

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-518834
(P2024-518834A)

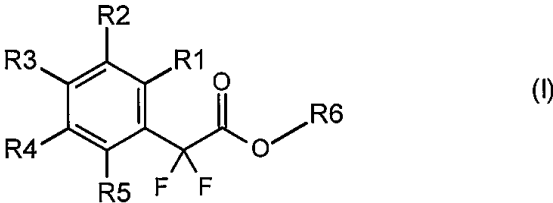
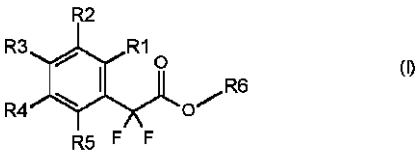
(43)公表日 令和6年5月7日(2024.5.7)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
A 0 1 N	37/02 (2006.01)	A 0 1 N	37/02	4 H 0 1 1	
C 0 7 D	261/20 (2006.01)	C 0 7 D	261/20		
C 0 7 D	209/34 (2006.01)	C 0 7 D	209/34		
A 0 1 P	13/00 (2006.01)	A 0 1 P	13/00		
A 0 1 N	47/02 (2006.01)	A 0 1 N	47/02		
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全68頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2023-571297(P2023-571297)			(71)出願人	520222106
(86)(22)出願日	令和4年5月12日(2022.5.12)				シンジェンタ クロップ プロテクション
(85)翻訳文提出日	令和5年11月16日(2023.11.16)				アクチエンゲゼルシャフト
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/062914				スイス 4 0 5 8 バーゼル ローゼンタ
(87)国際公開番号	WO2022/243155				ールシュトラーセ 6 7
(87)国際公開日	令和4年11月24日(2022.11.24)			(74)代理人	100094569
(31)優先権主張番号	21174854.6				弁理士 田中 伸一郎
(32)優先日	令和3年5月19日(2021.5.19)			(74)代理人	100103610
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)				弁理士 ▲吉▼田 和彦
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR, GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く			(74)代理人	100109070
					弁理士 須田 洋之
				(74)代理人	100119013
					弁理士 山崎 一夫
				(74)代理人	100123777
					弁理士 市川 さつき 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 雑草防除方法

(57)【要約】

本発明は、除草剤としての式（I）（式中、R 1、R 2、R 3、R 4、R 5及びR 6は本明細書で定義されるとおりである）又は前記化合物の農学的に許容可能な塩の使用に関する。本発明はさらに、式（I）の化合物を含む除草組成物及び特に、有用な植物の作物において雑草を防除するための式（I）の化合物の使用に関する。

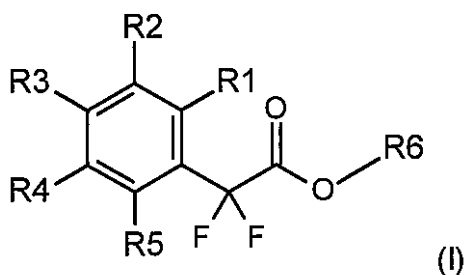


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

除草剤としての式 (I)

【化 1】



10

(式中、

各 R₁、R₂、R₄、及び R₅ は、水素、ハロゲン、アミノ、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、C₁～C₅アルキル、C₃～C₆シクロアルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₃アルケニル、C₂～C₃アルキニル、C₁～C₂ハロアルコキシ、ハロフェニル、C₁₋₂ハロアルキル、C₁₋₂アルコキシ C₁₋₂アルキル、C₁₋₂アルコキシカルボニル、C₁～C₂アルキルスルファニル、C₁～C₂アルキルスルフィニル及び C₁～C₂アルキルスルホニルからなる群から独立して選択され、R₁、R₂、R₄、及び R₅ のうちの 1 つだけしか C₁～C₄アルコキシではないか、又は

20

R₁ 及び R₂ は、それらが結合されている炭素原子と一緒に、5 員環又は 6 員環を形成し、前記 6 員環は 0、1 又は 2 個の窒素原子を含有し、但し、前記 6 員環中のいずれかの窒素は構造 (I) におけるベンゼン環の隣にあり、前記 5 員環は窒素及び酸素からなる群から独立して選択される 1 又は 2 個のヘテロ原子を含有し、且つ各 R₄ 及び R₅ は、水素、ハロゲン及び C₁～C₂アルキルからなる群から独立して選択され；

R₃ は、水素、ハロゲン、アミノ、シアノ、ヒドロキシル、C₁～C₅アルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₃アルケニル、C₂～C₃アルキニル、C₁～C₂ハロアルコキシ及びハロフェニルからなる群から選択され；

R₁、R₂、R₃、R₄、及び R₅ の少なくとも 1 つは、アミノ、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、C₂～C₅アルキル、C₃～C₆シクロアルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₃アルケニル、C₂～C₃アルキニル、C₁～C₂ハロアルコキシ、ハロフェニル、C₂ハロアルキル、C₁₋₂アルコキシ C₁₋₂アルキル、C₁₋₂アルコキシカルボニル、C₁～C₂アルキルスルファニル、C₁～C₂アルキルスルフィニル及び C₁～C₂アルキルスルホニルからなる群から選択されるか、又は

30

R₁ 及び R₂ は、それらが結合されている炭素原子と一緒に、5 員環又は 6 員環を形成し、前記 6 員環は 0、1 又は 2 個の窒素原子を含有し、但し、前記 6 員環中のいずれかの窒素は構造 (I) におけるベンゼン環の隣にあり、前記 5 員環は窒素及び酸素からなる群から独立して選択される 1 又は 2 個のヘテロ原子を含有し、且つ各 R₄ 及び R₅ は、水素、ハロゲン及び C₁～C₂アルキルからなる群から独立して選択され；且つ

40

R₆ は、水素、ベンジル及び C₁～C₃アルキルからなる群から選択される)

の化合物又は前記化合物の農学的に許容可能な塩の使用。

【請求項 2】

式 (I) の前記化合物において、R₆ が、水素である、請求項 1 に記載の使用。

【請求項 3】

式 (I) の前記化合物において、R₃ が、水素である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の使用。

【請求項 4】

式 (I) の前記化合物において、R₄ 及び R₅ の各々が、水素及びハロゲンからなる群から選択される、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の使用。

50

【請求項 5】

式 (I) の前記化合物において、各 R 1、R 2、R 4、及び R 5 が、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C₁～C₂アルキルスルファニル、C₁～C₄アルコキシ及び C₁～C₃アルキルからなる群から独立して選択される、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 6】

式 (I) の前記化合物において、各 R 1 及び R 2 が、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C₁～C₃アルキル、及び C₁～C₂アルコキシからなる群から独立して選択されるか、又は

R 1 及び R 2 が、それらが結合されている炭素原子と一緒に、5員環又は6員環を形成し、前記6員環は0、1又は2個の窒素原子を含有し、但し、前記6員環中のいずれかの窒素は構造 (I) におけるベンゼン環の隣にあり、前記5員環は窒素及び酸素からなる群から独立して選択される1又は2個のヘテロ原子を含有し、且つ各 R 4 及び R 5 が、水素、ハロゲン及び C₁～C₂アルキルからなる群から独立して選択される、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の使用。

10

【請求項 7】

式 (I) の前記化合物において、R 1 及び R 2 の一方が、C₁～C₄アルコキシであり、且つ R 1 及び R 2 の他方が、水素である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 8】

式 (I) の前記化合物において、R 1 及び R 2 が、それらが結合されている炭素原子と一緒に、5員複素環を形成し、前記5員複素環が、完全飽和又は部分飽和である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の使用。

20

【請求項 9】

式 (I) の前記化合物において、R 1 及び R 2 が、それらが結合されている炭素原子と一緒に、6員環を形成し、前記6員環が、芳香族である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 10】

式 (I) の前記化合物において、R 1 及び R 2 が、それらが結合されている炭素原子と一緒に、5員環又は6員環を形成し、前記5員環又は6員環が、ハロゲン、C₁～C₂アルキル及び C₁₋₃アルコキシカルボニル C₁₋₃アルキルからなる群から独立して選択される1～3個の置換によって置換されている、請求項 1～4 及び 8～9 のいずれか一項に記載の使用。

30

【請求項 11】

式 (I) の前記化合物において、1～3個の前記置換基の少なくとも1個が、C₁～C₂アルキル又は C₁₋₃アルコキシカルボニル C₁₋₃アルキルであり、且つそれが、1又は2個のハロゲンによって置換されている、請求項 10 に記載の使用。

【請求項 12】

(i) 請求項 1～11 のいずれか一項に記載の式 (I) の化合物又は前記化合物の農学的に許容可能な塩、及び (ii) 農業上許容可能な製剤補助剤を含む除草組成物。

【請求項 13】

少なくとも1つの付加的な農薬をさらに含む、請求項 12 に記載の除草組成物。

【請求項 14】

前記付加的な農薬が、除草剤又は除草剤薬害軽減剤である、請求項 13 に記載の除草組成物。

40

【請求項 15】

生息地で雑草を防除する方法であって、雑草防除量の請求項 1～11 のいずれか一項に記載の式 (I) の化合物若しくは前記化合物の農学的に許容可能な塩又は請求項 12～14 のいずれか一項に記載の除草組成物を前記生息地に適用することを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、除草剤としてのある種の化合物の使用、その化合物を含む除草組成物、及び

50

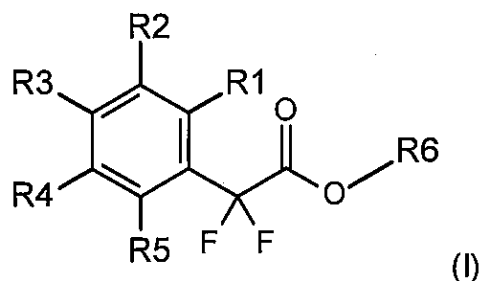
特に、有用な植物の作物において雑草を防除するための、又は植物の成長を阻害するためのそれらの使用に関する。

【発明の概要】

【0002】

本発明は、本明細書において定義されるような式（I）のある種のジフルオロフェニル酢酸が意外なほど良好な除草活性を示すという知見に基づいている。従って、本発明によれば、除草剤としての式（I）

【化1】



10

（式中、

各 R₁、R₂、R₄、及び R₅ は、水素、ハロゲン、アミノ、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、C₁～C₅アルキル、C₃～6シクロアルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₃アルケニル、C₂～C₃アルキニル、C₁～C₂ハロアルコキシ、ハロフェニル、C₁～2ハロアルキル、C₁～2アルコキシC₁～2アルキル、C₁～2アルコキシカルボニル、C₁～C₂アルキルスルファニル、C₁～C₂アルキルスルフィニル及びC₁～C₂アルキルスルホニルからなる群から独立して選択され、R₁、R₂、R₄、及び R₅ のうちの1つだけしかC₁～C₄アルコキシではないか、又は

20

R₁ 及び R₂ は、それらが結合されている炭素原子と一緒に、5員環又は6員環を形成し、6員環は、6員環中のいずれかの窒素が、構造（I）におけるベンゼン環の隣にあることを条件として、0、1又は2個の窒素原子を含有し、且つ5員環は、窒素及び酸素からなる群から独立して選択される1又は2個のヘテロ原子を含有し、且つ各 R₄ 及び R₅ は、水素、ハロゲン及びC₁～C₂アルキルからなる群から独立して選択され；

30

R₃ は、水素、ハロゲン、アミノ、シアノ、ヒドロキシル、C₁～C₅アルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₃アルケニル、C₂～C₃アルキニル、C₁～C₂ハロアルコキシ及びハロフェニルからなる群から選択され；

R₁、R₂、R₃、R₄、及び R₅ の少なくとも1つは、アミノ、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、C₂～C₅アルキル、C₃～6シクロアルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₃アルケニル、C₂～C₃アルキニル、C₁～C₂ハロアルコキシ、ハロフェニル、C₂ハロアルキル、C₁～2アルコキシC₁～2アルキル、C₁～2アルコキシカルボニル、C₁～C₂アルキルスルファニル、C₁～C₂アルキルスルフィニル及びC₁～C₂アルキルスルホニルからなる群から選択されるか、又は

