215	
188	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-(CF ₃ O)-Ph	223–224	
189	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-Br-4-F-Ph	202–203	
190	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-Br-4-F-Ph	222–223	
191	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Me-ピラジニル)	205–207	
192	Me	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	215–220	
193	CH ₂ C≡CH	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	197–198	
194	Me	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	193–196	
195	Et	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	204–206	40
196	CH ₂ C≡CH	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	177–178	
197	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	4-(8-Cl-キノリニル)	>250	
198	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	4-(2-Me-キノリニル)	>250	
199	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	4-(2-Me-キノリニル)	>250	

【 0 2 8 4 】

【表 4 9】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
200	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	4-(7-Cl-キノリニル)	>250	
201	<i>i</i> -Pr	H	2,4-Br ₂	CF ₃	2-Cl-Ph	233–234	
202	<i>i</i> -Pr	H	2-Br	Br	2-Cl-Ph	255–258	
203	Me	H	2-Me	Br	2-Cl-Ph	236–237	
204	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	Br	2-Cl-Ph	260–261	
205	Et	H	2-Me	Br	2-Cl-Ph	254–255	
206	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	Br	2-Cl-Ph	259–260	10
207	<i>c</i> -Bu	H	2-Cl	CN	2-(3-Cl-ピリジニル)	177–180	
208 (実施例 4,5)	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	237–239	
209	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	4-(6-Cl-キノリニル)	>250	
210	Me	Me	2-Me	CF ₃	4-(6-Cl-キノリニル)	>250	
211	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CN	2-(3-Cl-ピリジニル)	195–200	
212	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	CN	2-(3-Cl-ピリジニル)	>250	
213	Et	H	2-Cl	CN	2-(3-Cl-ピリジニル)	200–205	
214	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Me-ピラジニル)	225–230	
215	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Me-ピラジニル)	235–240	20
216	Et	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Me-ピラジニル)	210–220	
217	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	3-(2-Cl-ピリジニル)	*	
218	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2,3-di-Cl-Ph	217–219	
219	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	2,3-di-Cl-Ph	254–256	
220	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2,3-di-Cl-Ph	208–209	
221	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	2,3-di-Cl-Ph	232–233	
222	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-Br	Br	2-Cl-Ph	239–241	
223	Me	H	2-Me-4-Br	Br	2-Cl-Ph	150–152	
224	Et	H	2-Me-4-Br	Br	2-Cl-Ph	223–225	30
225	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Br	Br	2-Cl-Ph	197–198	
226	Me	H	2-Me	CF ₃	2-F-Ph	245–247	
227	CH ₂ C≡CH	H	2-Me	CF ₃	2-F-Ph	222–227	
228	Me	Me	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	234–236	
229	CH ₂ C≡CH	H	2-Me-4-Br	Br	2-Cl-Ph	187–188	
230	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Me-ピリジニル)	224–225	
231	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	230–233	
232	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-ピラジニル	252–253	
233	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-チアゾリル	201–203	40
234	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	4-ピリジニル	224–228	
235	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	249–250	

【表 5 0】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
236	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	Ph, R ⁸ は CH ₃	246–248	
237	Me	Me	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	234–235	
238	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	CH=CHCH ₃	225–228	
239	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-6-Me-Ph		
240	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-6-Me-Ph		
241	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	4-CN-Ph	*	
242	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2,6-di-Cl-4-CN-Ph	*	10
243	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-4-CN-Ph	*	
244	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CN	Ph	*	
245	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	4-CN-Ph	271–272	
246	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	3-CN-Ph	263–264	
247	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-4-CN-Ph	*	
248	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CN	Ph	*	
249	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	3-CN-Ph	*	
250	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-Me-4-F-Ph	204–206	
251	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-Me-4-F-Ph	212–213	20
252	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2,4-di-Me-Ph	189–190	
253	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	2,4-di-Me-Ph	197–198	
254	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	2,4-di-Me-Ph	234–235	
255	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	<i>n</i> -Bu, R ⁸ は Cl	95–98	
256	Me	H	2-Cl	CF ₃	4-(7-Cl-キノリニル)	>250	
257	Et	H	2-Cl	CF ₃	4-(7-Cl-キノリニル)	>250	
258	CH ₂ CH=CH ₂	H	2-Cl	CF ₃	4-(7-Cl-キノリニル)	>250	
259	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	4-(8-Cl-キノリニル)	>250	30
260	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-(3-CN-ピリジニル)	237–239	
261	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	1-(6-Cl-イソキノリニル)	>250	
262	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	1-(6-Cl-イソキノリニル)	227–229	
263	Me	Me	2-Me	CF ₃	1-(6-Cl-イソキノリニル)	>250	
264	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-4-CN-6-Me-Ph	*	
265	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Br	Br	2-Cl-Ph	187–188	
266	CH ₂ CH(OCH ₃) ₂	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	205–207	
267	CH ₂ CH(OCH ₃) ₂	Me	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	185–190	
268	CH ₂ CH ₂ CH(OCH ₃) ₂	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	85–90	40
269	Me	H	2-Me	CF ₃	2,6-di-Cl-Ph	280–282	
270	Et	H	2-Me	CF ₃	2,6-di-Cl-Ph	274–275	
271	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	2,6-di-Cl-Ph	285–286	
272	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	2,6-di-Cl-Ph	290–291	

【表 5 1】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
273	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	H	2-Cl-Ph	*	
274	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	H	2-Me-Ph	*	
275	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	H	2-F-Ph	*	
276	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	206–209	
277	CH ₂ CH ₂ CN	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	189–195	
278	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CN	2-Cl-Ph	*	
279	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-(3-CH ₃ O-ピラジニル)	195–200	10
280	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	Br	2,6-di-Cl-Ph	265–267	
281	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	Br	2,6-di-Cl-Ph	282–284	
282	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	Br	2,6-di-Cl-Ph	277–279	
283	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	Br	2,6-di-Cl-Ph	296–298	
284	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	Br	2-Cl-4-F-Ph	236–238	
285	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	Br	2-Cl-4-F-Ph	249–250	
286	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	Br	2-Cl-4-F	176–177	
287	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	Br	2-Cl-4-F-Ph	257–258	20
288	<i>i</i> -Pr	H	2-I	Br	2-Cl-4-F	227–229	
289	<i>c</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	230–231	
290	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	231–234	
291	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	245–248	
292	Et	H	2-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	219–222	
293	Et	H	2-Me	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	217–220	
294	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	237–240	
295	CH ₂ CN	H	2-Me	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	227–229	
296	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CN	2-(3-Cl-ピリジニル)	215–225	30
297	<i>c</i> -Bu	H	2-Me	CN	2-(3-Cl-ピリジニル)	105–115	
298	<i>c</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	187–190	
299	<i>c</i> -ベンチル	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	190–195	
300	<i>s</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	170–180	
301	<i>c</i> -ベンチル	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	215–222	
302	<i>s</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	210–220	
306	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	204–206	
307	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	210–213	
308	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	237–239	40
309	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	159–162	
310	CH(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	H	2-Me	CN	2-(3-Cl-ピリジニル)	165–175	
311	<i>c</i> -ヘキシル	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	250–260	
312	CH(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	200–210	

【表 5 2】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
313	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	239–240	
314	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-5-CN-Ph	*	
315	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	H	2-(3-Cl-ピリジニル)	111–115	
316	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-CO ₂ Me-Ph		
317	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2,6-di-Cl-Ph	230–233	
318	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2,6-di-Cl-Ph	>250	
319	Me	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2,6-di-Cl-Ph	228–230	10
320	CH ₂ CN	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2,6-di-Cl-Ph	228–230	
321	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	223–224	
322	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-4-CF ₃ -6-Cl-Ph	206–207	
323	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	5-(1,3-ジ-Me-4-Cl-ピラゾリル)		
324	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-(4,6-ジ-Me-ピリミジニル)	220–222	
325	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-(4,6-ジ-Me-ピリミジニル)	152–154	
326	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	2-(4,6-ジ-Me-ピリミジニル)	124–127	
327	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	2-(4,6-ジ-Me-ピリミジニル)	179–182	20
328	<i>i</i> -Pr	H	4-I	CF ₃	2-Cl-Ph	218–219	
329	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-OCH ₃	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	187–188	
330	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-F-4-Cl-5-(<i>i</i> -PrO)-Ph	214–216	
331	CH ₂ CN	H	2-Me	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	190–195	
332	Et	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	217–219	
333	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2,3-di-Cl-Ph	>250	
334	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2,5-di-Cl-Ph	>250	
335	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl-4-Br	CF ₃	2,3-di-Cl-Ph	251–253	30
336	CH ₂ CN	H	2-Cl	CF ₃	2,3-di-Cl-Ph	185–190	
337	CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₃	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	197–200	
338	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SCH ₃	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	185–190	
339	CH ₂ (2-フラニル)	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	210–215	
340	CH ₂ C(=CH ₂)CH ₃	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	225–229	
341	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	215–218	
342	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	210–212	
343	CH ₂ CH ₂ Cl	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	206–216	
344	CH ₂ CH ₂ OH	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	217–220	40
345	CH(CH ₃)CH ₂ OH	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	110–115	
346	CH ₂ CH(Br)CH ₂ Br	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	217–220	
347	CH ₂ CO ₂ CH ₃	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	>250	
348	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	>250	

【表 5 3】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)
349	CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	207-212
350	CH(CH ₂ OH)CH ₂ CH ₃	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	173-176
351	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-(5-CF ₃ -ピリジニル)	270-275
352	Et	H	2-Me	CF ₃	2-(3,6-ジ-Me-ピラジニル)	210-215
353	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-(3,6-ジ-Me-ピラジニル)	215-220
354	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	2-(3,6-ジ-Me-ピラジニル)	265-270
355	Et	H	2-Cl	CF ₃	2-(3,6-ジ-Me-ピラジニル)	214-217
356	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-(3,6-ジ-Me-ピラジニル)	215-218
357	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	OCH ₃	2-Cl-Ph	137-140
358	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	OCH ₃	2-Cl-Ph	155-158
359	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	Me	2-Cl-Ph	151-154
360	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	Me	2,6-di-Cl-Ph	242-244
361	CH ₂ CH(OH)CH ₃	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	123-125
362	CH ₂ CH(OH)CH ₂ CH ₃	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	175-180
363	CH ₂ CN	H	2,4-di-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	142-143
364	<i>c</i> -Pr	H	2,4-di-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	213-214
365	CH ₂ CN	H	2,4-di-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	201-202
366	<i>i</i> -Pr	H	2,6-di-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	204-205
367	<i>t</i> -Bu	H	2,6-di-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	242-243
368	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	2-(5-CF ₃ -ピリジニル)	220-230
369	C(CH ₃) ₂ CH ₂ OH	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	205-210
370	CH ₂ CH ₂ F	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	127-130
371	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-(4-Me-ピリミジニル)	196-197
372	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-(4-Me-ピリミジニル)	208-210
373	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	2-(4-Me-ピリミジニル)	180-182
374	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	2-(4-Me-ピリミジニル)	182-184
375	<i>s</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Et-ピラジニル)	160-165
376	Et	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Et-ピラジニル)	185-190
377	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Et-ピラジニル)	180-183
378	CH ₂ CF ₂ CF ₃	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	258-260
379	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Et-ピラジニル)	180-185
380	CH ₂ CF ₃	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	262-264
381	CH ₂ CN	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	192-193
382	CH(CH ₃)CH ₂ OH	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	203-205
383	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	Cl	2-Cl-Ph	207-209
384	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	Cl	2-Cl-Ph	236-237
385	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	I	2-Cl-Ph	225-226