R₁ 及び R₂ は、それらが結合されている炭素原子と一緒に、5員環又は6員環を形成し、6員環は、6員環中のいずれかの窒素が、構造（I）におけるベンゼン環の隣にあることを条件として、0、1又は2個の窒素原子を含有し、且つ5員環は、窒素及び酸素からなる群から独立して選択される1又は2個のヘテロ原子を含有し、且つ各 R₄ 及び R₅ は、水素、ハロゲン及びC₁～C₂アルキルからなる群から独立して選択され；且つ

40

R₆ は、水素、ベンジル及びC₁～C₃アルキルからなる群から選択される）

の化合物又は前記化合物の農学的に許容可能な塩の使用が提供される。

【0003】

本発明の第2の態様によれば、除草的に有効な量の式（I）の化合物と、農芸化学的に許容可能な希釈剤又はキャリアとを含む農芸化学的組成物が提供される。このような農業用組成物は、少なくとも1種の追加の有効成分をさらに含み得る。

50

【0004】

本発明の第3の態様によれば、望ましくない植物の成長を防除又は予防する方法であって、除草的に有効な量の式(I)の化合物又はこの化合物を有効成分として含む組成物は、植物、その一部又はその生息地に適用される、方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0005】

本明細書において用いられる場合、「ハロゲン」又は「ハロ」という用語は、フッ素（フルオロ）、塩素（クロロ）、臭素（ブロモ）又はヨウ素（ヨード）、好ましくはフッ素、塩素又は臭素を指す。

【0006】

本明細書において用いられる場合、シアノは、 $-CN$ 基を意味する。

【0007】

本明細書において用いられる場合、ヒドロキシ又はヒドロキシルは、 $-OH$ 基を意味する。

【0008】

本明細書において用いられる場合、ニトロは、 $-NO_2$ 基を意味する。

【0009】

本明細書において用いられる場合、アミノは、 $-NH_2$ 基を意味する。

【0010】

本明細書において用いられる場合、「 $C_1 \sim C_5$ アルキル」という用語は、炭素及び水素原子のみから構成され、不飽和を含まず、1～5個の炭素原子を有し、且つ単結合によって分子の残部に結合している直鎖又は分岐鎖炭化水素鎖ラジカルを指す。 $C_1 \sim C_3$ アルキル及び $C_1 \sim C_2$ アルキルは、相応に解釈されるべきである。 $C_1 \sim C_5$ アルキルの例としては、これらに限定されないが、メチル（Me）、エチル（Et）、 n -プロピル、1-メチルエチル（イソプロピル）、 n -ブチル及び1-ジメチルエチル（ t -ブチル）が挙げられる。

【0011】

本明細書において用いられる場合、「 C_{3-8} シクロアルキル」という用語は、飽和であり、且つ3～8個の炭素原子を含有する安定な単環式環基を指す。 C_{3-6} シクロアルキルは、相応に解釈されるべきである。 C_{3-8} シクロアルキルの例としては、これらに限定されないが、シクロピロピル、シクロブチル、シクロペンチル及びシクロヘキシルが挙げられる。

【0012】

本明細書において用いられる場合、「 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ」という用語は、式 $-OR_a$ の基を指し、 R_a は、一般に上記に定義されているとおり、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基である。 $C_1 \sim C_2$ アルコキシは、相応に解釈されるべきである。 C_{1-4} アルコキシの例としては、これらに限定されないが、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ及び t -ブトキシが挙げられる。

【0013】

本明細書において用いられる場合、「 C_{1-4} アルコキシ C_{1-4} アルキル」という用語は、一般に上記に定義されているとおり R_b が C_{1-4} アルキル基であり、且つ一般に上記に定義されているとおり R_a が C_{1-4} アルキレン基である式 R_b-O-R_a の基を指す。

【0014】

本明細書において用いられる場合、「 $C_1 \sim C_2$ ハロアルキル」という用語は、1個以上の同じであるか又は異なるハロゲン原子によって置換されている、一般に上記に定義されている $C_1 \sim C_2$ アルキル基を指す。 C_2 ハロアルキルは、相応に解釈されるべきである。 $C_1 \sim C_2$ ハロアルキルの例としては、これらに限定されないが、クロロメチル、フルオロメチル、フルオロエチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル及び2, 2, 2-トリフルオロエチルが挙げられる。

【0015】

10

20

30

40

50

本明細書において用いられる場合、「 $C_2 \sim C_3$ アルケニル」という用語は、炭素及び水素原子のみから構成され、(E)又は(Z)立体構成のいずれかであり得る少なくとも1つの二重結合を含み、2～3個の炭素原子を有し、単結合によって分子の残部に結合している直鎖又は分岐鎖炭化水素鎖ラジカル基を指す。 $C_2 \sim C_3$ アルケニルの例としては、これらに限定されないが、エテニル、プロパー1-エニル及びアリル(プロパー2-エニル)が挙げられる。

【0016】

本明細書において用いられる場合、「 $C_2 \sim C_3$ アルキニル」という用語は、炭素及び水素原子のみから構成され、少なくとも1つの三重結合を含み、2～3個の炭素原子を有し、単結合によって分子の残部に結合している直鎖又は分岐鎖炭化水素鎖ラジカル基を指す。 $C_2 \sim C_3$ アルキニルの例としては、これらに限定されないが、エチニル、プロパー1-イニル及びプロパルギル(プロパー2-イニル)が挙げられる。

10

【0017】

本明細書において用いられる場合、「 $C_1 \sim C_2$ ハロアルコキシ」という用語は、1個以上の同じであるか又は異なるハロゲン原子によって置換されている、上記に定義されている $C_1 \sim C_2$ アルコキシ基を指す。 $C_1 \sim C_2$ ハロアルコキシの例としては、これらに限定されないが、フルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、フルオロエトキシ、トリフルオロメトキシ及びトリフルオロエトキシが挙げられる。

【0018】

本明細書において用いられる場合、「 C_{1-2} アルキルスルファニル」という用語は、一般に上記に定義されているとおり R_a が C_{1-2} アルキル基である式 $-SR_a$ の基を指す。

20

【0019】

本明細書において用いられる場合、「 C_{1-2} アルキルスルフィニル」という用語は、一般に上記に定義されているとおり R_a が C_{1-2} アルキル基である式 $-S(O)R_a$ の基を指す。

【0020】

本明細書において用いられる場合、「 C_{1-2} アルキルスルホニル」という用語は、一般に上記に定義されているとおり R_a が C_{1-2} アルキル基である式 $-S(O)_2R_a$ の基を指す。

【0021】

本明細書において用いられる場合、「 C_{1-4} アルコシカルボニル」という用語は、一般に上記に定義されているとおり R_a が C_{1-4} アルキル基である式 $R_aOC(O)-$ の基を指す。

30

【0022】

本明細書において用いられる場合、「 C_{1-3} アルコシカルボニル C_{1-3} アルキル」という用語は、一般に上記に定義されているとおり R_a が C_{1-3} アルキル基であり、且つ一般に上記に定義されているとおり R_b が C_{1-3} アルキレン基である式 $-R_bC(O)OR_a$ の基を指す。

【0023】

式(I)の化合物中における1個以上の場合により不斉の炭素原子の存在は、その化合物が、キラル異性形態、すなわち鏡像異性形態又はジアステレオ異性形態で生じ得ることを意味する。また、アストロブ異性体は、単結合に係る回転の制限の結果として生じ得る。式(I)は、すべてのこれらの可能性のある異性形態及びその混合物を含むことが意図されている。本発明は、式(I)の化合物に係るすべてのこれらの可能性のある異性形態及びその混合物を含む。同様に、式(I)は、存在する場合、すべての可能性のある互変異性体(ラクタム-ラクチム互変異性及びケト-エノール互変異性を含む)を含むことが意図されている。本発明は、式(I)の化合物に係るすべての可能性のある互変異性形態を含む。同様に、二置換されたアルケンが存在する場合、これらは、E若しくはZ形態で又はいずれかの割合における両方の混合物として存在し得る。本発明は、式(I)の化合物について、すべてのこれらの可能な異性形態及びその混合物を含む。

40

50

【0024】

式(I)の化合物は、典型的には、農学的に許容可能な塩、双性イオン又は双性イオンの農学的に許容可能な塩の形態で提供される。本発明は、このような農学的に許容可能な塩、双性イオン及びすべての割合でのその混合物のすべてを包含する。

【0025】

本発明の好適な農学的に許容可能な塩は、これらに限定されないが、金属、アミンの共役酸及び有機カチオンを含むカチオンを有し得る。好適な金属の例としては、アルミニウム、カルシウム、セシウム、銅、リチウム、マグネシウム、マンガン、カリウム、ナトリウム、鉄及び亜鉛が挙げられる。好適なアミンの例としては、アリルアミン、アンモニア、アミルアミン、アルギニン、ベネタミン、ベンザチン、ブテニル-2-アミン、ブチルアミン、ブチルエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、デシルアミン、ジアミルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、ジエチルアミン、ジエチレントリアミン、ジヘプチルアミン、ジヘキシルアミン、ジイソアミルアミン、ジイソプロピルアミン、ジメチルアミン、ジオクチルアミン、ジプロパノールアミン、ジプロパルギルアミン、ジプロピルアミン、ドデシルアミン、エタノールアミン、エチルアミン、エチルブチルアミン、エチレンジアミン、エチルヘプチルアミン、エチルオクチルアミン、エチルプロパノールアミン、ヘプタデシルアミン、ヘプチルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘキセニル-2-アミン、ヘキシルアミン、ヘキシルヘプチルアミン、ヘキシルオクチルアミン、ヒスチジン、インドリン、イソアミルアミン、イソブタノールアミン、イソブチルアミン、イソプロパノールアミン、イソプロピルアミン、リシン、メグルミン、メトキシエチルアミン、メチルアミン、メチルブチルアミン、メチルエチルアミン、メチルヘキシルアミン、メチルイソプロピルアミン、メチルノニルアミン、メチルオクタデシルアミン、メチルペンタデシルアミン、モルホリン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N-メチルピペラジン、ノニルアミン、オクタデシルアミン、オクチルアミン、オレイルアミン、ペンタデシルアミン、ペンテニル-2-アミン、フェノキシエチルアミン、ピコリン、ピペラジン、ピペリジン、プロパノールアミン、プロピルアミン、プロピレンジアミン、ピリジン、ピロリジン、sec-ブチルアミン、ステアリルアミン、タローアミン、テトラデシルアミン、トリブチルアミン、トリデシルアミン、トリメチルアミン、トリヘプチルアミン、トリヘキシルアミン、トリイソブチルアミン、トリイソデシルアミン、トリイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリペンチルアミン、トリプロピルアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン及びウンデシルアミンが挙げられる。好適な有機カチオンの例としては、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリフェニルホスホニウム、コリン、テトラブチルアンモニウム、テトラブチルホスホニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラメチルホスホニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラプロピルホスホニウム、トリブチルスルホニウム、トリブチルスルホキソニウム、トリエチルスルホニウム、トリエチルスルホキソニウム、トリメチルスルホニウム、トリメチルスルホキソニウム、トリプロピルスルホニウム及びトリプロピルスルホキソニウムが挙げられる。

【0026】

好ましい実施形態では、農学的に許容可能な塩は、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、ジメチルアミン(DMA)、ジグリコールアミン(DGA)及びコリン塩からなる群から選択される。特に好ましい実施形態では、農学的に許容可能な塩は、コリン塩である。

【0027】

以下のリストは、本発明に従う式(I)の化合物に関連した置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 についての、好ましい定義を含む定義を提供する。これらの置換基の任意の1つについて、下記に与えられる定義のいずれも、本明細書の下記又は他の箇所で与えられる任意の他の置換基の任意の定義と組み合わせられ得る。

【0028】

好ましくは、 R^1 は、水素、ハロゲン、アミノ、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、 C_1

10

20

30

40

50

～C₅アルキル、C₃～C₄シクロアルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₃アルケニル、C₂～C₃アルキニル、C₁～C₂ハロアルコキシ、ハロフェニル及びC₁₋₂アルキルスルファニル、より好ましくは、水素、フッ素、塩素、ニトロ、シアノ、C₁～C₄アルキル、シクロプロピル、メチルスルファニル、アミノ及びC₁～C₃アルコキシ、最も好ましくは、水素、塩素、シアノ、ニトロ、メトキシ、エチル、シクロプロピル、エトキシ及びイソプロポキシからなる群から選択される。

【0029】

好ましくは、R²は、水素、ハロゲン、アミノ、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、C₁～C₅アルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₃アルケニル、C₂～C₃アルキニル、C₁～C₂ハロアルコキシ、ハロフェニル及びC₁₋₂アルキルスルファニル、より好ましくは、水素、臭素、フッ素、塩素、シアノ、エテニル、エチニル、メチル、エチル、メチルスルファニル、メトキシ、アミノ及びフルオロフェニル、最も好ましくは、水素、塩素、シアノ、エチニル、メチルスルファニル及びメトキシからなる群から選択される。

10

【0030】

好ましくは、R₁及びR₂は、それらが結合されている炭素原子と一緒に、窒素及び酸素からなる群から独立して選択される1又は2個のヘテロ原子を含有する5員環、より好ましくは、2個の酸素原子を含有する5員環を形成する。好ましくは、5員環は、部分飽和であり、最も好ましくは、5員環は、飽和である。好ましくは、5員環は、フッ素、塩素及びメチルからなる群から独立して選択される1又は2個の置換基によって置換され、より好ましくは、5員環は、2個のフッ素によって置換される。

20

【0031】

好ましくは、R₁及びR₂は、6員環中のいずれかの窒素が、構造(I)におけるベンゼン環の隣にあることを条件として、それらが結合されている炭素原子と一緒に、0、1又は2個の窒素原子を含有する6員環形成し、より好ましくは、6員環は、0又は1個の窒素を含有する。好ましくは、6員環は、芳香族である。好ましくは、6員環は、0又は1個の置換基によって置換される。置換される場合、置換基は、好ましくは、塩素である。

【0032】

好ましくは、R³は、水素、ハロゲン、アミノ、シアノ、ヒドロキシル、C₁～C₅アルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₃アルケニル、C₂～C₃アルキニル、C₁～C₂ハロアルコキシ及びハロフェニル、より好ましくは、水素、アミノ、トリフルオロメトキシ、メチル、tert-ブチル及びメトキシ、最も好ましくは、水素からなる群から選択される。

30

【0033】

好ましくは、R⁴は、水素、アミノ、フッ素、塩素、メトキシ、より好ましくは、水素からなる群から選択される。

【0034】

好ましくは、R⁵は、水素、フッ素、塩素、アミノ、ニトロ及びメトキシ、より好ましくは、水素、塩素及びメトキシからなる群から選択される。

【0035】

好ましくは、R⁶は、水素及びC₁～C₃アルキル、より好ましくは、水素からなる群から選択される。

40

【0036】

化合物の好ましいサブセットは、各R₁、R₂、R₄、及びR₅が、水素、ハロゲン、アミノ、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、C₁～C₅アルキル、C₃～6シクロアルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₃アルケニル、C₂～C₃アルキニル、C₁～C₂ハロアルコキシ、ハロフェニル、C₁～2アルコキシC₁～2アルキル、C₁～2アルコキシカルボニル及びC₁₋₂アルキルスルファニルからなる群から独立して選択され、R₁、R₂、R₄、及びR₅のうちの1つだけしかC₁～C₄アルコキシではないか；又は

50

R 1 及び R 2 が、それらが結合されている炭素原子と一緒に、5 員環又は 6 員環を形成し、6 員環が、6 員環中のいずれかの窒素が、構造 (I) におけるベンゼン環の隣にあることを条件として、0、1 又は 2 個の窒素原子を含有し、且つ 5 員環が、窒素及び酸素からなる群から選択される 1 又は 2 個のヘテロ原子を含有し、且つ各 R 4 及び R 5 が、水素、ハロゲン及び C₁～C₂ アルキルからなる群から独立して選択され；

R 3 が、水素、ハロゲン、アミノ、シアノ、ヒドロキシル、C₁～C₅ アルキル、C₁～C₄ アルコキシ、C₂～C₃ アルケニル、C₂～C₃ アルキニル、C₁～C₂ ハロアルコキシ及びハロフェニルからなる群から選択され；

R 1、R 2、R 3、R 4、及び R 5 の少なくとも 1 つが、アミノ、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、C₂～C₅ アルキル、シクロプロピル、C₁～C₄ アルコキシ、C₂～C₃ アルケニル、C₂～C₃ アルキニル、C₁～C₂ ハロアルコキシ、ハロフェニル、C₁～2 アルコキシ C₁～2 アルキル、C₁～2 アルコキシカルボニル及び C₁～C₂ アルキルスルファニルからなる群から選択されるか、又は

R 1 及び R 2 が、それらが結合されている炭素原子と一緒に、5 員環又は 6 員環を形成し、6 員環が、6 員環中のいずれかの窒素が、構造 (I) におけるベンゼン環の隣にあることを条件として、0、1 又は 2 個の窒素原子を含有し、且つ 5 員環が、窒素及び酸素からなる群から選択される 1 又は 2 個のヘテロ原子を含有し、且つ各 R 4 及び R 5 が、水素、ハロゲン及び C₁～C₂ アルキルからなる群から独立して選択され；且つ

R 6 が、水素及び C₁～C₃ アルキルからなる群から選択されるものである。

【0037】

化合物のより好ましいサブセットは、

各 R 1、R 2、R 4、及び R 5 が、水素、塩素、シアノ、ニトロ、メトキシ、エチル、エトキシ、イソプロポキシ、エチニル及びメチルスルファニルからなる群から独立して選択されるか；又は

R 1 及び R 2 が、それらが結合されている炭素原子と一緒に、5 員環又は 6 員環を形成し、6 員環が、6 員環中のいずれかの窒素が、構造 (I) におけるベンゼン環の隣にあることを条件として、芳香族であり且つ 0 又は 1 個の窒素を含有し、且つ 5 員環が、部分飽和又は完全飽和であり、且つ環において 2 個の酸素を含有し、且つ各 R 4 及び R 5 が、水素、ハロゲン及び C₁～C₂ アルキルからなる群から独立して選択され；

R 3 が、水素であり；

R 1、R 2、R 3、R 4、及び R 5 の少なくとも 1 つが、シアノ、ニトロ、メトキシ、エチル、エトキシ、イソプロポキシ、エチニル及びメチルスルファニルからなる群から選択されるか、又は

R 1 及び R 2 が、それらが結合されている炭素原子と一緒に、5 員環又は 6 員環を形成し、6 員環が、6 員環中のいずれかの窒素が、構造 (I) におけるベンゼン環の隣にあることを条件として、0、1 又は 2 個の窒素原子を含有し、且つ 5 員環が、窒素及び酸素からなる群から選択される 1 又は 2 個のヘテロ原子を含有し、且つ各 R 4 及び R 5 が、水素、ハロゲン及び C₁～C₂ アルキルからなる群から独立して選択され；且つ

R 6 が、水素であるものである。

【0038】

例の表

下の表 1 は、それぞれ指定された化合物番号 1-1～1-477 である式 (I) の 477 個の具体的な化合物 (式中、R⁶ は、水素である) を開示する。

【0039】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-1	H	H	t-Bu	H	H
1-2	H	H	OMe	H	H
1-3	H	H	OCF3	H	H
1-4	H	H	NH2	H	H
1-5	H	H	H	OH	H
1-6	H	H	H	OMe	H
1-7	H	H	Me	OMe	H
1-8	H	H	H	NH2	H
1-9	H	H	H	H	OMe
1-10	H	H	H	H	NH2
1-11	H	F	OMe	H	H
1-12	H	F	NH2	H	H
1-13	H	F	H	H	OMe
1-14	H	F	H	H	NH2
1-15	H	Cl	OMe	H	H
1-16	H	Cl	NH2	H	H
1-17	H	Cl	H	H	OMe
1-18	H	Cl	H	H	NH2
1-19	H	Br	OMe	H	H
1-20	H	Br	OCF3	H	H
1-21	H	Br	NH2	H	H
1-22	H	Br	H	H	OMe
1-23	H	Br	H	H	NH2
1-24	H	Me	OMe	H	H
1-25	H	Me	H	H	OMe
1-26	H	Me	H	H	NH2
1-27	H	CF3	OMe	H	H
1-28	H	CF3	H	H	OMe

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-29	H	CF ₃	H	H	NH ₂
1-30	F	H	OMe	H	H
1-31	F	H	OMe	Cl	H
1-32	F	H	OCHF ₂	H	H
1-33	F	H	OCF ₃	H	H
1-34	F	H	NH ₂	H	H
1-35	F	H	H	OMe	H
1-36	F	H	H	NH ₂	H
1-37	F	H	H	H	OMe
1-38	F	H	H	H	NH ₂
1-39	F	F	OMe	H	H
1-40	F	F	OCF ₃	H	H
1-41	F	F	NH ₂	H	H
1-42	F	F	H	H	OMe
1-43	F	F	H	H	NH ₂
1-44	F	Cl	OMe	H	H
1-45	F	Cl	OCF ₃	H	H
1-46	F	Cl	NH ₂	H	H
1-47	F	Cl	H	H	OMe
1-48	F	Cl	H	H	NH ₂
1-49	F	Br	OMe	H	H
1-50	F	Br	H	H	OMe
1-51	F	Br	H	H	NH ₂
1-52	F	Me	OMe	H	H
1-53	F	Me	H	H	OMe
1-54	F	Me	H	H	NH ₂
1-55	F	CF ₃	OMe	H	H
1-56	F	CF ₃	H	H	OMe
1-57	F	CF ₃	H	H	NH ₂
1-58	Cl	H	OMe	H	H
1-59	Cl	H	OCF ₃	H	H

10

20

30

40

50

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-60	Cl	H	NH ₂	H	H
1-61	Cl	H	H	OH	H
1-62	Cl	H	H	OMe	H
1-63	Cl	H	H	NH ₂	H
1-64	Cl	H	H	4-フルオロフェニ ル	H
1-65	Cl	H	H	H	OMe
1-66	Cl	H	H	H	NH ₂
1-67	Cl	H	H	H	NO ₂
1-68	Cl	F	OMe	H	H
1-69	Cl	F	OCF ₃	H	H
1-70	Cl	F	NH ₂	H	H
1-71	Cl	F	H	H	OMe
1-72	Cl	F	H	H	NH ₂
1-73	Cl	Cl	OMe	H	H
1-74	Cl	Cl	OCF ₃	H	H
1-75	Cl	Cl	NH ₂	H	H
1-76	Cl	Cl	H	OMe	H
1-77	Cl	Cl	H	NH ₃ Cl	H
1-78	Cl	Cl	H	4-フルオロフェニ ル	H
1-79	Cl	Cl	H	H	OMe
1-80	Cl	Cl	H	H	NH ₂
1-81	Cl	Cl	H	Cl	NH ₂
1-82	Cl	Cl	H	Cl	OMe
1-83	Cl	Br	OMe	H	H
1-84	Cl	Br	OCF ₃	H	H
1-85	Cl	Br	NH ₂	H	H
1-86	Cl	Br	H	OMe	H
1-87	Cl	Br	H	NH ₂	H
1-88	Cl	Br	H	H	OMe
1-89	Cl	Br	H	H	NH ₂
1-90	Cl	Me	OMe	H	H