10

20

30

40

【表 5 4】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
386	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	I	2-Cl-Ph	251–253	
387	CH(CH ₃)CH ₂ Cl	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	212–214	
388	H	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	217–220	
389	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	4-(5,6-ジ-Me-ピリミジニル)	218–220	
390	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	4-(5,6-ジ-Me-ピリミジニル)	212–214	
391	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	4-(2,5,6-トリ-Me-ピリミジニル)	162–164	
392	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	4-(5,6-ジ-Me-ピリミジニル)	162–164	10
393	CH ₂ CH(OH)CH ₃	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	207–209	
394	H	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	230–232	
395	CH ₂ CH(Cl)CH ₃	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	230–232	
396	CH ₂ CH ₂ CN	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	215–217	
397	CH ₂ CH ₂ F	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	212–214	
398	CH ₂ CH ₂ CN	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	*	
399	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Br	CN	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
400	CH ₂ CN	H	2-Me-4-CF ₃	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	211–213	20
401	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2,5-di-F-Ph	179–181	
402	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Br	CN	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
403	<i>t</i> -Bu	H	2,4-di-Br	CN	2-(3-Cl-ピリジニル)	145–147	
404	Me	H	2,4-di-Br	CN	2-(3-Cl-ピリジニル)	165–168	
405	Et	H	2,4-di-Br	CN	2-(3-Cl-ピリジニル)	179–181	
406	Me	H	2-Me-4-Br	Me	2-(3-Cl-ピリジニル)	141–143	
407	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-Br	Me	2-(3-Cl-ピリジニル)	161–163	
408	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Br	Me	2-(3-Cl-ピリジニル)	141–143	
409	Et	H	2-Me-4-Br	Me	2-(3-Cl-ピリジニル)	161–163	30
410	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	Me	2-(3-Cl-ピリジニル)	193–195	
411	Me	H	2-Me	Me	2-(3-Cl-ピリジニル)	194–196	
412	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	CN	2-(3-Cl-ピリジニル)	188–190	
413	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-Cl	CN	2-(3-Cl-ピリジニル)	148–151	
414	Me	H	2-Me-4-Cl	CN	2-(3-Cl-ピリジニル)	182–184	
415	Me	H	2-Me	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	210–212	
416	H	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	203–205	
417	H	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	243–245	
418	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	5-(1,3-ジ-Me-4-Cl-ピラゾリル)		40
419	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	5-(1,3-ジ-Me-4-Cl-ピラゾリル)		
420	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	5-(1,3-ジ-Me-4-Cl-ピラゾリル)		
421	CH ₂ CN	H	2-Br-4-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	149–150	
422	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	Cl	2-Cl-Ph	180–181	

【表 5 5】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
423	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Br	Br	2,6-di-Cl-Ph	238–239	
424	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl-4-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	170–171	
425	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl-4-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	167–169	
426	Me	H	2-Cl-4-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	162–164	
427	H	H	2-Me-4-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	235–237	
428	Me	H	5-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	207–208	
429	CH ₂ CN	H	5-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	178–179	10
430	Me	H	5-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	166–167	
431	CH ₂ CN	H	5-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	191–192	
432	H	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	243–244	
433	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	4-ピリミジニル		
434	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	4-ピリミジニル		
435	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	4-ピリミジニル		
436	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	4-ピリミジニル		
437	<i>i</i> -Pr	H	2,3-di-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	173–175	20
438	<i>t</i> -Bu	H	2,3-di-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	149–150	
439	Me	H	2,3-di-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	164–166	
440	H	H	2,3-di-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	201–203	
441	H	H	2-Cl-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	240–242	
442	H	H	2-Cl-4-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	223–225	
443	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	4-(5-Cl-ピリミジニル)		
444	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	4-(5-Cl-ピリミジニル)		
445	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	4-(5-Cl-ピリミジニル)		
446	<i>c</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	224–228	30
447	CH ₂ CN	H	2-Me-4-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	232–234	
448	CH ₂ CN	H	2-Me-4-I	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	221–222	
449	Me	H	2,4-di-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	232–233	
450	Et	H	2,4-di-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	247–248	
451	<i>t</i> -Bu	H	2,4-di-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	223–224	
452	CH ₂ CN	H	2,4-di-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	229–231	
453	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	5-(1-Me-ピラゾリル)		
454	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	5-(1-Me-ピラゾリル)		
455	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	5-(1-Me-ピラゾリル)		40
456	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	5-(1-Me-ピラゾリル)		
457	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	4-(2,6-ジ-Me-5-Cl-ピリミジニル)		
458	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	4-(2,6-ジ-Me-5-Cl-ピリミジニル)		

【表 5 6】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
459	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	4-(2,6-ジ-Me-5-Cl-ピリジニル)		
460	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	4-(2,6-ジ-Me-5-Cl-ピリジニル)		
461	Et	H	2-Me	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	220-221	
462	Me	H	2-Me	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	217-218	
463	CH ₂ C≡CH	H	2,4-di-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	199-201	
464	CH ₂ C≡CH	H	2-Me-4-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	219-221	
465	H	H	2-Me-4-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	231-233	10
466	H	H	2,4-di-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	245-247	
467	CH ₂ C≡CH	H	2,4-di-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	166-168	
468	H	H	2-Me	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	243-244	
469	H	H	2-Me-4-I	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	241-242	
470	CH ₂ CN	H	2-Me-4-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	225-226	
471	CH ₂ C≡CH	H	2-Me-4-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	218-220	
472	H	H	2-Me-4-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	224-225	
473	H	H	2,4-di-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	250-252	
474	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	2-(3-Me-ピリジニル)	228-229	20
475	Me	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	2-(3-Me-ピリジニル)	226-227	
476	<i>t</i> -Bu	H	2-Me	CF ₃	5-(1-Me-4-Cl-ピラゾリル)		
477	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	5-(1-Me-4-Cl-ピラゾリル)		
478	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4- (HOCH ₂)	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	199-201	
479	CH ₂ C≡CH	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	200-202	
480	B は S, <i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	214-217	
481	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4- CO ₂ Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	204-206	30
482	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4- CONHMe	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	168-170	
483	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	197-198	
484 (実施例 6)	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	195-196	
485	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	223-225	
486 (実施例 7)	Me	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	185-186	
487	<i>i</i> -Pr	H	2-Br-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	192-193	
488	<i>t</i> -Bu	H	2-Br-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	246-247	40
489	Me	H	2-Br-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	162-163	

【表 5 7】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
490	Et	H	2-Br-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	188–189	
491	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	200–201	
492	<i>t</i> -Bu	H	2,4-di-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	170–172	
493	Me	H	2,4-di-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	155–157	
494	Et	H	2,4-di-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	201–202	
495	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	247–248	
496	Et	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	192–193	10
497	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-F	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	179–180	
498	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	185–187	
499	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-CF ₃	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	235–236	
500	Et	H	2-Me-4-CF ₃	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	216–217	
501	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-I	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	188–189	
502 (実施例 11)	Me	H	2-Me-4-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	162–164	
503	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	159–161	
504	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	162–163	
505	Me	H	2,4-di-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	166–168	20
506	<i>t</i> -Bu	H	2,4-di-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	210–212	
507	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	188–190	
508	<i>t</i> -Bu	H	2,4-di-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	179–180	
509 (実施例 10)	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	159–161	
510	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	200–202	
511	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	143–145	
512	Me	H	2-Cl-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	171–173	
513	Me	H	2-Me-4-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	147–149	
514	Me	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	222–223	30
515 (実施例 8)	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	173–175	
516 (実施例 9)	Me	H	2-Me-4-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	225–226	
517	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	163–165	
518	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	152–153	
519	Me	H	2-Me-4-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	140–141	
520	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	215–221	
521	Me	H	2-Me-4-I	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	199–200	
522	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-CF ₃	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	148–149	40
523	Et	H	2-Me-4-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	199–200	
524	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	197–199	
525	Me	H	2,4-di-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	188–190	
526	<i>t</i> -Bu	H	2,4-di-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	194–196	

【表 5 8】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
527	Et	H	2,4-di-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	192-194	
528	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	197-199	
529	Me	H	2,4-di-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	205-206	
530	<i>t</i> -Bu	H	2,4-di-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	172-173	
531	Et	H	2,4-di-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	206-208	
532	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-F	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	124-125	10
533	Et	H	2,4-di-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	196-197	
534	Me	H	2,4-di-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	245-246	
535	Et	H	2,4-di-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	214-215	
536	Et	H	2-Me-4-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	194-196	
537	Me	H	2-Me-4-I	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	229-230	
538	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-I	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	191-192	
539	Me	H	2-Me-4-CF ₃	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	249-250	
540	Et	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	163-164	
541	Et	H	2-Me-4-I	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	199-200	20
542	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-I	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	242-243	
543	Et	H	2-Me-4-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	194-195	
544	Me	H	2-Me-4-F	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	213-214	
545	Et	H	2-Me-4-F	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	212-213	
546	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-F	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	142-143	
547	Me	H	2-Me-4-F	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	214-215	
548	Et	H	2-Me-4-F	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	205-205	
549	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-F	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	206-208	
550	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	184-185	30
551	Me	H	2-Me-4-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	180-182	
552	Et	H	2-Me-4-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	163-165	
553	Et	H	2-Me-4-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	192-194	
554	Me	H	2-Me-4-I	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	233-234	
555	Et	H	2-Me-4-I	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	196-197	
556	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-I	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	189-190	
557	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-I	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	228-229	
558	CH(CH ₃)Ph	H	H	CF ₃	Me	212-214	40
559	CH(CH ₃)Ph	H	H	CF ₃	Et	202-203	
560	CH ₂ CH ₂ N(<i>i</i> -Pr)	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	188-190	
561	CH ₂ (4-(2,2-ジ-Me-[1,3]-ジオキサニル))	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	195-200	
562	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-CH ₂ NHC(=O)CF ₃ -Ph	*	