10

20

30

40

50

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-91	Cl	Me	OCF ₃	H	H
1-92	Cl	Me	NH ₂	H	H
1-93	Cl	Me	H	H	OMe
1-94	Cl	Me	H	H	NH ₂
1-95	Cl	CF ₃	OMe	H	H
1-96	Cl	CF ₃	H	H	OMe
1-97	Cl	CF ₃	H	H	NH ₂
1-98	Br	H	OMe	H	H
1-99	Br	H	OCF ₃	H	H
1-100	Br	H	NH ₂	H	H
1-101	Br	H	H	OMe	H
1-102	Br	H	H	NH ₂	H
1-103	Br	H	H	H	OMe
1-104	Br	H	H	H	NH ₂
1-105	Br	F	OMe	H	H
1-106	Br	F	H	H	OMe
1-107	Br	F	H	H	NH ₂
1-108	Br	Cl	OMe	H	H
1-109	Br	Cl	OCF ₃	H	H
1-110	Br	Cl	NH ₂	H	H
1-111	Br	Cl	H	OMe	H
1-112	Br	Cl	H	NH ₂	H
1-113	Br	Cl	H	H	OMe
1-114	Br	Cl	H	H	NH ₂
1-115	Br	Me	OMe	H	H
1-116	Br	Me	OCF ₃	H	H
1-117	Br	Me	NH ₂	H	H
1-118	Br	Me	H	H	OMe
1-119	Br	Me	H	H	NH ₂
1-120	Me	H	OMe	H	H
1-121	Me	H	OCF ₃	H	H

10

20

30

40

50

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-122	Me	H	NH ₂	H	H
1-123	Me	H	H	OMe	H
1-124	Me	H	H	NH ₂	H
1-125	Me	H	H	H	OMe
1-126	Me	H	H	H	NH ₂
1-127	Me	F	OMe	H	H
1-128	Me	F	OCF ₃	H	H
1-129	Me	F	NH ₂	H	H
1-130	Me	F	H	OMe	H
1-131	Me	F	H	NH ₂	H
1-132	Me	F	H	H	OMe
1-133	Me	F	H	H	NH ₂
1-134	Me	Cl	OMe	H	H
1-135	Me	Cl	OCF ₃	H	H
1-136	Me	Cl	NH ₂	H	H
1-137	Me	Cl	H	OMe	H
1-138	Me	Cl	H	NH ₂	H
1-139	Me	Cl	H	H	OMe
1-140	Me	Cl	H	H	NH ₂
1-141	Me	Br	OMe	H	H
1-142	Me	Br	OCF ₃	H	H
1-143	Me	Br	NH ₂	H	H
1-144	Me	Br	H	OMe	H
1-145	Me	Br	H	NH ₂	H
1-146	Me	Br	H	H	OMe
1-147	Me	Br	H	H	NH ₂
1-148	Me	Me	OMe	H	H
1-149	Me	Me	OCF ₃	H	H
1-150	Me	Me	NH ₂	H	H
1-151	Me	Me	H	OMe	H
1-152	Me	Me	H	NH ₂	H

10

20

30

40

50

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-153	Me	Me	H	H	OMe
1-154	Me	Me	H	H	NH2
1-155	Me	CF3	OMe	H	H
1-156	Me	CF3	OCF3	H	H
1-157	Me	CF3	NH2	H	H
1-158	Me	CF3	H	OMe	H
1-159	Me	CF3	H	NH2	H
1-160	Me	CF3	H	H	OMe
1-161	Me	CF3	H	H	NH2
1-162	CF3	H	OMe	H	H
1-163	CF3	H	OCF3	H	H
1-164	CF3	H	NH2	H	H
1-165	CF3	H	H	OMe	H
1-166	CF3	H	H	NH2	H
1-167	CF3	H	H	H	OMe
1-168	CF3	H	H	H	NH2
1-169	CF3	F	OMe	H	H
1-170	CF3	F	OCF3	H	H
1-171	CF3	F	NH2	H	H
1-172	CF3	F	H	OMe	H
1-173	CF3	F	H	NH2	H
1-174	CF3	F	H	H	OMe
1-175	CF3	F	H	H	NH2
1-176	CF3	Cl	OMe	H	H
1-177	CF3	Cl	OCF3	H	H
1-178	CF3	Cl	NH2	H	H
1-179	CF3	Cl	H	OMe	H
1-180	CF3	Cl	H	NH2	H
1-181	CF3	Cl	H	H	OMe
1-182	CF3	Cl	H	H	NH2
1-183	CF3	Me	OMe	H	H

10

20

30

40

50

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-184	CF ₃	Me	H	H	OMe
1-185	CF ₃	Me	H	H	NH ₂
1-186	H	CN	H	H	H
1-187	F	Et	H	H	H
1-188	F	CH=CH ₂	H	H	H
1-189	F	CCH	H	H	H
1-190	F	OMe	H	H	H
1-191	F	SMe	H	H	H
1-192	F	CN	H	H	H
1-193	F	SOMe	H	H	H
1-194	F	SO ₂ Me	H	H	H
1-195	F	NH ₂	H	H	H
1-196	Cl	Et	H	H	H
1-197	Cl	Et	F	H	H
1-198	Cl	Et	Cl	H	H
1-199	Cl	Et	Br	H	H
1-200	Cl	Et	Me	H	H
1-201	Cl	Et	CF ₃	H	H
1-202	Cl	Et	H	F	H
1-203	Cl	Et	H	Cl	H
1-204	Cl	Et	H	H	F
1-205	Cl	Et	H	H	Cl
1-206	Cl	Et	H	H	Me
1-207	Cl	CH=CH ₂	H	H	H
1-208	Cl	CCH	H	H	H
1-209	Cl	OMe	H	H	H
1-210	Cl	OMe	F	H	H
1-211	Cl	OMe	Cl	H	H
1-212	Cl	OMe	Br	H	H
1-213	Cl	OMe	Me	H	H
1-214	Cl	OMe	CF ₃	H	H

10

20

30

40

50

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-215	Cl	OMe	H	F	H
1-216	Cl	OMe	H	Cl	H
1-217	Cl	OMe	H	H	F
1-218	Cl	OMe	H	H	Cl
1-219	Cl	OMe	H	H	Me
1-220	Cl	SMe	H	H	H
1-221	Cl	SMe	F	H	H
1-222	Cl	SMe	Cl	H	H
1-223	Cl	SMe	Br	H	H
1-224	Cl	SMe	Me	H	H
1-225	Cl	SMe	CF ₃	H	H
1-226	Cl	SMe	H	F	H
1-227	Cl	SMe	H	Cl	H
1-228	Cl	SMe	H	H	F
1-229	Cl	SMe	H	H	Cl
1-230	Cl	SMe	H	H	Me
1-231	Cl	CN	H	H	H
1-232	Cl	SOMe	H	H	H
1-233	Cl	SO ₂ Me	H	H	H
1-234	Cl	NH ₂	H	H	H
1-235	Cl	NH ₂	H	Cl	H
1-236	Cl	NH ₂	H	H	Cl
1-237	Cl	NO ₂	H	H	H
1-238	Cl	NO ₂	H	Cl	H
1-239	Me	Et	H	H	H
1-240	Me	CH=CH ₂	H	H	H
1-241	Me	CCH	H	H	H
1-242	Me	OMe	H	H	H
1-243	Me	SMe	H	H	H
1-244	Me	CN	H	H	H
1-245	Me	SOMe	H	H	H

10

20

30

40

50

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-246	Me	SO ₂ Me	H	H	H
1-247	Me	NH ₂	H	H	H
1-248	NO ₂	H	H	H	H
1-249	NO ₂	F	H	H	H
1-250	NO ₂	Cl	H	H	H
1-251	NH ₂	H	H	Cl	H
1-252	NH ₂	Cl	H	H	H
1-253	NH ₂	Cl	H	Cl	H
1-254	NH ₂	Cl	H	H	Cl
1-255	CN	H	H	H	H
1-256	CN	H	F	H	H
1-257	CN	H	Cl	H	H
1-258	CN	H	H	H	F
1-259	CN	H	H	H	Cl
1-260	CN	H	H	H	Me
1-261	CN	F	H	H	H
1-262	CN	Cl	H	H	H
1-263	Et	H	H	H	H
1-264	Et	H	F	H	H
1-265	Et	H	Cl	H	H
1-266	Et	H	Br	H	H
1-267	Et	H	Me	H	H
1-268	Et	H	CF ₃	H	H
1-269	Et	H	H	F	H
1-270	Et	H	H	Cl	H
1-271	Et	H	H	H	F
1-272	Et	H	H	H	Cl
1-273	Et	H	H	H	Me
1-274	Et	F	H	H	H
1-275	Et	Cl	H	H	H
1-276	Et	Cl	F	H	H

10

20

30

40

50

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-277	Et	Cl	Cl	H	H
1-278	Et	Cl	Br	H	H
1-279	Et	Cl	Me	H	H
1-280	Et	Cl	CF ₃	H	H
1-281	Et	Cl	H	F	H
1-282	Et	Cl	H	Cl	H
1-283	Et	Cl	H	H	F
1-284	Et	Cl	H	H	Cl
1-285	Et	Cl	H	H	Me
1-286	CH=CH ₂	H	H	H	H
1-287	CH=CH ₂	F	H	H	H
1-288	CH=CH ₂	Cl	H	H	H
1-289	CCH	H	H	H	H
1-290	CCH	F	H	H	H
1-291	CCH	Cl	H	H	H
1-292	CCH	Cl	F	H	H
1-293	CCH	Cl	Cl	H	H
1-294	CCH	Cl	H	H	F
1-295	CCH	Cl	H	H	Cl
1-296	CCH	Cl	H	H	Me
1-297	OH	F	H	H	F
1-298	OH	H	Cl	Cl	H
1-299	OMe	H	F	H	H
1-300	OMe	H	Cl	H	H
1-301	OMe	H	Br	H	H
1-302	OMe	H	Me	H	H
1-303	OMe	H	CF ₃	H	H
1-304	OMe	H	H	F	H
1-305	OMe	H	H	Cl	H
1-306	OMe	F	H	H	H
1-307	OMe	F	F	H	H

10

20

30

40

50

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-308	OMe	F	Cl	H	H
1-309	OMe	F	Br	H	H
1-310	OMe	F	Me	H	H
1-311	OMe	F	CF ₃	H	H
1-312	OMe	F	H	F	H
1-313	OMe	F	H	Cl	H
1-314	OMe	F	H	H	F
1-315	OMe	F	H	H	Cl
1-316	OMe	F	H	H	Me
1-317	OMe	Cl	H	H	H
1-318	OMe	Cl	F	H	H
1-319	OMe	Cl	Cl	H	H
1-320	OMe	Cl	Br	H	H
1-321	OMe	Cl	Me	H	H
1-322	OMe	Cl	CF ₃	H	H
1-323	OMe	Cl	H	F	H
1-324	OMe	Cl	H	Cl	H
1-325	OMe	Cl	H	H	F
1-326	OMe	Cl	H	H	Cl
1-327	OMe	Cl	H	H	Me
1-328	OEt	H	H	H	H
1-329	OEt	H	F	H	H
1-330	OEt	H	Cl	H	H
1-331	OEt	H	Br	H	H
1-332	OEt	H	Me	H	H
1-333	OEt	H	CF ₃	H	H
1-334	OEt	H	H	F	H
1-335	OEt	H	H	Cl	H
1-336	OEt	H	H	H	F
1-337	OEt	H	H	H	Cl
1-338	OEt	H	H	H	Me

10

20

30

40

50

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-339	OEt	F	H	H	H
1-340	OEt	Cl	H	H	H
1-341	O-iPr	H	H	H	H
1-342	O-iPr	F	H	H	H
1-343	O-iPr	Cl	H	H	H
1-344	SMe	H	H	H	H
1-345	SMe	H	F	H	H
1-346	SMe	H	Cl	H	H
1-347	SMe	H	Br	H	H
1-348	SMe	H	Me	H	H
1-349	SMe	H	CF ₃	H	H
1-350	SMe	H	H	F	H
1-351	SMe	H	H	Cl	H
1-352	SMe	H	H	H	F
1-353	SMe	H	H	H	Cl
1-354	SMe	H	H	H	Me
1-355	SMe	F	H	H	H
1-356	SMe	Cl	H	H	H
1-357	SMe	Cl	F	H	H
1-358	SMe	Cl	Cl	H	H
1-359	SMe	Cl	Br	H	H
1-360	SMe	Cl	Me	H	H
1-361	SMe	Cl	CF ₃	H	H
1-362	SMe	Cl	H	F	H
1-363	SMe	Cl	H	Cl	H
1-364	SMe	Cl	H	H	F
1-365	SMe	Cl	H	H	Cl
1-366	SMe	Cl	H	H	Me
1-367	SOMe	H	H	H	H
1-368	SOMe	F	H	H	H
1-369	SOMe	Cl	H	H	H

10

20

30

40

50

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-370	SOMe	Br	H	H	H
1-371	SOMe	Me	H	H	H
1-372	SOMe	CF ₃	H	H	H
1-373	SO ₂ Me	H	H	H	H
1-374	SO ₂ Me	F	H	H	H
1-375	SO ₂ Me	Cl	H	H	H
1-376	SO ₂ Me	Br	H	H	H
1-377	SO ₂ Me	Me	H	H	H
1-378	SO ₂ Me	CF ₃	H	H	H
1-379	-OCH ₂ O-		H	H	H
1-380	-OCH ₂ O-		F	H	H
1-381	-OCH ₂ O-		Cl	H	H
1-382	-OCH ₂ O-		H	H	F
1-383	-OCH ₂ O-		H	H	Cl
1-384	-OCH ₂ O-		H	H	Me
1-385	-OCF ₂ O-		H	H	H
1-386	-OCF ₂ O-		F	H	H
1-387	-OCF ₂ O-		Cl	H	H
1-388	-OCF ₂ O-		H	H	F
1-389	-OCF ₂ O-		H	H	Cl
1-390	-OCF ₂ O-		H	H	Me
1-391	-C(Me)=N-O-		H	H	H
1-392	-C(Me)=N-O-		F	H	H
1-393	-C(Me)=N-O-		Cl	H	H
1-394	-C(Me)=N-O-		H	H	F
1-395	-C(Me)=N-O-		H	H	Cl
1-396	-C(Me)=N-O-		H	H	Me
1-397	-CH=CH-CH=CH-		H	H	H
1-398	-CH=CH-CH=CH-		F	H	H
1-399	-CH=CH-CH=CH-		Cl	H	H
1-400	-CH=CH-CH=CH-		H	H	F

10

20

30

40

50

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-401	-CH=CH-CH=CH-		H	H	Cl
1-402	-CH=CH-CH=CH-		H	H	Me
1-403	-N=CH-CH=CH-		H	H	H
1-404	-N=CH-CH=CH-		F	H	H
1-405	-N=CH-CH=CH-		Cl	H	H
1-406	-N=CH-CH=CH-		H	H	F
1-407	-N=CH-CH=CH-		H	H	Cl
1-408	-N=CH-CH=CH-		H	H	Me
1-409	-N=CH-CH=N-		H	H	H
1-410	-N=CH-CH=N-		F	H	H
1-411	-N=CH-CH=N-		Cl	H	H
1-412	-N=CH-CH=N-		H	H	F
1-413	-N=CH-CH=N-		H	H	Cl
1-414	-N=CH-CH=N-		H	H	Me
1-415	-OCH ₂ CH ₂ O-		H	H	H
1-416	-C(Cl)=CH-CH=CH-		H	H	H
1-417	-N=CH-C(Cl)=CH-		H	H	H
1-418	-N=CH-C(Cl)=CH-		H	H	Cl
1-419	-C(CF ₂ CO ₂ Et)=CH-CH=CH-		H	H	H
1-420	-CH ₂ CH ₂ O-		H	H	H
1-421	-CH ₂ CH ₂ O-		F	H	H
1-422	-CH ₂ CH ₂ O-		Cl	H	H
1-423	-CH ₂ CH ₂ O-		H	H	F
1-424	-CH ₂ CH ₂ O-		H	H	Cl
1-425	-CH ₂ CH ₂ O-		H	H	Me
1-426	シクロプロピル	H	H	H	H
1-427	シクロプロピル	F	H	H	H
1-428	シクロプロピル	Cl	H	H	H
1-429	シクロプロピル	Cl	F	H	H
1-430	シクロプロピル	Cl	Cl	H	H
1-431	シクロプロピル	Cl	H	H	F

10

20

30

40

50

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-432	シクロプロピル	Cl	H	H	Cl
1-433	シクロプロピル	Cl	H	H	Me
1-434	CH ₂ OMe	H	H	H	H
1-435	CH ₂ OMe	F	H	H	H
1-436	CH ₂ OMe	Cl	H	H	H
1-437	CH ₂ OMe	Cl	F	H	H
1-438	CH ₂ OMe	Cl	Cl	H	H
1-439	CH ₂ OMe	Cl	H	H	F
1-440	CH ₂ OMe	Cl	H	H	Cl
1-441	CH ₂ OMe	Cl	H	H	Me
1-442	CO ₂ Me	H	H	H	H
1-443	CO ₂ Me	F	H	H	H
1-444	CO ₂ Me	Cl	H	H	H
1-445	CO ₂ Me	Cl	F	H	H
1-446	CO ₂ Me	Cl	Cl	H	H
1-447	CO ₂ Me	Cl	H	H	F
1-448	CO ₂ Me	Cl	H	H	Cl
1-449	CO ₂ Me	Cl	H	H	Me
1-450	OCHF ₂	H	H	H	H
1-451	OCHF ₂	F	H	H	H
1-452	OCHF ₂	Cl	H	H	H
1-453	OCHF ₂	Cl	F	H	H
1-454	OCHF ₂	Cl	Cl	H	H
1-455	OCHF ₂	Cl	H	H	F
1-456	OCHF ₂	Cl	H	H	Cl
1-457	OCHF ₂	Cl	H	H	Me
1-458	F	OMe	F	H	H
1-459	Cl	OCHF ₂	H	H	H
1-460	Cl	CN	F	H	H
1-461	NO ₂	F	OMe	H	H
1-462	CN	Me	H	H	H

10

20

30

40

50

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-463	OMe	Me	H	H	H
1-464	OMe	CF ₃	H	H	H
1-465	OCF ₃	H	H	H	H
1-466	OCF ₃	F	H	H	H
1-467	OCF ₃	Cl	H	H	H
1-468	OCF ₃	Cl	F	H	H
1-469	OCF ₃	Cl	Cl	H	H
1-470	OCF ₃	Cl	H	H	F
1-471	OCF ₃	Cl	H	H	Cl
1-472	OCF ₃	Cl	H	H	Me
1-473	H	CO ₂ Me	H	H	H
1-474	H	H	CN	H	H
1-475	-N=CH-C(F)=CH-		H	H	H
1-476	-N=CH-C(F)=CH-		H	H	Cl
1-477	-NH-CH=CH-		H	H	H

10

20

【0040】

477個の式(I)の化合物(式中、R⁶は、メチルであり、且つR¹~R⁵の値は、化合物1-1~1-477に関して表1で与えられるとおりである)は、それぞれ化合物番号2-1~2-477として指定される。

30

【0041】

477個の式(I)の化合物(式中、R⁶は、エチルであり、且つR¹~R⁵の値は、化合物1-1~1-477に関して表1で与えられるとおりである)は、それぞれ化合物番号3-1~3-477として指定される。

【0042】

477個の式(I)の化合物(式中、R⁶は、ベンジルであり、且つR¹~R⁵の値は、化合物1-1~1-477に関して表1で与えられるとおりである)は、それぞれ化合物番号4-1~4-477として指定される。

40

【0043】

477個の式(I)の化合物(式中、R⁶は、リチウムであり、且つR¹~R⁵の値は、化合物1-1~1-477に関して表1で与えられるとおりである)は、それぞれ化合物番号5-1~5-477として指定される。

【0044】

477個の式(I)の化合物(式中、R⁶は、ナトリウムであり、且つR¹~R⁵の値は、化合物1-1~1-477に関して表1で与えられるとおりである)は、それぞれ化合物番号6-1~6-477として指定される。

【0045】

477個の式(I)の化合物(式中、R⁶は、アンモニウムであり、且つR¹~R⁵の値

50

は、化合物 1-1～1-477 に関して表 1 で与えられるとおりである）は、それぞれ化合物番号 7-1～7-477 として指定される。

【0046】

477 個の式 (I) の化合物（式中、 R^6 は、ジイソプロピルアンモニウムであり、且つ $R^1 \sim R^5$ の値は、化合物 1-1～1-477 に関して表 1 で与えられるとおりである）は、それぞれ化合物番号 8-1～8-477 として指定される。

【0047】

477 個の式 (I) の化合物（式中、 R^6 は、N, N, N-トリメチルエタノールアンモニウムであり、且つ $R^1 \sim R^5$ の値は、化合物 1-1～1-477 に関して表 1 で与えられるとおりである）は、それぞれ化合物番号 9-1～9-477 として指定される。

10

【0048】

本発明の化合物は、有機化学の当業者に公知の技法によって調製され得る。式 (I) の化合物の一般的な製造方法が以下に記載される。本文に特に明記しない限り、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、上記において本明細書に定義されているとおりである。本発明の化合物の調製のために使用される出発原料は、通常の商業的供給業者から購入され得るか、又は公知の方法によって調製され得る。出発原料及び中間体は、クロマトグラフィー、結晶化、蒸留及びろ過などの従来技術の方法により、次のステップでの使用前に精製され得る。

【0049】

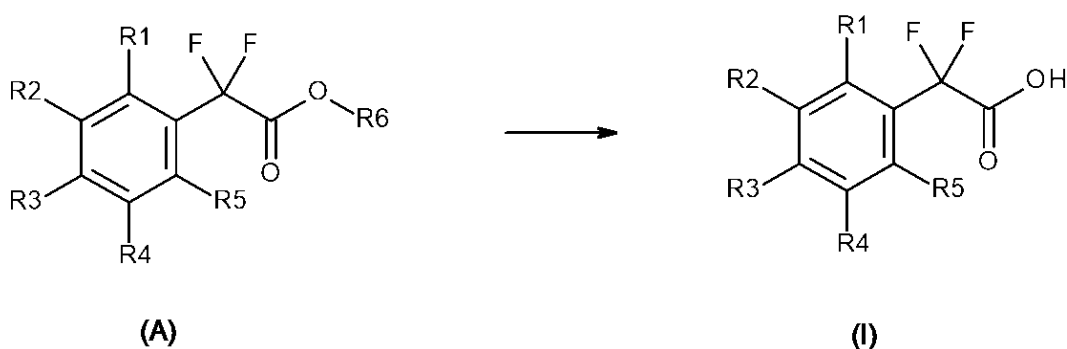
式 (I) の化合物は、反応スキーム 1 に示されるように、式 (A) のエステルから調製され得る。

20

【0050】

反応スキーム 1

【化 2】



30

例えば、式 (A) の化合物（式中、 R^6 は、メチル又はエチルを表す）は、エタノールと水との混合物などの好適な溶媒中で、水酸化リチウムなどの塩基で処理され得る。