【表 5 9】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
563	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-CH ₂ NH ₂ -Ph HCl	*	
564	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2,4-ジ-Cl-5-OCH ₂ C≡CH-Ph	246-249	
565	CH ₂ (2-テトラヒドロフランル)	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	222-225	
566	CH ₂ (2-オキシラニル)	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	183-185	
567	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	132-135	
568	OCH(CH ₃) ₂	H	2-Cl	CF ₃	2-Cl-Ph	218-219	10
569	OCH(CH ₃) ₂	H	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	205-206	
570	OCH(CH ₃) ₂	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	210-211	
571	OCH(CH ₃) ₂	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	196-198	
572	<i>i</i> -Pr	H	2-Me	CF ₃	2-CONHMe-Ph	*	
573	Me	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	208-210	
574	<i>i</i> -Pr	H	2-Br-4-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	127-128	
575	<i>t</i> -Bu	H	2-Br-4-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	159-160	
576	Et	H	2-Br-4-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	224-225	
577	Me	H	2-Br-4-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	208-209	20
578	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	224-225	
579	Me	H	2-Me-4-Cl	I	2-(3-Cl-ピリジニル)	208-209	
580	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	I	2-(3-Cl-ピリジニル)	183-184	
581	H	H	2-Me-4-Cl	I	2-(3-Cl-ピリジニル)	228-230	
582	Me	H	2-Me-4-Cl	Br	2-Cl-4-F-Ph	250-251	
583	H	H	2-Me-4-Cl	Br	2-Cl-4-F-Ph	229-229	
584	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	Br	2-Cl-4-F-Ph	189-190	
585	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-Cl	Br	2-Cl-4-F-Ph	247-249	
586	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-NO ₂	CF ₃	2-Cl-Ph	*	30
587	Ph	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	243-244	
588	2-Me-Ph	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	249-251	
589	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-NO ₂	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	170-172	
590	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-NO ₂	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
591	Me, B は S	H	2-Me	CF ₃	2-Cl-Ph	164-167	
592	<i>i</i> -Pr	H	2-NO ₂	CF ₃	2-Cl-Ph	*	
593	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	OCHF ₂	2-Cl-Ph	177-179	
594	Me	Me	2,4-di-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	151-152	40
595	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	H	2,4-di-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	162-163	
596	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	H	2,4-di-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	174-175	
597	CH(CH ₃)CH ₂ OH	H	2,4-di-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	148-149	

【 0 2 9 5 】

【表 6 0】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
598	<i>i</i> -Pr, R1 は Me	H	2-Me	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	223-225	
599	<i>i</i> -Pr, R1 は Me	H	2-Me	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	223-225	
600	<i>i</i> -Pr, R1 は Me	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	218-219	
601	<i>i</i> -Pr, B は S	H	2-Me-4-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	231-235	
602	N(CH ₃) ₂	H	2,4-di-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	149-151	
603	N=C(NH ₂) ₂	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
604	N(Me) ₂	H	2-Me-4-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	185-188	10
605	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl	CF ₃	5-(1-Me-4-Cl-ピラゾリル)	221-222	
606	<i>t</i> -Bu	H	2-Cl	CF ₃	5-(1-Me-4-Cl-ピラゾリル)	217-218	
607	CH(CH ₃)CH ₂ CO ₂ Et	H	2,4-di-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	113-115	
608	2-ピリジニル	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	244-245	
609	2-(3-Me-ピリジニル)	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Me-ピリジニル)	182-183	
610	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl-4-NO ₂	CF ₃	2-(1-Me-3-Cl-ピリジニウム ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻)	*	
611	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-NO ₂	CF ₃	2-(1-Me-3-Cl-ピリジニウム ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻)	*	20
612	Me, B は S	H	2-Me-4-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	110-113	
613	Me	Me	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	207-208	
614	Et	Et	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	189-190	
615	2-ピリジニル	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	233-234	
616	2-(3-Me-ピリジニル)	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	202-203	
617	Et	Et	2,4-di-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	197-198	
618	Me	Me	2,4-di-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	142-143	
619	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	H	2,4-di-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	185-186	30
620	Et	Et	2,4-di-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	209-210	
621	<i>i</i> -Pr	Me	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	133-135	
622	Me	Me	2,4-di-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	185-187	
623	Et	Et	2,4-di-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	204-205	
624	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	H	2,4-di-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	178-179	
625	Et	H	2-Me-4-Cl	OCHF ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	209-211	
626	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	OCHF ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	179-181	
627	Me	H	2-Me-4-Br	OCHF ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	190-192	
628	Et	H	2-Me-4-Cl	OEt	2-Cl-Ph	163-165	40
629	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	OEt	2-Cl-Ph	173-175	
630	Me	H	2-Me-4-Br	OEt	2-Cl-Ph	155-158	
631	Et	Me	2,4-di-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	181-183	

【 0 2 9 6 】

【表 6 1】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
632	Et	Me	2,4-di-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	162-163	
633	Et	Me	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	174-175	
634	Me	Me	2,4-di-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	216-218	
635	Et	Et	2,4-di-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	190-191	
636	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	H	2,4-di-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	182-183	
637	Et	Me	2,4-di-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	165-167	
638	Et	H	2-Me-4-NO ₂	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	10
639	Me	Me	2-Me-4-NO ₂	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
640	CH ₂ CH=CH ₂	H	2-Me-4-NO ₂	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
641	<i>n</i> -Pr	H	2-Me-4-NO ₂	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
642	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	H	2-Me-4-NO ₂	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
643	Me	H	2-Me-4-NO ₂	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
644	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-NO ₂	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
645	CH ₂ CH ₂ N(Me) ₂	H	2-Me-4-NO ₂	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	193-195	
646	CH ₂ CH ₂ N(Me) ₃ ⁺ I ⁻	H	2-Me-4-NO ₂	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	>250	20
647	1-ピロリジン	H	2,4-di-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	143-145	
648	N(CH ₃) ₂	H	2,4-di-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	146-148	
649	N(CH ₃) ₂	H	2,4-di-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	162-164	
650	N(CH ₃) ₂	H	2,4-di-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	208-209	
651	Et	H	2-Me-4-Cl	OCH ₂ CF ₃	2-Cl-Ph	184-186	
652	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	OCH ₂ CF ₃	2-Cl-Ph	196-198	
653	Me	H	2-Me-4-Br	OCH ₂ CF ₃	2-Cl-Ph	220-223	
654	N(CH ₃) ₂	H	2-Me-4-NO ₂	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
655	H	H	2-Me-4-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	240-242	30
656	<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Pr	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	201-202	
657	<i>n</i> -Pr	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	188-190	
658	Et	Et	2-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	242-243	
659	<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Pr	2,4-di-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	242-243	
660	<i>n</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	218-219	
661	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	Me	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	227-228	
662	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	Me	2,4-di-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	176-177	
663	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	Me	2,4-di-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	198-199	
664	CH ₂ CO ₂ CH ₃	H	2-Me-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	141-142	40
665	N(CH ₃) ₂	H	2,4-di-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	136-137	
666	Me	Me	2,4-di-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	225-227	
667	Et	Et	2,4-di-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	228-229	
668	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	Me	2,4-di-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	219-220	

【表 6 2】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
669	Me	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	5-(1-Me-4-Cl-ピラゾリル)	239-241	
670	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	5-(1-Me-4-Cl-ピラゾリル)	239-241	
671	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Br	OE _t	2-(3-Cl-ピリジニル)	208-211	
672	Me	H	2-Me-4-Br	OE _t	2-(3-Cl-ピリジニル)	212-215	
673	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	OE _t	2-(3-Cl-ピリジニル)	191-193	
674	Et	H	2-Me-4-Cl	OE _t	2-(3-Cl-ピリジニル)	207-209	
675	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Br	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	213-215	10
676	Me	H	2-Me-4-Br	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	206-208	
677	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	211-213	
678	Et	H	2-Me-4-Cl	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	205-207	
679 (実施例 12)	Me	H	2-Me-4-Cl	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	195-197	
680	Et	H	2-Me-4-Br	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	208-211	
681	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-Br	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	213-216	
682	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Br	CF ₃	5-(1-Me-4-Cl-ピラゾリル)	256-258	
683	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-Br	CF ₃	5-(1-Me-4-Cl-ピラゾリル)	254-256	
684	Me	Me	2,4-di-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	228-229	20
685	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	OCF ₂ CHF ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	189-192	
686	Et	H	2-Me-4-Cl	OCF ₂ CHF ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	189-192	
687	Me	H	2-Me-4-Cl	OCF ₂ CHF ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	162-165	
688	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Br	OCF ₂ CHF ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	185-188	
689	Et	H	2-Me-4-Br	OCF ₂ CHF ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	195-198	
690	Me	H	2-Me-4-Br	OCF ₂ CHF ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	164-167	
691	Me	Me	2-Cl-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	238-239	
692	Et	Me	2-Cl-4-Br	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	216-217	
693	H	H	H	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)		30
694	Et	H	2-Me-4-Br	CF ₃	5-(1-Me-4-Cl-ピラゾリル)	249-251	
695	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	232-235	
696	Me	H	2,4-di-Cl	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	192-195	
697	Me	Me	2,4-di-Cl	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	132-135	
698	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Br	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	225-227	
699	Me	H	2,4-di-Br	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	206-208	

【 0 2 9 8 】

【表 6 3】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
700	Me	Me	2,4-di-Br	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	175-177	
701	Me	H	2-Cl-4-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	226-227	
702	Me	Me	2-Cl-4-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	237-238	
703	Me	H	2-Cl-4-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	228-229	
704	Me	Me	2-Cl-4-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	236-237	
705	CH ₂ C(Me) ₂ CH ₂ N(Me) ₂	H	2-Me	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	197-200	10
706	Me	H	2-Me-4-Br	CF ₃	5-(1-Me-4-Cl-ピラゾリル)	242-244	
707	Et	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	5-(1-Me-4-Cl-ピラゾリル)	252-254	
708	<i>t</i> -Bu	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	5-(1-Me-4-Cl-ピラゾリル)	259-260	
709	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	OCBrF ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	220-222	
710	Me	H	2,4-di-Cl	OCBrF ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	188-191	
711	Me	Me	2,4-di-Cl	OCBrF ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	203-205	
712	Me	H	2-Me-4-Cl	OCHF ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	210-212	
713	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	OCBrF ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	194-196	
714	Me	H	2-Me-4-Cl	OCBrF ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	181-183	20
715	Me	H	3,4-di-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	202-203	
716	Me	Me	3,4-di-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	251-252	
717	Me	Me	2-Me-4-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	242-243	
718	Me	Me	2-Cl-4-F	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	245-246	
719	Me	H	2-Cl-4-F	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	217-218	
720	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl-4-F	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	168-169	
721	Me	Me	2-Cl-4-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	239-240	
722	Me	H	2-Cl-4-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	248-249	30
723	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl-4-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	169-170	
724	Me	Me	2-Cl-4-F	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	215-216	
725	Me	H	2-Cl-4-F	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	219-220	
726	Me	Me	2-Br-4-F	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	235-236	
727	Me	H	2-Br-4-F	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	238-239	
728	<i>i</i> -Pr	H	2-Br-4-F	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	236-237	
729	Me	Me	2-Br-4-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	246-247	
730	Me	H	2-Br-4-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	233-234	
731	<i>i</i> -Pr	H	2-Br-4-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	153-154	40
732	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	OCHMe ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	208-210	
733	Me	H	2-Me-4-Cl	OCHMe ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	207-210	
734	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	OCHMe ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	187-191	
735	Me	H	2,4-di-Cl	OCHMe ₂	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	