【0051】

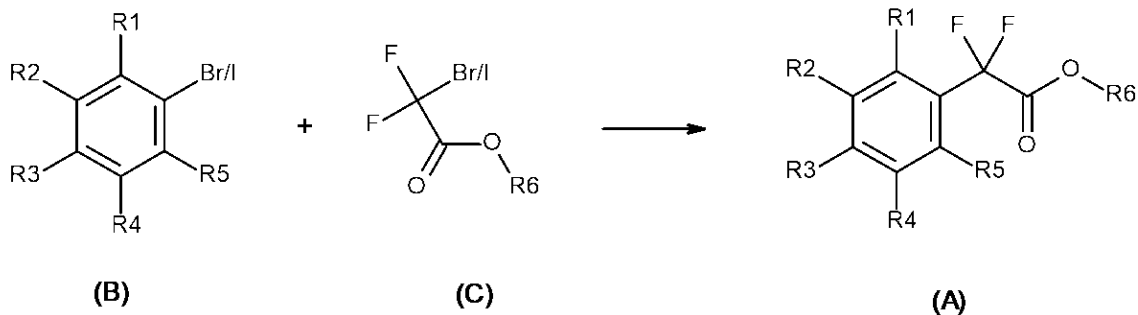
式 (A) の化合物は、反応スキーム 2 に示されるように式 (B) のアリールハロゲン化物及び式 (C) のアルキルハロゲン化物から調製され得る。

【0052】

反応スキーム 2

40

【化 3】



10

例えば、式 (B) の化合物と式 (C) の化合物（式中、R 6 は、メチル又はエチルを表す）との混合物は、ジメチルスルホキシドなどの好適な溶媒中で、銅などの金属で処理され得る。

【0053】

式 (B) のアリール臭化物又はアリールヨウ化物は、市販されているか又は文献で公知の方法によって調製され得る。

【0054】

式 (C) のアルキル臭化物又はアルキルヨウ化物は、入手可能であるか又は文献で公知の方法によって調製することができる。

20

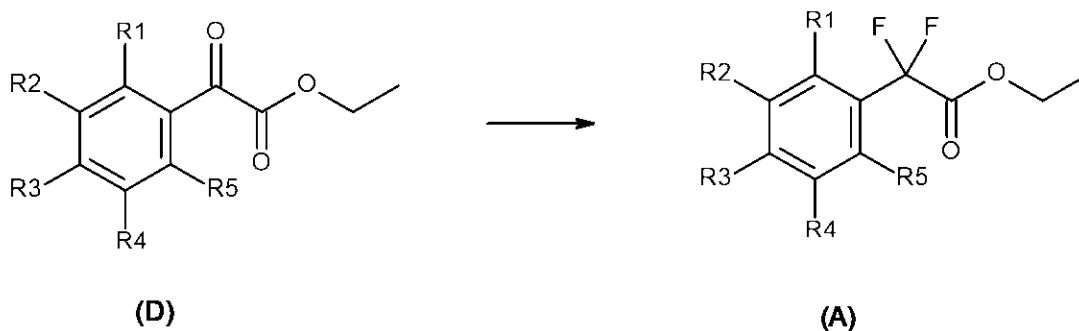
【0055】

或いは、式 (A) の化合物は、反応スキーム 3 に示されるように式 (D) のケトンから調製され得る。

【0056】

反応スキーム 3

【化 4】



30

例えば、式 (D) の化合物は、ジクロロメタンなどの好適な溶媒中で、ジエチルアミノ硫黄トリフルオリドなどのフッ素化薬剤で処理することができる。

【0057】

式 (D) のケトンは、反応スキーム 4 に示されるように式 (E) のアリールハロゲン化物から調製され得る。

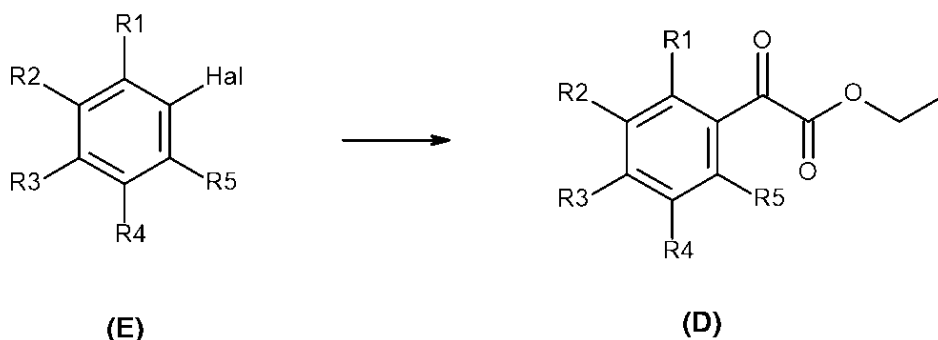
40

【0058】

反応スキーム 4

50

【化 5】



10

例えば、式 (E) の化合物 (式中、Hal は、ハロゲン原子、例えば、塩素、臭素又はヨウ素原子を表す) の混合物は、テトラヒドロフランなどの好適な溶媒中で、*n*-ブチルリチウムなどの塩基、及びシュウ酸ジメチル又は塩化オキサリル、引き続きエタノールなどの試薬で処理され得る。

【0059】

式 (E) のアリールハロゲン化物は、市販されているか又は文献で公知の方法によって調製され得る。

【0060】

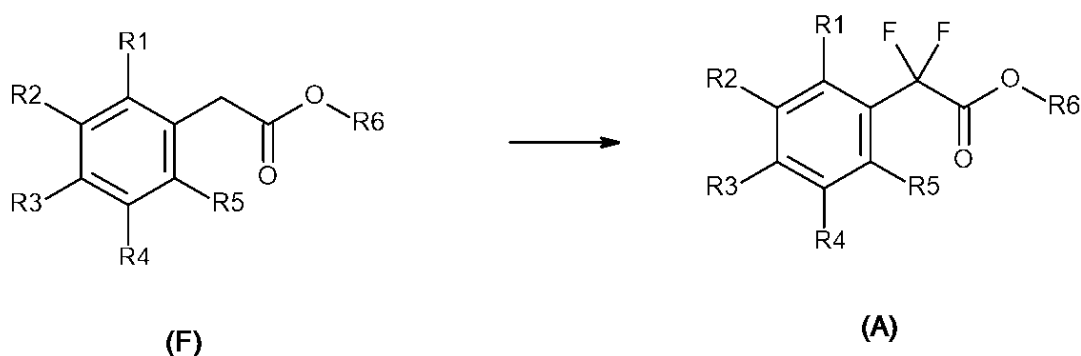
式 (A) の化合物は、反応スキーム 5 に示されるように式 (F) のエステルから調製され得る。

20

【0061】

反応スキーム 5

【化 6】



30

例えば、式 (F) の化合物 (式中、R6 は、メチル又はエチルを表す) の混合物は、テトラヒドロフランなどの好適な溶媒中で、カリウムビス(トリメチルシリル)アミドなどの塩基、及び *N*-フルオロベンゼンスルホンイミドなどのフッ素化試薬で処理され得る。

【0062】

式 (F) の化合物は、反応スキーム 6 に示されるように式 (G) の酸から調製され得る。

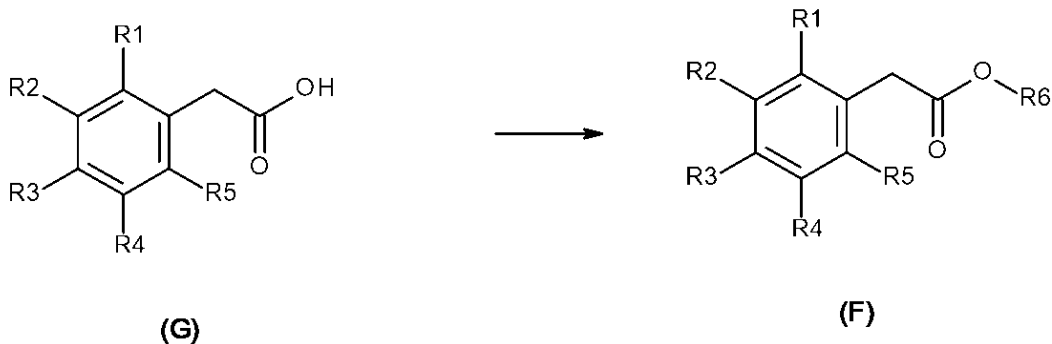
40

【0063】

反応スキーム 6

50

【化 7】



10

例えば、式 (G) の化合物の混合物は、ジクロロメタンなどの好適な溶媒中で、塩化オキサリルなどの塩素化試薬、及びメタノールなどのアルコールで処理され得る。

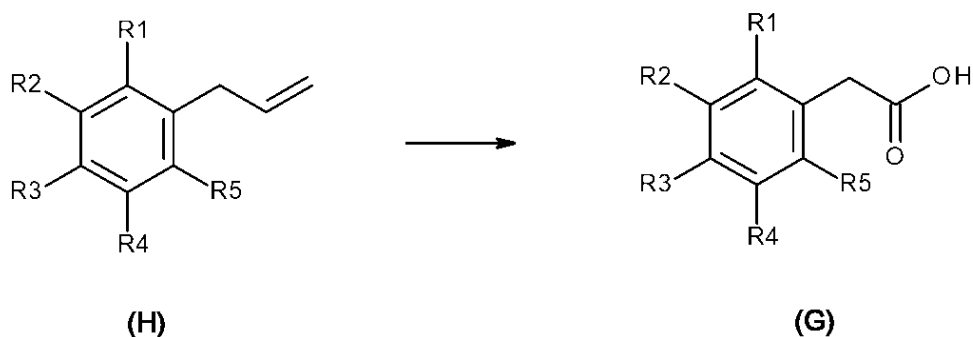
【 0 0 6 4】

式 (G) の化合物は、反応スキーム 7 に示されるように式 (H) の酸から調製され得る。

【 0 0 6 5】

反応スキーム 7

【化 8】



20

例えば、式 (H) の化合物の混合物は、水、アセトニトリル及び酢酸エチルの混合物などの好適な溶媒中で、塩化ルテニウム (III) と過ヨウ素酸ナトリウムとの混合物などの酸化体で処理された後、水などの好適な溶媒中で、二亜硫酸ナトリウムの添加により処理され得る。

30

【 0 0 6 6】

式 (H) のアリル芳香族化合物は、市販されているか又は文献で公知の方法によって調製され得る。

【 0 0 6 7】

式 (I) の化合物は、反応スキーム 8 に示されるように式 (A) のエステルから調製され得る。

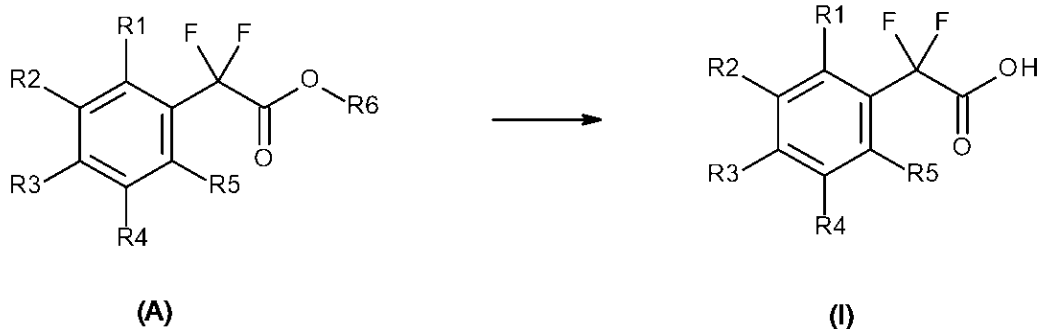
【 0 0 6 8】

反応スキーム 8

40

50

【化 9】



10

例えば、式 (A) の化合物 (式中、R 6 は、メチル又はエチルを表す) は、水などの好適な溶媒中で、濃 HCl などの酸で処理され得る。

【0069】

式 (A) の化合物は、反応スキーム 2 に示されるように式 (B) のアリールハロゲン化物及び式 (C) のアルキルハロゲン化物から調製され得る。

【0070】

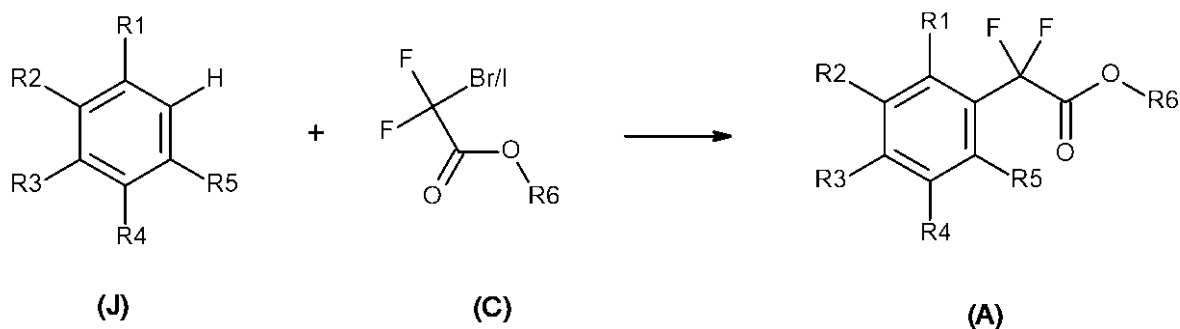
式 (A) の化合物は、反応スキーム 9 に示されるように式 (J) の芳香族化合物及び式 (C) のアルキルハロゲン化物から調製され得る。