【表 6 4】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
736	Me	Me	2-Br-4-F	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	191-192	
737	Me	H	2-Br-4-F	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	228-229	
738	<i>i</i> -Pr	H	2-Br-4-F	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	224-226	
739	Me	Me	2-Br-4-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	188-189	
740	Me	H	2-Br-4-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	248-249	
741	<i>i</i> -Pr	H	2-Br-4-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	252-253	
742	Me	Me	2-Br-4-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	147-148	10
743	Me	H	2-Br-4-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	249-250	
744	<i>i</i> -Pr	H	2-Br-4-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	239-240	
745	Me	Me	2-Br-4-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	200-201	
746	Me	H	2-Br-4-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	158-159	
747	<i>i</i> -Pr	H	2-Br-4-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	250-250	
748	Me	Me	2-Me-4-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	232-233	
749	Me	H	2-CF ₃	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	218-220	
750	<i>i</i> -Pr	H	2-CF ₃	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	242-246	
751	Me	Me	2-CF ₃	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	239-244	20
752	Me	Me	2-Me-4-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	210-211	
753	Me	Me	2,4-di-Me	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	223-224	
754	Me	Me	2,4-di-Me	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	240-241	
755	Me	H	2-F	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	215-216	
756	<i>i</i> -Pr	H	2-F	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	213-215	
757	<i>i</i> -Pr	H	2-CF ₃ -4-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	254-256	
758	Me	Me	2-CF ₃ -4-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	229-231	
759	Me	H	2-CF ₃ -4-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	235-237	
760	Me	H	2,4-di-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル), R ⁸ は Cl	225-226	30
761	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル), R ⁸ は Cl	230-232	
762	Me	Me	2,4-di-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル), R ⁸ は Cl	194-196	
763	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	3-イソオキサゾリル	255-257	
764	Me	H	2,4-di-F	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	197-198	
765	Me	Me	2,4-di-F	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	218-222	
766	Me	H	2-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	185-187	
767	Me	H	2-F-4-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	203-204	
768	Me	Me	2-F-4-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	226-227	40
769	<i>i</i> -Pr	H	2-F-4-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	207-208	
770	Me	H	2-F-4-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	211-212	
771	Me	Me	2-F-4-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	237-238	
772	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-CN	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	

【 0 3 0 0 】

【表 6 5】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
773	H	H	2-F-4-Cl	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	116-117	
774	Me	H	2,4-di-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	159-160	
775	Me	Me	2,4-di-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	225-226	
776	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	201-202	
777	H	H	2,4-di-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	128-129	
778	Et	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	5-(1-CH ₂ CF ₃ -ピラゾリル)	172-174	
779	Me	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	5-(1-CH ₂ CF ₃ -ピラゾリル)	192-194	10
780	Me	H	2,4-di-Cl	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
781	Me	H	2-F	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	202-203	
782	Me	Me	2-F	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	178-179	
783	<i>i</i> -Pr	H	2-F	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	161-162	
784	Me	H	2-F-4-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	209-210	
785	Me	Me	2-F-4-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	225-226	
786	<i>i</i> -Pr	H	2-F-4-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	208-209	
787	Me	H	2-F-4-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	209-210	20
788	Me	Me	2-F-4-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	244-245	
789	Me	Me	2-F-4-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	207-208	
790	Me	H	2-F-4-Br	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	210-211	
791	Me	Me	2-F-4-Br	OCH ₂ CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	204-206	
792	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	CF ₃	3-(4-Cl-5-Me-イソオキサゾリル)	204-205	
793	Me	H	2,4-di-Cl	CF ₃	3-(4-Cl-5-Me-イソオキサゾリル)	131-132	
794	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	3-(4-Cl-5-Me-イソオキサゾリル)	188-189	
795	Me	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	3-(4-Cl-5-Me-イソオキサゾリル)	210-211	
796	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	CF ₃	3-(4-Cl-イソオキサゾリル)	212-213	30
797	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	3-(4-Cl-イソオキサゾリル)	232	
798	Me	H	2-Me-4-Cl	CF ₃	3-(4-Cl-イソオキサゾリル)	190-191	
799	Me	H	2,4-di-Cl	CF ₃	3-(4-Cl-イソオキサゾリル)	209-210	
800	<i>i</i> -Pr	H	4-Cl	CF ₃	3-(4-Cl-イソオキサゾリル)	241-242	
801	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	CF ₃	5-(1-CH ₂ CF ₃ -ピラゾリル)	212-214	
802	H	H	2,4-di-Cl	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
803	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
804	Me	Me	2,4-di-Cl	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
805	H	H	2-Me-4-Cl	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	40
806	<i>i</i> -Pr	H	2-Me-4-Cl	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
807	Me	H	2-Me-4-Cl	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
808	Me	Me	2-Me-4-Cl	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
809	Me	H	2,4-di-Cl	CF ₃	5-(1-Me-4-Cl-ピラゾリル)	242-244	

【表 6 6】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)	
810	Et	H	2,4-di-Cl	CF ₃	5-(1-Me-4-Cl-ピラゾリル)	266-268	
811	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	CF ₃	5-(1-Me-4-Cl-ピラゾリル)	241-243	
812	Me	Me	2,4-di-Cl	CF ₃	5-(1-Me-4-Cl-ピラゾリル)	202-204	
813	<i>t</i> -Bu	H	2,4-di-Cl	CF ₃	5-(1-Me-4-Cl-ピラゾリル)	128-131	
814	Me	H	2,4-di-Cl	CF ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	*	
815	H	H	2-F-4-Br	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	151-152	
816	H	H	2-Cl-4-F	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	133-134	10
817	Me	H	2,4-di-F	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	166-167	
818	H	H	2-F-4-Br	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	148-149	
819	H	H	2-Br-4-Cl	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	134-136	
820	Me	Me	2,4-di-F	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	211-212	
821	H	H	2,4-di-F	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	115-117	
822	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-F	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	157-158	
823	<i>i</i> -Pr	H	2-Cl-4-I	Cl	2-(3-Cl-ピリジニル)	192-195	
824	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	OCH ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	191-194	
825	Me	H	2,4-di-Cl	OCH ₃	2-(3-Cl-ピリジニル)	143-145	20
826	Me	H	2-Me-4-Cl	Br	2-(3-Cl-5-Br-ピリジニル)	216-219	
827	Me	H	2-F	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	217-218	
828	Me	H	2-Cl-4-F	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	207-208	
829	Me	Me	2-Cl-4-F	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	221-222	
830	<i>i</i> -Pr	H	2-C- 4-F	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	166-167	
831	H	H	2-Cl-4-F	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	133-134	
832	Me	H	2-F-4-I	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	216-217	
833	Me	Me	2-F-4-I	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	218-219	30
834	<i>i</i> -Pr	H	2-F-4-I	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	217-218	
835	H	H	2,4-di-F	Br	2-(3-Cl-ピリジニル)	178-179	
836	Me	H	2-I, 4-F	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	217-218	
837	Me	Me	2-I, 4-F	F	2-(3-Cl-ピリジニル)	238-239	
838	H	H	2-Me, 4-Cl	CF ₃	2-(3-F-ピリジニル)	*	
839	Me	H	2-Me, 4-Cl	CF ₃	2-(3-F-ピリジニル)	*	
840	Me	Me	2-Me, 4-Cl	CF ₃	2-(3-F-ピリジニル)	*	
841	<i>i</i> -Pr	H	2-Me, 4-Cl	CF ₃	2-(3-F-ピリジニル)	*	
842	H	H	2,4-di-Cl	CF ₃	2-(3-F-ピリジニル)	*	40
843	Me	Me	2,4-di-Cl	CF ₃	2-(3-F-ピリジニル)	*	
844	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	CF ₃	2-(3-F-ピリジニル)	*	
845	H	H	2,4-di-Cl	Br	2-(3-F-ピリジニル)	*	
846	Me	H	2,4-di-Cl	Br	2-(3-F-ピリジニル)	*	

【 0 3 0 2 】

【表 6 7】

化合物	R ³	R ²	R ⁴ , R ⁵	R ⁶	R ⁷	融点 (°C)
847	Me	Me	2,4-di-Cl	Br	2-(3-F-ピリジニル)	*
848	<i>i</i> -Pr	H	2,4-di-Cl	Br	2-(3-F-ピリジニル)	*
849	H	H	2-Me, 4-Cl	Br	2-(3-F-ピリジニル)	*
850	Me	H	2-Me, 4-Cl	Br	2-(3-F-ピリジニル)	*
851	Me	Me	2-Me, 4-Cl	Br	2-(3-F-ピリジニル)	*
852	<i>i</i> -Pr	H	2-Me, 4-Cl	Br	2-(3-F-ピリジニル)	*
853	Me	H	2,4-di-Cl	CF ₃	5-(1-CH ₂ CF ₃ -4-Cl-ピラゾリル)	181-183

* 索引表 B の ¹H NMR データを参照

【 0 3 0 3 】

【表 6 8】

索引表 B

化合物	¹ H NMR データ(特に明記しない限り CDCl ₃ 溶液) ^a	
185	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.03 (d, 6H), 2.18 (s, 3H), 3.92 (m, 1H), 7.22-7.30 (m, 2H), 7.35 (m, 1H), 7.62 (dd, 1H), 7.81 (s, 1H), 8.02 (d, 1H), 8.15 (dd, 1H), 8.55 (dd, 1H), 10.34 (s, 1H).	
217	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.01 (d, 6H), 2.16 (s, 3H), 3.92 (m, 1H), 7.27 (m, 2H), 7.35 (m, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.96 (m, 1H), 8.37 (s, 2H), 10.42 (s, 1H).	10
241	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.04 (d, 6H), 4.0 (m, 1H), 7.4 (m, 2H), 7.5 (m, 1H), 7.6 (m, 1H), 7.78 (d, 2H), 8.0 (d, 2H), 8.2 (d, 1H), 10.7 (bs, 1H).	
242	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.16 (d, 6H), 4.1 (m, 1H), 5.9 (d, 1H), 7.1 (m, 1H), 7.2 (m, 3H), 7.69 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 10.45 (s, 1H).	
243	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.0(d, 6H), 3.9 (m, 1H), 7.4 (m, 2H), 7.6 (m, 1H), 7.8 (m, 2H), 8.0 (d, 1H), 8.1 (d, 1H), 8.3 (s, 1H), 10.6 (s, 1H).	
244	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.0 (d, 6H), 4.0 (m, 1H), 7.1 (m, 1H), 7.43 (m, 2H), 7.5 (m, 4H), 7.66 (m, 2H), 10.6 (s, 1H).	20
247	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.02 (d, 6H), 2.18 (s, 3H), 3.9-4.0 (m, 1H), 7.2 (m, 1H), 7.4 (m, 1H), 7.8-7.9 (m, 2H), 8.0 (d, 2H), 8.3 (s, 1H), 10.3 (s, 1H).	
248	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.02 (d, 6H), 2.18 (s, 3H), 3.9-4.0 (m, 1H), 7.2 (m, 1H), 7.4 (m, 1H), 7.8-7.9 (m, 2H), 8.0 (d, 2H), 8.3 (s, 1H), 10.3 (s, 1H).	
249	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.04 (d, 6H), 4.0 (m, 1H), 7.4 (m, 2H), 7.76 (s, 1H), 7.7 (m, 1H), 7.74 (m, 1H), 7.9 (m, 1H), 7.97 (d, 1H), 8.07 (s, 1H), 8.2 (m, 1H), 10.7 (bs, 1H).	
264	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.0 (d, 6H), 2.01 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 3.9 (m, 1H), 7.3 (m, 2H), 7.3-7.4 (m, 1H), 7.8-7.9 (s, 1H), 7.9-8.0 (m, 2H), 8.1-8.2 (s, 1H), 10.3-10.4 (s, 1H).	30
273	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.21 (d, 6H), 2.24 (s, 3H), 4.1-4.3 (m, 1H), 5.9 (d, 1H), 7.02 (d, 1H), 7.1-7.6 (m, 7H), 7.78 (s, 1H), 10.0 (br s, 1H)	