【0071】

20

反応スキーム 9

【化 10】



30

例えば、式 (C) の化合物と式 (J) の化合物との混合物は、イリジウム錯体を伴うジメチルスルホキシドなどの好適な溶媒中で、リン酸カリウムなどの金属錯体で処理され得る。

【0072】

式 (J) のフェニル化合物及び式 (C) のアルキルハロゲン化物は、市販されているか又は文献で公知の方法によって調製され得る。

【0073】

式 (A) の化合物は、反応スキーム 10 に示されるように式 (J) の芳香族化合物及び式 (K) のフルオロアルキルシランから調製され得る。

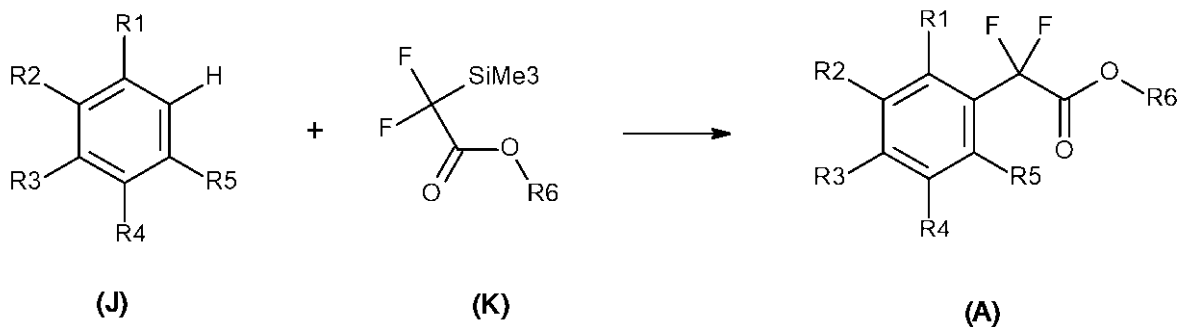
40

【0074】

反応スキーム 10

50

【化 1 1】



10

例えば、式 (J) の化合物及び式 (K) の化合物 (式中、R6 は、メチル又はエチルを表す) の混合物は、トリフルオロメタンスルホン酸銀などのルイス酸を伴うジクロロメタンなどの好適な溶媒中で、フッ化カリウムなどの金属錯体で処理され得る。

【0075】

式 (J) のアリール種は、市販されているか又は文献で公知の方法によって調製され得る。

【0076】

式 (K) のフルオロアルキルシランは、入手可能であるか又は文献で公知の方法によって調製することができる。

20

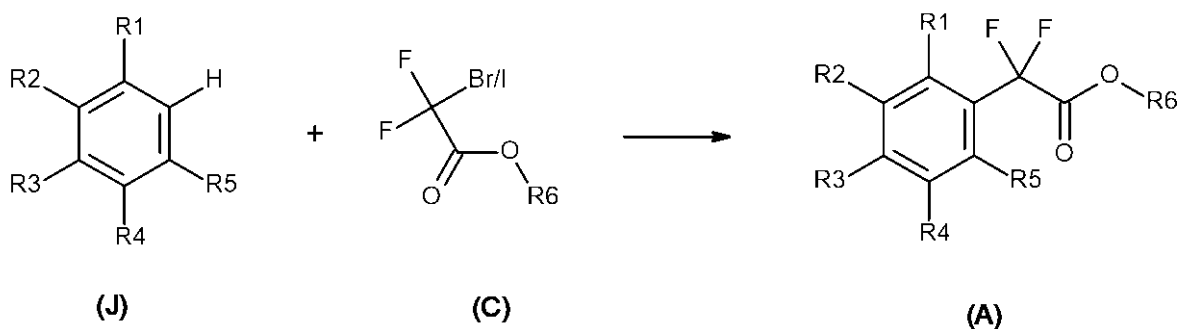
【0077】

式 (A) の化合物は、反応スキーム 11 に示されるように式 (J) の芳香族化合物及び式 (C) のアルキルハロゲン化物から調製され得る。

【0078】

反応スキーム 11

【化 1 2】



30

例えば、式 (J) の化合物及び式 (C) の化合物 (式中、R6 は、メチル又はエチルを表す) は、ジメチルスルホキシドなどの好適な溶媒中で、フェロセンなどの金属錯体、及び過酸化水素で処理され得る。

【0079】

40

式 (J) のアリール種は、市販されているか又は文献で公知の方法によって調製され得る。

【0080】

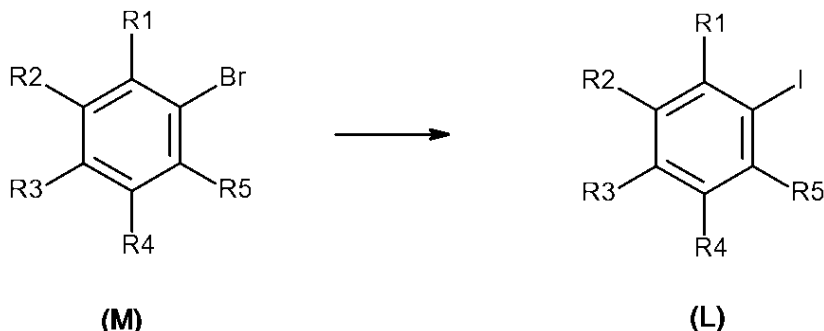
式 (C) のアルキル臭化物又はアルキルヨウ化物は、入手可能であるか又は文献で公知の方法によって調製することができる。式 (L) の化合物は、反応スキーム 12 に示されるように式 (M) のアリール臭化物から調製され得る。

【0081】

反応スキーム 12

50

【化 1 3】



10

例えば、式 (M) の化合物は、アセトニトリルなどの好適な溶媒中で、ヨウ化銅 (I) などの金属、及びヨウ化ナトリウムなどのヨウ素源で処理され得る。

【0082】

式 (M) のアリール臭化物は、市販されているか又は文献で公知の方法によって調製され得る。

【0083】

当業者は、上記で記載された変換が行われる順番を変更するか、又は式 (I) の広範囲の化合物を調製するために代わりの方法でそれらを組み合わせることが多くの場合に可能であることを理解するであろう。複数のステップも単一の反応に組み合わせられ得る。すべてのこのような変形形態は、本発明の範囲内と考えられる。

20

【0084】

当業者は、いくつかの試薬が、ある種の値又は本明細書で定義されるような置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 の組み合わせと適合しないであろうことも認識し、所望の変換を達成するために必要である保護及び／又は脱保護ステップなどの任意の追加のステップは、当業者に明らかであろう。

【0085】

本発明に従う化合物は、修飾されない形態で除草剤として使用することができるが、一般に、担体、溶媒及び界面活性物質などの製剤補助剤を用いて様々な方法で組成物に配合される。製剤は、種々の物理的形態、例えば散布剤、ゲル、水和剤、水分散性顆粒、水分散性錠剤、発泡性ペレット、乳化性濃縮物、マイクロ乳化性濃縮物、水中油型エマルジョン、オイルフロアブル剤、水性分散体、油性分散体、サスポエマルジョン、カプセル懸濁液、乳化性顆粒、可溶性液体、水溶性濃縮物（担体として水又は水混和性有機溶媒を含む）、含浸ポリマーフィルムの形態又は例えば *Manual on Development and Use of FAO and WHO Specifications for Pesticides, United Nations, First Edition, Second Revision (2010)* から知られている他の形態とすることができる。水溶性化合物、可溶性液体、水溶性濃縮物又は水溶性顆粒が好ましい。このような製剤は、直接使用することができるか、又は使用前に希釈することができる。希釈は、例えば、水、液体肥料、微量栄養素、生物有機体、油又は溶媒を用いて行うことができる。

30

40

【0086】

製剤は、例えば、微粉化固体、顆粒、溶液、分散体又はエマルジョンの形態の組成物を得るために、有効成分を製剤補助剤と混合することによって調製することができる。また、有効成分は、微粉化固体、鉱油、植物又は動物由来の油、植物又は動物由来の変性油、有機溶媒、水、界面活性物質又はこれらの組み合わせなどの他の補助剤と共に配合することができる。

【0087】

また、有効成分は、微細なマイクロカプセル中に含有させることもできる。マイクロカプセルは、多孔質担体中に有効成分を含有する。これは、有効成分が制御された量で環境

50

に放出される（例えば、持続放出）ことを可能にする。マイクロカプセルは、通常、0.1～500ミクロンの直径を有する。マイクロカプセルは、カプセル重量の約25～95重量%の量の有効成分を含有する。有効成分は、モノリシック固体の形態、固体又は液体分散体中の微粒子の形態又は適切な溶液の形態であり得る。カプセル化膜は、例えば、天然又は合成ゴム、セルロース、スチレン／ブタジエンコポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリ尿素、ポリウレタン又は化学修飾ポリマー及びデンブンキサンテート又は当業者に知られている他のポリマーを含むことができる。代わりに、有効成分が基体の固体マトリックス中に微粉化粒子の形態で含有された微細なマイクロカプセルを形成することができるが、マイクロカプセル自体は、カプセル化されない。

10

【0088】

本発明に従う組成物の調製に適した製剤補助剤は、それ自体知られている。液体担体としては、水、トルエン、キシレン、石油エーテル、植物油、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酸無水物、アセトニトリル、アセトフェノン、酢酸アミル、2-ブタノン、炭酸ブチレン、クロロベンゼン、シクロヘキサン、シクロヘキサノール、酢酸のアルキルエステル、ジアセトンアルコール、1,2-ジクロロプロパン、ジエタノールアミン、p-ジエチルベンゼン、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールアビエタート、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1,4-ジオキサン、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールジベンゾアート、ジプロキシトール、アルキルピロリドン、酢酸エチル、2-エチルヘキサノール、炭酸エチレン、1,1,1-トリクロロエタン、2-ヘプタノン、アルファピネン、d-リモネン、乳酸エチル、エチレングリコール、エチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、ガンマーブチロラクトン、グリセロール、酢酸グリセロール、二酢酸グリセロール、三酢酸グリセロール、ヘキサデカン、ヘキシレングリコール、酢酸イソアミル、酢酸イソボルニル、イソオクタン、イソホロン、イソプロピルベンゼン、ミリスチン酸イソプロピル、乳酸、ラウリルアミン、酸化メシチル、メトキシプロパノール、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、ラウリン酸メチル、オクタン酸メチル、オレイン酸メチル、塩化メチレン、m-キシレン、n-ヘキサン、n-オクチルアミン、オクタデカン酸、オクチルアミン酢酸塩、オレイン酸、オレイルアミン、o-キシレン、フェノール、ポリエチレングリコール、プロピオン酸、乳酸プロピル、炭酸プロピレン、プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、p-キシレン、トルエン、トリエチルホスファート、トリエチレングリコール、キシレンスルホン酸、パラフィン、鉱油、トリクロロエチレン、ペルクロロエチレン、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ブチル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、メタノール、エタノール、イソプロパノール及びより高分子量のアルコール、例えばアミルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ヘキサノール、オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、N-メチル-2-ピロリドンなどが使用され得る。