【0 3 0 4】

【表 6 9】

化合物	¹ H NMR データ(特に明記しない限り CDCl ₃ 溶液) ^a	
274	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.03 (d, 6H), 1.94 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 3.9–4.0 (m, 1H), 7.1–7.4 (m, 8H), 7.8 (s, 1H), 7.9–8.0 (d, 1H), 10.0 (s, 1H).	
275	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.04 (d, 6H), 2.18 (s, 3H), 3.9–4.0 (m, 1H), 7.2–7.4 (m, 6H), 7.4–7.6 (m, 2H), 7.9 (s, 1H), 7.9–8.0 (d, 1H), 10.1 (br s, 1H).	
278	δ 1.20 (d, 6H), 2.19 (s, 3H), 4.2 (m, 1H), 5.9–6.0 (d, 1H), 7.1–7.5 (m, 8H), 10.4–10.5 (s, 1H).	10
314	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.03 (d, 6H), 2.18 (s, 3H), 3.31 (s, 3H), 3.9–4.0 (m, 1H), 7.2–7.3 (m, 2H), 7.3–7.4 (m, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.9 (d, 1H), 8.0 (br d, 1H), 8.1 (dd, 1H), 8.3 (d, 1H), 10.3 (s, 1H).	
398	δ 2.57 (t, 2H), 3.57 (q, 2H), 6.25 (t, 1H), 7.18–7.53 (m, 8H), 9.17 (s, 1H)	
399	δ 1.23 (d, 6H), 4.13 (m, 1H), 5.92 (d, 1H), 7.35 (m, 1H), 7.39 (s, 1H) 7.42 (m, 2H), 7.92 (d, 1H), 8.51 (d, 1H), 10.23 (br s, 1H).	
402	δ 1.13 (d, 6H), 4.15 (m, 1H), 5.99 (d, 1H), 7.40 (m, 1H), 7.41 (m, 1H), 7.63 (m, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.90 (d, 1H), 8.48 (d, 1H), 10.2 (br s, 1H).	20
562	δ 1.22 (d, 6H), 2.18 (s, 3H), 4.15 (m, 1H), 4.37 (s, 1H), 5.91 (d, 1H), 7.20 (m, 4H), 7.30 (m, 1H), 7.40 (m, 1H), 7.52 (m, 2H), 7.96 (s, 1H), 10.23 (s, 1H).	
563	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.05 (d, 6H), 2.15 (s, 3H), 3.74 (s, 2H), 3.93 (m, 1H), 7.26–7.70 (m, 8H), 8.05 (s, 1H), 8.35 (br s, 2H), 10.45 (s, 1H).	
572	δ 1.20 (d, 6H), 2.01 (s, 3H), 2.72 (d, 3H), 4.13 (m, 1H), 6.01 (d, 1H), 6.45 (s, 1H), 7.17 (m, 5H), 7.51 (m, 2H), 7.63 (m, 1H), 10.41 (s, 1H).	
586	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.04 (d, 6H), 2.32 (s, 3H), 3.91 (m, 1H), 7.44–7.64 (m, 4H), 7.77 (s, 1H), 8.07 (d, 1H), 8.27 (d, 1H), 8.42 (d, 1H), 10.6 (s, 1H).	30
590	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.03 (d, 6H), 3.88 (m, 1H), 7.65 (dd, 1H), 7.88 (s, 1H), 8.18 (s, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.48–8.57 (m, 3H), 10.95 (s, 1H).	
592	δ 1.24 (d, 6H), 4.22 (m, 1H), 5.98 (br d, 1H), 7.30–7.55 (m, 6H), 7.78 (d, 1H), 7.99 (d, 1H), 11.15 (s, 1H).	
603	δ 2.16 (s, 3H), 7.1–7.3 (obscured, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.47 (dd, 1H), 7.93 (dd, 1H), 8.03 (d, 1H), 8.5 (dd, 1H).	
610	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.04 (m, 6H), 4.08 (s, 3H), 8.18 (m, 2H), 8.22 (d, 1H), 8.47 (dd, 1H), 8.58 (d, 1H), 9.17 (d, 1H), 9.39 (d, 1H), 11.48 (s, 1H).	40
611	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.04 (m, 6H), 2.50 (s, 3H), 4.09 (s, 3H), 8.12 (d, 1H), 8.17 (s, 1H), 8.34 (d, 1H), 8.37–8.52 (m, 2H), 9.15 (d, 1H), 9.37 (d, 1H), 11.11 (s, 1H).	
638	δ 1.30 (t, 3H), 2.32 (s, 3H), 3.55 (q, 2H), 6.23 (br t, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.42 (dd, 1H), 7.91 (d, 1H), 8.20 (apparent s, 2H), 8.52 (d, 1H), 10.92 (s, 1H).	

【表 70】

化合物	¹ H NMR データ(特に明記しない限り CDCl ₃ 溶液) ^a	
639	δ 2.21 (s, 3H), 2.90 (s, 3H), 3.12 (s, 3H), 7.42 (m, 2H), 7.92 (d, 1H), 7.92 (d, 1H), 8.00 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 9.92 (br s, 1H).	
640	δ 2.32 (s, 3H), 4.02 (t, 2H), 5.18-5.30 (m, 2H), 5.82-5.98 (m, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.43 (dd, 1H), 7.50 (br t, 1H), 7.92 (d, 1H), 8.17 (s, 1H), 8.37 (d, 1H), 8.52 (d, 1H), 11.12 (br s, 1H).	
641	δ 0.91 (t, 3H), 1.63 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 3.40 (q, 2H), 6.83 (br t, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.42 (dd, 1H), 7.91 (d, 1H), 8.17 (d, 1H), 8.24 (d, 1H), 8.52 (d, 1H), 11.03 (s, 1H).	10
642	δ 1.38 (d, 3H), 2.14 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.72 (m, 2H), 4.38 (m, 1H), 6.93 (br d, 1H), 7.33 (s, 1H), 7.43 (dd, 1H), 7.91 (d, 1H), 8.18 (d, 1H), 8.28 (d, 1H), 8.52 (d, 1H), 10.93 (s, 1H).	
643	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 2.32 (s, 3H), 2.70 (s, 3H), 7.63 (m, 2H), 7.78 (br s, 1H), 8.18 (br s, 1H), 8.21 (d, 1H), 8.27 (br s, 1H), 8.58 (m, 2H).	
644	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.25 (s, 9H), 2.31 (s, 3H), 7.64 (dd, 1H), 7.79 (s, 1H), 8.03 (br s, 2H), 8.22 (d, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.54 (d, 1H), 10.62 (s, 1H).	20
654	δ 2.33 (s, 3H), 2.75 (br s, 6H), 6.9 (br s, 1H), 7.33 (s, 1H), 7.43 (dd, 1H), 7.91 (d, 1H), 8.19 (br s, 1H), 8.23 (s, 1H), 8.50 (d, 1H), 10.70 (br s, 1H).	
735	δ 1.39 (d, 6H), 2.81 (d, 3H), 4.95 (m, 1H), 6.59 (s, 1H), 6.62 (q, 1H), 7.12 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.26 (t, 1H), 7.80 (d, 1H), 8.40 (d, 1H), 9.56 (br s, 1H).	
772	δ 1.24 (d, 6H), 2.22 (s, 3H), 4.20 (m, 1H), 6.10 (d, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.44 (t, 1H), 7.55 (s, 2H), 7.87 (s, 1H), 8.48 (d, 1H), 10.7 (s, 1H).	30
780	δ 2.91 (d, 3H), 6.3 (m, 1H), 6.77 (d, 1H), 7.3 (obscured, 1H), 7.3-7.4 (m, 2H), 7.8-7.9 (d, 1H), 8.5 (d, 1H), 9.6-9.7 (br s, 1H).	
802	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.1 (d, 1H), 7.5-7.7 (m, 3H), 7.8 (m, 2H), 8.1-8.2 (d, 1H), 8.5 (d, 1H), 10.5 (br s, 1H).	
803	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.03 (d, 6H), 3.9 (m, 1H), 7.1 (d, 1H), 7.4-7.5 (d, 1H), 7.6 (dd, 1H), 7.8 (d, 1H), 8.2 (d, 1H), 8.2 (m, 1H), 8.5 (d, 1H), 10.5 (br s, 1H).	
804	δ 2.78 (s, 3H), 3.04 (s, 3H), 6.9 (d, 1H), 7.1 (d, 1H), 7.29 (d, 1H), 7.3-7.4 (dd, 1H), 7.8-7.9 (d, 1H), 8.5 (d, 1H), 9.8 (br s, 1H).	40
805	δ 2.18 (s, 3H), 5.7 (br s, 1H), 6.2 (br s, 1H), 6.7 (d, 1H), 7.3 (m, 1H), 7.3-7.4 (dd, 1H), 7.8-7.9 (d, 1H), 8.4-8.5 (d, 1H), 10.0 (br s, 1H).	
806	δ 1.23 (d, 6H), 2.19 (s, 3H), 4.2 (m, 1H), 5.9 (br s, 1H), 6.7 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 7.26 (obscured, 1H), 7.3-7.4 (dd, 1H), 7.8-7.9 (d, 1H), 8.4-8.5 (d, 1H), 10.1 (br s, 1H).	

【表 7 1】

化合物	¹ H NMR データ(特に明記しない限り CDCl ₃ 溶液) ^a	
807	δ 2.20 (s, 3H), 2.96 (d, 3H), 6.1 (br s, 1H), 6.65 (d, 1H), 7.2 (d, 1H), 7.26 (obscured, 1H), 7.3-7.4 (dd, 1H), 7.8-7.9 (d, 1H), 8.4-8.5 (d, 1H), 10.1 (br s, 1H).	
808	δ 2.06 (s, 3H), 2.78 (s, 3H), 3.08 (s, 3H), 6.9 (d, 1H), 7.0 (s, 1H), 7.1 (s, 1H), 7.3-7.4 (dd, 1H), 7.8-7.9 (d, 1H), 8.4-8.5 (d, 1H), 9.7-9.8 (br s, 1H).	
814	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 2.65 (d, 3H), 7.52 (d, 1H), 7.6-7.8 (m, 2H), 7.9 (d, 1H), 8.0-8.1 (t, 1H), 8.3-8.4 (m, 1H), 8.4 (d, 1H), 10.7 (br s, 1H).	10
838	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 2.18 (s, 3H), 7.41 (d, 1H), 7.5 (m, 2H), 7.67 (s, 1H), 7.7 (m, 1H), 7.8 (s, 1H), 8.0-8.1 (t, 1H), 8.4 (d, 1H), 10.4-10.5 (br s, 1H).	
839	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 2.18 (s, 3H), 2.66 (d, 3H), 7.35 (d, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.7-7.8 (m, 1H), 8.0-8.1 (t, 1H), 8.3 (m, 1H), 8.4 (d, 1H), 10.4-10.5 (br s, 1H).	
840	δ 2.00 (s, 3H), 2.75 (s, 3H), 3.09 (s, 3H), 6.99 (d, 1H), 7.03 (s, 1H), 7.4-7.5 (m, 1H), 7.5-7.6 (t, 1H), 7.76 (d, 1H), 8.4 (d, 1H), 10.4-10.5 (br s, 1H).	20
841	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.02 (d, 6H), 2.19 (s, 3H), 3.9 (m, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.6-7.8 (m, 2H), 8.0 (t, 1H), 8.1 (d, 1H), 8.4 (d, 1H), 10.4 (br s, 1H).	
842	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.56 (d, 1H), 7.6 (s, 1H), 7.7-7.8 (m, 2H), 7.9 (m, 2H), 8.0-8.1 (t, 1H), 8.4 (d, 1H), 10.6-10.7 (br s, 1H).	
843	δ 2.79 (s, 3H), 3.08 (s, 3H), 7.09 (d, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.4-7.5 (m, 1H), 7.5-7.6 (t, 1H), 7.78 (s, 1H), 8.4 (d, 1H), 10.5 (br s, 1H).	
844	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.01 (d, 6H), 3.9 (m, 1H), 7.46 (d, 1H), 7.7 (m, 1H), 7.8 (s, 1H), 7.85 (d, 1H), 8.0 (t, 1H), 8.2-8.3 (d, 1H), 8.4 (d, 1H), 10.6-10.7 (br s, 1H).	30
845	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.39 (s, 1H), 7.55 (d, 1H), 7.4 (s, 1H), 7.4-7.5 (m, 1H), 7.8 (s, 1H), 7.85 (d, 1H), 8.0 (t, 1H), 8.4 (d, 1H), 10.5 (br s, 1H).	
846	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 2.66 (d, 3H), 7.40 (s, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.6-7.7 (m, 1H), 7.84 (d, 1H), 8.0 (t, 1H), 8.3-8.4 (m, 1H), 8.4 (d, 1H), 10.5-10.6 (br s, 1H).	
847	δ 2.80 (s, 3H), 3.07 (s, 3H), 7.10 (s, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.4 (m, 1H), 7.5-7.6 (t, 1H), 8.4 (d, 1H), 9.5 (br s, 1H).	
848	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.02 (d, 6H), 3.9 (m, 1H), 7.45 (apparent s, 2H), 7.6-7.7 (m, 1H), 7.84 (d, 1H), 7.9-8.0 (t, 1H), 8.2 (d, 1H), 8.36 (d, 1H), 10.5 (br s, 1H).	40
849	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 2.17 (s, 3H), 7.33 (s, 1H), 7.4 (d, 1H), 7.5 (m, 2H), 7.6-7.7 (m, 1H), 7.9 (s, 1H), 8.0 (t, 1H), 8.4 (d, 1H), 10.3 (br s, 1H).	
850	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 2.17 (s, 3H), 2.67 (d, 3H), 7.3-7.4 (m, 2H), 7.5 (d, 1H), 7.6-7.7 (m, 1H), 8.0 (t, 1H), 8.2-8.3 (m, 1H), 8.4 (d, 1H), 10.3 (br s, 1H).	

【表 7 2】

化合物	¹ H NMR データ(特に明記しない限り CDCl ₃ 溶液) ^a
851	δ 2.08 (s, 3H), 2.79 (s, 3H), 3.09 (s, 3H), 6.99 (d, 1H), 7.11 (s, 1H), 7.28 (d, 1H), 7.4 (m, 1H), 7.5-7.6 (t, 1H), 8.3-8.4 (d, 1H), 9.8 (br s, 1H).
852	(DMSO- <i>d</i> ₆) δ 1.03 (d, 6H), 2.17 (s, 3H), 3.9 (m, 1H), 7.3 (d, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.5 (d, 1H), 7.6-7.7 (m, 1H), 7.9-8.0 (t, 1H), 8.1 (d, 1H), 8.3-8.4 (d, 1H), 10.2-10.3 (br s, 1H).

^a ¹H NMR データはテトラメチルシランを基準にした低磁場の ppm 値である。カップリングについては、(s)-一重線、(d)-二重線、(t)-三重線、(q)-四重線、(m)-多重線、(dd)-二重線の二重線、(dt)-三重線の二重線、(br s)-広い一重線で示す。

10

【0308】

本発明の生物学的実施例

試験 A

実施例 E で説明したようにして調製した、公称 1 %、公称 2 %、公称 3 % 濃度のバッチの化合物 208 の組成物でコーティングしたワタ種子と、比較用の未処理種子とを、サッサフラスの滅菌用土を用いてポットに播種し、16 時間 28 にて光線をあてて 8 時間 24 にて暗い状態にし、相対湿度 50 % で栽培室内で育てた。31 日後、それぞれの種子バッチから本葉のある 2 種類の苗を各々選択し、その子葉を除去した。これらの苗に産卵させる目的でシルバーリーフコナジラミ (*Bemisia argentifolii*) の成虫を入れ、ティッシュペーパーで栓をしたプラスチックの円筒をポットにはめた。3 日後、これらの成虫を取り出し、葉を調べて卵が産み付けられていることを確認した。15 日後 (卵の孵化から約 6 日後)、加害された葉を苗から取り除き、葉の裏側で死んでいるニフと生きているニフの数をかぞえて 49 日目の結果を判断した。苗の上の方にある葉に 2 回目の産卵を行わせるために、再びシルバーリーフコナジラミ (*Bemisia argentifolii*) を入れ、ティッシュペーパーで栓をしたプラスチックの円筒を前回同様にポットにはめた。3 日後、成虫を取り出し、葉を調べて卵が産み付けられていることを確認した。14 日後 (卵の孵化から約 6 日後)、苗から葉を取り除き、葉の裏側で死んでいるニフと生きているニフの数をかぞえて 66 日目の結果を判断した。両方の評価時点での結果を表 A にまとめておく。

20

30

【0309】

【表 7 3】

表 A

ワタ種子に化合物 208 の組成物でコーティングすることによるシルバーリーフコナジラミの防除表 A

処理	49日目の死亡率(%)	66日目の死亡率(%)
公称1%濃度	38	17
公称2%濃度	72	41
公称3%濃度	95	81
未処理	15	10

40

【0310】

この試験から、本発明による種子コーティングを用いることで、播種後 9 週間を超える日数にわたってワタの苗を同翅類の有害生物であるシルバーリーフコナジラミ (*Bemisia argentifolii*) から保護できることが分かる。

【0311】

試験 B

実施例 E で説明したようにして調製した、公称 1 %、公称 2 %、公称 3 % 濃度のバッチ

50

の化合物 208 の組成物でコーティングしたワタ種子と、比較用の未処理種子とを、サッ
 サフラスの滅菌用土を用いて 10 cm のポットに播種し、25 にて 16 時間光線をあて
 て 8 時間暗い状態にし、相対湿度 50 % で栽培室内で育てた。播種 14 日後にいくつかの
 苗から葉を採取し、3 から 4 つの細片に切断し、栽培室内でカバーをかけた半透明の 16
 穴プラスチックトレイの 1 つの穴に 1 つずつ入れた。葉の細片の入っているところにオオ
 タバコガ (*Heliothis virescens*) の 2 齢幼虫を加え (穴 1 つあたり 幼虫 1 匹、処理 / 葉のタイプ 1 つあたり 幼虫 6 ~ 10 匹)、加害の 48 時間後と 96 時間
 後に昆虫の死亡率を求めた。播種 64 日後に他の苗から葉を採取し、3 から 4 つの細片に
 切断し、栽培室内でカバーをかけた半透明の 16 穴プラスチックトレイの 1 つの穴に 1 つ
 ずつ入れた。葉の細片の入っているところにオオタバコガ (*Heliothis vir* 10
escens) の 2 齢幼虫を加え (穴 1 つあたり 幼虫 1 匹、処理 / 葉の位置 1 ヶ所あたり
 幼虫 6 ~ 16 匹)、加害の 72 時間後と 96 時間後に昆虫の死亡率を求めた。結果を表 B
 1 および B 2 にまとめておく。

【 0 3 1 2 】

【 表 7 4 】

表B1

ワタ種子に化合物208の組成物でコーティングすることによる、

播種14日後のオオタバコガの防除処理

処理	葉のタイプ	48時間の死亡率(%)	98時間の死亡率(%)
公称1%濃度	本葉	0	33
	子葉	10	70
公称2%濃度	本葉	17	33
	子葉	30	100
公称3%濃度	本葉	17	83
	子葉	50	100
未処理 確認	本葉	0	0
	子葉	0	0

【 0 3 1 3 】

【表 7 5】

表B2

ワタ種子に化合物208の組成物でコーティングすることによる、
播種64日後のオオタバコガの防除

処理	葉の位置*	72時間の死亡率(%)	96時間の死亡率(%)
公称1%濃度	一番上	25	93
	一番下	31	100
公称2%濃度	一番上	6	81
	一番下	31	100
公称3%濃度	一番上	75	100
	一番下	50	100
未処理 確認	一番上	12	12
	一番下	19	19

* ワタの苗で葉を取り除いた位置

【0314】

この試験から、本発明による種子コーティングを用いることで、播種後9週間を超える日数にわたってワタの苗を鱗翅目の有害生物であるオオタバコガ (*Heliothis virescens*) から保護できることが分かる。

【0315】

試験C

実施例Eで調製したような化合物208(公称3%バッチ)で処理したワタ種子と、実施例Gで調製したような化合物276、486、502で処理したワタ種子と、比較用の未処理種子とを、サッサ fras の滅菌用土またはドラマー(Drummer)用土のいずれかを用いてポットに播種した。苗を温室で栽培し、花芽(綿花のつぼみ)ができはじめた時にサンプリングを行った。15cm²よりも大きい2節目の葉と先端葉をサンプリングした(苗には約5枚の葉があった)。それぞれの苗から摘んだ葉を4つの細片に切断し、それぞれの細片をオオタバコガ(*Heliothis virescens*)の2齢幼虫1匹と一緒に穴に入れた。サンプリングの96時間後に幼虫死亡率を記録した。

【0316】

【表 7 6】

表 C

2種類の用土で栽培した、種子処理をほどこした場合の葉を摂食した幼虫の死亡率

化合物	用土のタイプ	96時間の幼虫死亡率(%)	
		末端葉	苗の株元
208	サッサフラス	35.0	47.5
	ドラマー	58.3	79.2
276	サッサフラス	81.3	81.3
	ドラマー	85.7	96.4
486	サッサフラス	43.8	34.4
	ドラマー	57.1	67.9
502	サッサフラス	25.0	46.9
	ドラマー	87.5	75.0
未処理	サッサフラス	9.4	6.3
	ドラマー	16.7	4.2

10

20

【0317】

試験 D

実施例 F で調製したような化合物 208、484、486、502、509、515 で処理したコーン種子を、サッサフラス用土を使ってポットに播種した。輪生する高さ（葉が 9 枚）まで温室で苗を栽培し、輪生したものに 25 匹のハスモンヨトウ（1 齢幼虫）で加害した。加害の 6 日後、摂食に伴う苗の被害を記録した。苗の被害に 0 ~ 100 % の評

30

【0318】

【表 7 7】

表 D

異なる種子処理をほどこしたコーンの苗に対する、苗の幼虫摂食被害率

化合物	苗の被害率
208	8
484	29
486	23
509	10
502	10
515	7
未処理	56

40

50

【 0 3 1 9 】

試験 E

実施例 H で調製したような化合物 5 0 2 を 5 通りの率（公称 1 . 7 5 %、1 . 0 9 %、0 . 5 8 %、0 . 2 9 % および 0 . 1 5 %）で用いて処理したコーン種子を、デラウェア州ニューアーク（Newark）とテキサス州ドナ（Donna）近くの農業用圃場に播種した。苗に長さが少なくとも 1 0 c m の 5 枚目の葉が出たら、これを切り取った。それぞれの割合ごとに少なくとも 1 6 の苗から摘んだ葉を 1 枚選び、ハスモンヨトウの 2 齢幼虫 1 匹と一緒に穴に入れた。加害の 7 2 時間後に幼虫死亡率を記録した。

【 0 3 2 0 】

ドナ（Donna）用地にあるコーンの苗を計測し、苗の成長具合を判断した。葉を折りたたんで管に入れ、管内で地面から一番離れた葉の先端までの高さを記録した。

【 0 3 2 1 】

【表 7 8 】

表 E1

化合物 502 で種子処理をほどこしたコーンの 5 枚目の葉を摂食した幼虫の死亡率

率	72時間の時点での死亡率	
	ニューアーク	ドナ
1.75%	100.0	58.1
1.09%	100.0	71.0
0.58%	95.8	54.8
0.29%	87.5	35.5
0.15%	87.5	29.0
未処理	0.0	0.0

【 0 3 2 2 】

【表 7 9 】

表 E2

テキサス州ドナ (Donna) での化合物 502 で種子処理したコーンの草丈

種子処理 (公称率)	未処理	0.15%	0.29%	0.58%	1.09%	1.75%
高さ (インチ)	41.64	40.76	42.36	44.28	45.32	48.32

【 0 3 2 3 】

表 E 2 から明らかなように、化合物 5 0 2 で処理することで、この試験での苗の発育が促進されているように見える。

なお、本発明の特徴または主な態様は次のとおりである。

1 .

繁殖体または当該繁殖体から成長する植物を無脊椎有害生物から保護するための方法であって、

20

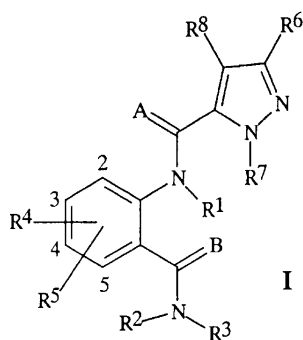
30

40

50

繁殖体または前記繁殖体の部位を、生物学的有効量の式 I

【化 3 1】



10

(式中、

A および B は独立して O または S であり、

R¹ は H、C₁ ~ C₆ アルキル、C₂ ~ C₆ アルコキシカルボニルまたは C₂ ~ C₆ アルキルカルボニルであり、

R² は H または C₁ ~ C₆ アルキルであり、

R³ は H ; 場合によりハロゲン、CN、NO₂、ヒドロキシ、C₁ ~ C₄ アルキル、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、C₂ ~ C₆ アルコキシカルボニル、C₂ ~ C₆ アルキルカルボニル、C₃ ~ C₆ トリアルキルシリル、フェニル、フェノキシ、5 員環の複素芳香環および 6 員環の複素芳香環よりなる群から選択される 1 もしくはそれ以上の置換基で各々置換されていてもよい、C₁ ~ C₆ アルキル、C₂ ~ C₆ アルケニル、C₂ ~ C₆ アルキニルまたは C₃ ~ C₆ シクロアルキル ; 場合により C₁ ~ C₄ アルキル、C₂ ~ C₄ アルケニル、C₂ ~ C₄ アルキニル、C₃ ~ C₆ シクロアルキル、C₁ ~ C₄ ハロアルキル、C₂ ~ C₄ ハロアルケニル、C₂ ~ C₄ ハロアルキニル、C₃ ~ C₆ ハロシクロアルキル、ハロゲン、CN、NO₂、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、C₁ ~ C₄ アルキルアミノ、C₂ ~ C₈ ジアルキルアミノ、C₃ ~ C₆ シクロアルキルアミノ、C₄ ~ C₈ (アルキル) (シクロアルキル) アミノ、C₂ ~ C₄ アルキルカルボニル、C₂ ~ C₆ アルコキシカルボニル、C₂ ~ C₆ アルキルアミノカルボニル、C₃ ~ C₈ ジアルキルアミノカルボニルおよび C₃ ~ C₆ トリアルキルシリルよりなる群から独立して選択される 1 から 3 個の置換基で置換されていてもよい、フェニル、フェノキシ、5 員環の複素芳香環および 6 員環の複素芳香環の各々 ; C₁ ~ C₄ アルコキシ ; C₁ ~ C₄ アルキルアミノ ; C₂ ~ C₈ ジアルキルアミノ ; C₃ ~ C₆ シクロアルキルアミノ ; C₂ ~ C₆ アルコキシカルボニルまたは C₂ ~ C₆ アルキルカルボニルであり、

20

30

R⁴ は H、C₁ ~ C₆ アルキル、C₂ ~ C₆ アルケニル、C₂ ~ C₆ アルキニル、C₃ ~ C₆ シクロアルキル、C₁ ~ C₆ ハロアルキル、CN、ハロゲン、C₁ ~ C₄ アルコキシ、C₁ ~ C₄ ハロアルコキシまたは NO₂ であり、

40

R⁵ は H、C₁ ~ C₆ アルキル、C₁ ~ C₆ ハロアルキル、C₁ ~ C₄ アルコキシアルキル、C₁ ~ C₄ ヒドロキシアルキル、C(O)R¹⁰、CO₂R¹⁰、C(O)NR¹⁰R¹¹、ハロゲン、C₁ ~ C₄ アルコキシ、C₁ ~ C₄ ハロアルコキシ、NR¹⁰R¹¹、N(R¹¹)C(O)R¹⁰、N(R¹¹)CO₂R¹⁰ または S(O)_nR¹² であり、

R⁶ は H、C₁ ~ C₆ アルキル、C₁ ~ C₆ ハロアルキル、ハロゲン、CN、C₁ ~ C₄ アルコキシまたは C₁ ~ C₄ ハロアルコキシであり、

R⁷ は C₁ ~ C₆ アルキル、C₂ ~ C₆ アルケニル、C₂ ~ C₆ アルキニル、C₃ ~ C₆ シクロアルキル、C₁ ~ C₆ ハロアルキル、C₂ ~ C₆ ハロアルケニル、C₂ ~ C₆ ハロアルキニルまたは C₃ ~ C₆ ハロシクロアルキルであるか、または

50

R^7 はフェニル環、ベンジル環、5員環または6員環の複素芳香環、ナフチル環系または8員環、9員環または10員環の芳香族縮合複素二環系であって、各環または環系が R^9 から独立して選択される1から3個の置換基で場合により置換されていてもよく、

R^8 はH、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシまたは $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシであり、

各 R^9 は独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、 $C_2 \sim C_4$ アルキニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_2 \sim C_4$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_4$ ハロアルキニル、 $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキル、ハロゲン、CN、 NO_2 、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ、 $C_2 \sim C_8$ ジアルキルアミノ、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルアミノ、 $C_4 \sim C_8$ (アルキル)(シクロアルキル)アミノ、 $C_2 \sim C_4$ アルキルカルボニル、 $C_2 \sim C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキルアミノカルボニル、 $C_3 \sim C_8$ ジアルキルアミノカルボニルまたは $C_3 \sim C_6$ トリアルキルシリルであり、

R^{10} はH、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであり、

R^{11} はHまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R^{12} は $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであり、

nは0、1または2である)

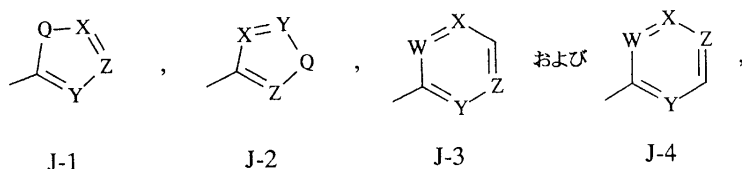
の化合物、そのN-オキシドまたはその農業的に適した塩と接触させることを含んでなる方法。

2.

AおよびBがいずれもOであり、

R^7 が、フェニル環であるか、あるいは、

【化32】



よりなる群から選択される5員環または6員環の複素芳香環であり、各環が R^9 から独立して選択される1から3個の置換基で場合により置換されていてもよく、

QがO、S、NHまたは NR^9 であり、

W、X、YおよびZが独立してN、CHまたは CR^9 (ただし、J-3およびJ-4ではW、X、YまたはZのうちの少なくとも1つがNである)である、
前記第1項に記載の方法。

3.

R^1 と、 R^2 と、 R^8 とがいずれもHであり、

R^3 が場合によりハロゲン、CN、 OCH_3 または $S(O)_pCH_3$ で置換されていてもよい $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R^4 基が2位に結合され、

R^4 が CH_3 、 CF_3 、 OCF_3 、 $OCHF_2$ 、CNまたはハロゲンであり、

R^5 がH、 CH_3 またはハロゲンであり、

R^6 が CH_3 、 CF_3 またはハロゲンであり、

R^7 が、各々場合により置換されていてもよいフェニルまたは2-ピリジニルであり、

pが0、1または2である、

前記第2項に記載の方法。

4.

R^3 が $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、そして R^6 が CF_3 である、

10

20

30

40

50

前記第 3 項に記載の方法。

5 .

R^3 が $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、そして R^6 が Cl または Br である、

前記第 3 項に記載の方法。

6 .

前記第 1 項に記載の生物学的有効量の式 I の化合物、その N - オキシドまたはその農業的に適した塩と接触させた繁殖体。

7 .

種子である前記第 6 項に記載の繁殖体。

8 .

コムギ、デュラムコムギ、オオムギ、オートムギ、ライムギ、トウモロコシ、ソルガム、コメ、マコモ、ワタ、アマ、ヒマワリ、ダイズ、モロッコインゲン、ライマメ、ソラマメ、エンドウマメ、ラッカセイ、アルファルファ、ビート、チシャ、セイヨウアブラナ、アブラナ科アブラナ属の作物、カブ、カラシナ、クロガラシ、トマト、ジャガイモ、コシヨウ、ナス、タバコ、キュウリ、マスクメロン、スイカ、カボチャ、ニンジン、ハクニチソウ、コスモス、キク、セイヨウマツムシソウ、キンギョソウ、ガーベラ、カスミソウ、スターチス、リアトリス、リシアンサス、ヤロウ、マリーゴールド、パンジー、インパチエンス、ペチュニア、ゼラニウムまたはコリウスの種子である、前記第 7 項に記載の繁殖体。

9 .

ワタ、トウモロコシ、ダイズまたはコメの種子である、前記第 8 項に記載の繁殖体。

10 .

根茎、塊茎、鱗茎または球茎、あるいはこれらを生育できる状態で分球したものである、前記第 6 項に記載の繁殖体。

11 .

ジャガイモ、サツマイモ、ヤムイモ、ガーデンオニオン、チューリップ、グラジオラス、ユリ、スイセン、ダリア、アイリス、クロッカス、アネモネ、ヒアシンス、ムスカリ、フリージア、チャイブ、カタバミ、ツルボ、シクラメン、ユキゲユリ、プシュキニア、カラー、グロキシニアまたは球根ベゴニアの根茎、塊茎、鱗茎または球茎、あるいはこれらを生育できる状態で分球したものである、前記第 10 項に記載の繁殖体。

12 .

ジャガイモ、サツマイモ、ガーデンオニオン、チューリップ、ラッパズイセン、クロッカスまたはヒアシンスの根茎、塊茎、鱗茎または球茎、あるいはこれらを生育できる状態で分球したものである、前記第 11 項に記載の繁殖体。

13 .

茎または挿し葉である、前記第 6 項に記載の繁殖体。

14 .

(1) 生物学的有効量の式 I の化合物、その N - オキシドまたはその農業的に適した塩と、(2) 膜形成剤または粘結剤とを含んでなる組成物でコーティングした、前記第 6 項に記載の繁殖体。

15 .

前記第 1 項に記載の生物学的有効量の式 I の化合物、その N - オキシドまたはその農業的に適した塩を含んでなる繁殖体。

16 .

繁殖体をコーティングするための無脊椎有害生物防除組成物であって、(1) 請求項 1 項に記載の生物学的有効量の式 I の化合物、その N - オキシドまたはその農業的に適した塩と、(2) 膜形成剤または粘結剤とを含んでなる組成物。

17 .

膜形成剤または粘結剤が、ポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸ビニルコポリマー、加水分解ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン - 酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルアルコール、ポ

10

20

30

40

50

リビニルアルコールコポリマー、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルメチルエーテル - 無水マレイン酸コポリマー、ワックス、ラテックスポリマー、エチルセルロースおよびメチルセルロースをはじめとするセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシメチルプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、アルギン酸塩、デキストリン、マルト - デキストリン、多糖類、脂肪、油、タンパク質、カラヤガム、ジャガーガム、トラガントガム、多糖類ガム、粘質物、アラビアゴム、セラック、塩化ビニリデンポリマーおよびコポリマー、リグノスルホネート、アクリルコポリマー、スターチ、ポリビニルアクリレート、ゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、キトサン、ポリエチレンオキシド、アクリルイミドポリマーおよびコポリマー、ポリヒドロキシエチルアクリレート、メチルアクリルイミドモノマー、アルギン酸塩、エチルセルロース、ポリクロロブレン、これらのシロップまたは混合物よりなる群から選択される、前記第 16 項に記載の組成物。

10

18 .

膜形成剤または粘結剤が、酢酸ビニルのポリマーおよびコポリマー、ポリビニルピロリドン - 酢酸ビニルコポリマー、水溶性ワックスから選択される、前記第 17 項に記載の組成物。

19 .

少なくとも 1 種の別の生物学的に活性な化合物または薬剤を有効量でさらに含んでなる、前記第 16 項に記載の組成物。

20 .

20

少なくとも 1 種の別の生物学的に活性な化合物または薬剤が、ピレスロイド、カルバメート、ネオニコチノイド、神経ナトリウムチャンネル遮断剤、殺虫性大環状ラクトン、 γ -アミノ酪酸 (GABA) 拮抗剤、殺虫性尿素、幼若ホルモンミミックよりなる群の節足動物殺滅剤から選択される、前記第 19 項に記載の組成物。

21 .

少なくとも 1 種の別の生物学的に活性な化合物または薬剤が、アバメクチン、アセフェート、アセタミプリド、アミドフルメト (S - 1955)、エパーメクチン、アザジラクチン、アジノホス - メチル、ピフェントリン、ピンフェナゼート、ブプロフェジン、カルボフラン、クロルフェナピル、クロルフルアズロン、クロルピリホス、クロルピリホス - メチル、クロマフェノジド、クロチアニジン、シフルトリン、 β -シフルトリン、シハロトリン、 λ -シハロトリン、シベルメトリン、シロマジン、デルタメトリン、ジアフェンチウロン、ダイアジノン、ジフルベンズロン、ジメトエート、ジオフェノラン、エマメクチン、エンドスルファン、エスフェンバレレート、エチプロール、フェノチカルブ、フェノキシカルブ、フェンプロパトリン、フェンプロキシメート、フェンバレレート、フィプロニル、フロニカミド、フルシトリネート、 τ -フルバリネート、フルフェネリム (UR - 50701)、フルフェノクスロン、フェノホス、ハロフェノジド、ヘキサフルムロン、イミダクロプリド、インドキサカルブ、イソフェンホス、ルフェヌロン、マラチオン、メタアルデヒド、メタミドホス、メチダチオン、メソミル、メソブレン、メトキシクロル、モノクロトホス、メトキシフェノジド、ニチアジン、ノバルロン、ノビフルムロン (XDE - 007)、オキサミル、パラチオン、パラチオン - メチル、ベルメトリン、フォレート、ホサロン、ホスメット、ホスファミドン、ピリミカーブ、プロフェノホス、ピメトロジン、ピリダリル、ピリプロキシフェン、ロテノン、スピノサド、スピロメシフィン (BSN 2060)、スルプロホス、テブフェノジド、テフルベンズロン、テフルトリン、テルブホス、テトラクロルピンホス、チアクロプリド、チアメトキサム、チオジカルブ、チオスルタップ - ナトリウム、トラロメトリン、トリクロルホンおよびトリフルムロン、アルジカルブ、オキサミル、フェナミホス、アミトラズ、キノメチオネート、クロルベンジレート、シヘキサチン、ジコホル、ジエノクロル、エトキサゾール、フェナザキン、酸化フェンブタズ、フェンプロパトリン、フェンピロキシメート、ヘキシチアゾクス、プロパルギット、ピリダベン、テブフェンピラド；ならびに、アイザワイ (aizawai) およびクルスターキ (kurstaki) の種を含むバチルス・チューリングゲンシス

30

40

50

、バチルス・チューリンゲンシスδ内毒素、バキュロウイルス、昆虫病原性細菌、ウイルスおよび真菌などの生物剤よりなる群から選択される、前記第19項に記載の組成物。

22.

少なくとも1種の別の生物学的に活性な化合物または薬剤が、アシベンゾラル、アゾキシストロビン、ベノミル、ブラストサイジン-S、ボルドー液(三塩基性硫酸銅)、プロムコナゾール、カルプロパミド、カプタホール、キャプタン、カルベンダゾール、クロロネブ、クロロタロニル、オキシ塩化銅、銅塩、シフルフェナミド、シモキサニル、シプロコナゾール、シプロジニル、(S)-3,5-ジクロロ-N-(3-クロロ-1-エチル-1-メチル-2-オキソプロピル)-4-メチルベンズアミド(RH 7281)、ジクロシメット(S-2900)、ジクロメジン、ジクロラン、ジフェノコナゾール、(S)-3,5-ジヒドロ-5-メチル-2-(メチルチオ)-5-フェニル-3-(フェニルアミノ)-4H-イミダゾール-4-オン(RP 407213)、ジメトモルフ、ジモキシストロビン、ジニコナゾール、ジニコナゾール-M、ドジン、エディフェンホス、エポキシコナゾール、ファモキサドン、フェナミドン、フェナリモル、フェンブコナゾール、フェンカラミド(SZX0722)、フェンピクロニル、フェンプロピジン、フェンプロピモルフ、フェンチンアセテート、フェンチンヒドロキシド、フルアジナム、フルジオキシニル、フルメトヴァー(RPA 403397)、フルモルフ/フルモルリン(SYP-L190)、フルオキサストロビン(HEC 5725)、フルキンコナゾール、フルシラゾール、フルトラニル、フルトリアフォル、フォルペット、ホセチル-アルミニウム、フララキシル、フラメタピル(S-82658)、ヘキサコナゾール、イブコナゾール、イブロベンホス、イブロジオン、イソプロチオラン、カスガマイシン、クレソキシム-メチル、マンコゼブ、マネブ、メフェノキサム、メプロニル、メタラキシル、メトコナゾール、メトミノストロビン/フェノミノストロビン(SSF-126)、メトラフェノン(AC 375839)、ミクロブタニル、ネオアソジン(メタンアルソン酸鉄)、ニコピフェン(BAS 510)、オリサストロビン、オキサジキシル、ペンコナゾール、ペンシクロン、プロベナゾール、プロクロラズ、プロパモカルブ、プロビコナゾール、プロキナジド(DPX-KQ926)、プロチオコナゾール(JAU 6476)、ピリフェノックス、ピラクロストロビン、ピリメタニル、ピロキロン、キノキシフェン、スピロキサミン、硫黄、テブコナゾール、テトラコナゾール、チアベンダゾール、チフルザミド、チオファネート-メチル、チラム、チアジニル、トリアジメホン、トリアジメノール、トリシクラゾール、トリフロキシストロビン、トリチコナゾール、バリダマイシン、ビンクロゾリンよりなる群の殺菌・殺カビ剤から選択される、前記第19項に記載の組成物。

23.

少なくとも1種の別の生物学的に活性な化合物または薬剤が、チラム、マネブ、マンコゼブ、キャプタンよりなる群の殺菌・殺カビ剤から選択される、前記第19項に記載の組成物。

フロントページの続き

(72)発明者 フレクスナー, ジョン・リンゼイ
アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 3 5 0 ランデンバーグ・ジユニパーヒルレーン 1 4

審査官 荒木 英則

(56)参考文献 国際公開第 0 3 / 0 1 5 5 1 9 (WO, A 1)
国際公開第 0 3 / 0 1 5 5 1 8 (WO, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A01N 25/00- 65/02

C07D401/00-421/14

CA(STN)

REGISTRY(STN)

WPI(DIALOG)