20

30

【0089】

適切な固体担体は、例えば、タルク、二酸化チタン、パイロフィライトクレイ、シリカ、アタパルジャイトクレイ、珪藻土、石灰石、炭酸カルシウム、ベントナイト、カルシウムモンモリロナイト、綿実殻、小麦粉、大豆粉、軽石、木粉、粉末クルミ殻、リグニン及び同様の物質である。

40

【0090】

多数の界面活性物質は、固体及び液体製剤の両方において、特に使用する前に担体により希釈され得る製剤において有利に使用することができる。界面活性物質は、アニオン性、カチオン性、非イオン性又は高分子であり得、乳化剤、湿潤剤若しくは懸濁化剤として又は他の目的のために使用することができる。典型的な界面活性物質には、例えば、アルキル硫酸の塩、例えばラウリル硫酸ジエタノールアンモニウムなど；アルキルアリース

50

ルホン酸の塩、例えばドデシルベンゼンスルホン酸カルシウムなど；アルキルフェノール／アルキレンオキシド付加生成物、例えばノニルフェノールエトキシレートなど；アルコール／アルキレンオキシド付加生成物、例えばトリデシルアルコールエトキシレートなど；石鹼、例えばステアリン酸ナトリウムなど；アルキルナフタレンスルホン酸の塩、例えばジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムなど；スルホコハク酸塩のジアルキルエステル、例えばジ（２－エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウムなど；ソルビトールエステル、例えばソルビトールオレアートなど；第４級アミン、例えば塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、脂肪酸のポリエチレングリコールエステルなど、例えばステアリン酸ポリエチレングリコールなど；エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのブロックコポリマー；並びにモノー及びジ－アルキルリン酸エステルの塩が含まれ、例えば McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey (1981) に記載されるさらなる物質も含まれる。

10

【0091】

農薬製剤において使用することができるさらなる補助剤には、結晶化抑制剤、粘度調整剤、懸濁化剤、染料、酸化防止剤、起泡剤、光吸収剤、混合助剤、消泡剤、錯化剤、中和又はpH調整物質及び緩衝剤、防蝕剤、香料、湿潤剤、吸収増強剤、微量栄養素、可塑剤、流動化剤、潤滑剤、分散剤、増粘剤、凍結防止剤、殺菌剤並びに液体及び固体肥料が含まれる。

20

【0092】

本発明に従う組成物は、植物又は動物由来の油、鉱油、このような油のアルキルエステル又はこのような油及び油誘導体の混合物を含む添加剤を含むことができる。本発明に従う組成物中の油添加剤の量は、適用される混合物を基準として一般に0.01～10%である。例えば、油添加剤は、スプレー混合物を調製した後、所望の濃度でスプレータンクに添加することができる。好ましい油添加剤は、鉱油又は植物由来の油（例えば、菜種油、オリーブ油又はヒマワリ油）、乳化植物油、植物由来の油のアルキルエステル（例えば、メチル誘導体）又は動物由来の油（例えば、魚油又は牛脂など）を含む。好ましい油添加剤は、C₈～C₂₂脂肪酸のアルキルエステル、特にC₁₂～C₁₈脂肪酸のメチル誘導体、例えばラウリン酸、パルミチン酸及びオレイン酸のメチルエステル（それぞれラウリン酸メチル、パルミチン酸メチル及びオレイン酸メチル）を含む。Compendium of Herbicide Adjuvants, 10th Edition, Southern Illinois University, 2010から多数の油誘導体が知られている。

30

【0093】

除草組成物は、一般に、0.1～99重量%、特に0.1～95重量%の式（I）の化合物と、好ましくは0～25重量%の界面活性物質を含む1～99.9重量%の製剤補助剤とを含む。本発明の組成物は、一般に、0.1～99重量%、特に0.1～95重量%の本発明の化合物と、好ましくは0～25重量%の界面活性物質を含む1～99.9重量%の製剤補助剤とを含む。市販の製品は、好ましくは、濃縮物として配合され得るが、エンドユーザーは、通常、希釈製剤を使用するであろう。

40

【0094】

適用率は、広い範囲内で異なり、土壌の性質、適用方法、作物植物、防除される有害生物、優勢な気候条件並びに適用方法、適用の時期及び標的作物に支配される他の要因によって決まる。一般的な指針として、化合物は、1～2000 l / ha、特に10～1000 l / haの割合で適用され得る。

【0095】

好ましい製剤は、以下の組成（重量%）を有することができる。

乳化性濃縮物：

有効成分：1～95%、好ましくは60～90%

界面活性剤：1～30%、好ましくは5～20%

50

液体担体：1～80%、好ましくは1～35%

【0096】

散布剤：

有効成分：0.1～10%、好ましくは0.1～5%

固体担体：99.9～90%、好ましくは99.9～99%

【0097】

懸濁液濃縮液：

有効成分：5～75%、好ましくは10～50%

水：94～24%、好ましくは88～30%

界面活性剤：1～40%、好ましくは2～30%

【0098】

水和剤：

有効成分：0.5～90%、好ましくは1～80%

界面活性剤：0.5～20%、好ましくは1～15%

固体担体：5～95%、好ましくは15～90%

【0099】

顆粒：

有効成分：0.1～30%、好ましくは0.1～15%

固体担体：99.5～70%、好ましくは97～85%

【0100】

本発明の組成物は、少なくとも1つの付加的な農薬をさらに含み得る。例えば、本発明に従う化合物は、他の除草剤又は植物成長調節剤と組み合わせて使用することもできる。好ましい実施形態では、付加的な農薬は、除草剤及び／又は除草剤薬害軽減剤である。

【0101】

本発明の化合物はまた、1種以上の除草剤及び／又は植物成長調節剤の混合物中で使用することができる。そのような付加的な除草剤又は植物成長調節剤の例としては、アセトクロール、アシフルオルフェン（アシフルオルフェン－ナトリウムを含む）、アクロニフェン、アメトリン、アミノカルバゾン、アミノピラリド、アミノトリアゾール、アトラジン、ベフルブタミド－M、ベンキトリオン、ベンスルフロン（ベンスルフロン－メチルを含む）、ペンタゾン、ビシクロピロン、ピラナホス、ビピラゾン、ビスピリバック－ナトリウム、ピクスロゾン、プロマシル、プロモキシニル、ブタクロール、ブタフェナシル、カルフェントラゾン（カルフェントラゾン－エチルを含む）、クロランスラム（クロランスラム－メチルを含む）、クロリムロン（クロリムロン－エチルを含む）、クロロトルロン、クロルスルフロン、シンメチリン、クラシホス、クレトジム、クロジナホップ（クロジナホップ－プロパルギルを含む）、クロマゾン、クロピラリド、シクロピラニル、シクロピリモレート、シクロスルファミロン、シハロホップ（シハロホップ－ブチルを含む）、2，4－D（コリン塩及びその2－エチルヘキシルエステルを含む）、2，4－DB、デスメディファム、ジカンバ（そのアルミニウム、アミノプロピル、ビス－アミノプロピルメチル、コリン、ジクロロプロップ、ジグリコールアミン、ジメチルアミン、ジメチルアンモニウム、カリウム及びナトリウム塩を含む）ジクロスラム、ジフルヘニカン、ジフルフェンゾピル、ジメタクロール、ジメテナミド－P、ジオキソピリトリオン、ダイコートジプロミド、ジウロン、エピリフェナシル、エタルフルラリン、エトフメセート、フェノキサプロップ（フェノキサプロップ－P－エチルを含む）、フェノキサスルフォン、フェンピラゾン、フェンキノトリオン、フェントラザミド、フラザスルフロン、フロラスラム、フロルピラウキシフェン（フロルピラウキシフェン－ベンジルを含む）、フルアジホップ（フルアジホップ－P－ブチルを含む）、フルカルバゾン（フルカルバゾン－ナトリウムを含む）、フルフェナセット、フルメツラム、フルミオキサジン、フルオメツロン、フルピルスルフロン（フルピルスルフロン－メチル－ナトリウムを含む）、フルロキシピル（フルロキシピル－メブチルを含む）、フォメサフェン、ホラムスルフロン、グルホシネート（L－グルホシネート及び両方のアンモニウム塩を含む）、グリホサート（そのジ

10

20

30

40

50

アンモニウム、イソプロピルアンモニウム及びカリウム塩を含む)、ハラウキシフェン (ハラウキシフェン-メチルを含む)、ハロキシホップ (ハロキシホップ-メチルを含む)、ヘキサジノン、ヒダントシジン、イマザモックス (R-イマザモックスを含む)、イマザピック、イマザビル、イマゼタビル、インダジフラム、イオドスルフロン (イオドスルフロン-メチル-ナトリウムを含む)、イオフেনスルフロン (イオフেনスルフロン-ナトリウムを含む)、アイオキシニル、イソプロツロン、イソキサフルトール、ランコトリオン、MCPA、MCPB、メコプロップ-P、メソスルフロン (メソスルフロン-メチルを含む)、メソトリオン、メタミトロン、メタザクロール、メチオゾリン、メトラクロール、メトスラム、メトリブジン、メトスルフロン、ナプロパミド、ニコスルフロン、ノルフラゾン、オキサジアゾン、オキサスルフロン、オキシフルオルフェン、パラコートジクロリド、ペンディメタリン、ペノキススラム、フェンメディファム、ピクロラム、ピノキサデン、プレチラクロール、プリミスルフロン-メチル、プロメトリン、プロパニル、プロパキサホップ、プロピリスルフロン、プロピザミド、プロスルホカルブ、プロスルフロン、ピラクロニル、ピラフルフェン (ピラフルフェン-エチルを含む)、ピラスルホトール、ピリデート、ピリフタリド、ピリミスルファン、ピロキサスルホン、ピロキシスラム、キンクロラック、キンメラック、キサロホップ (キサロホップ-P-エチル及びキサロホップ-P-テフリルを含む)、リミソキサフェン、リムスルフロン、サフルフェナシル、セトキシジム、シマジン、S-メトラクロール、スルフェントラゾン、スルホスルフロン、テブチウロン、テフリルトリオン、テンボトリオン、テルブチラジン、テルブトリン、テトフルピロリメット、チエンカルバゾン、チフェンスルフロン、チアフェナシル、トルピラレート、トブラメゾン、トラルコキシジム、トリアファモネ、トリアレート、トリアスルフロン、トリベヌロン (トリベヌロン-メチルを含む)、トリクロピル、トリフロキシスルフロン (トリフロキシスルフロン-ナトリウムを含む)、トリフルジモキサジン、トリフルラリン、トリフルスルフロン、トリピラスルホン、3-(2-クロロ-4-フルオロ-5-(3-メチル-2,6-ジオキソ-4-トリフルオロメチル-3,6-ジヒドロピリミジン-1(2H)-イル)フェニル)-5-メチル-4,5-ジヒドロイソオキサゾール-5-カルボン酸エチルエステル、4-ヒドロキシ-1-メトキシ-5-メチル-3-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]イミダゾリジン-2-オン、4-ヒドロキシ-1,5-ジメチル-3-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]イミダゾリジン-2-オン、5-エトキシ-4-ヒドロキシ-1-メチル-3-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]イミダゾリジン-2-オン、4-ヒドロキシ-1-メチル-3-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]イミダゾリジン-2-オン、4-ヒドロキシ-1,5-ジメチル-3-[1-メチル-5-(トリフルオロメチル)ピラゾール-3-イル]イミダゾリジン-2-オン、(4R)1-(5-tert-ブチルイソオキサゾール-3-イル)-4-エトキシ-5-ヒドロキシ-3-メチル-イミダゾリジン-2-オン、4-アミノ-3-クロロ-5-フルオロ-6-(7-フルオロ-1H-インドール-6-イル)ピリジン-2-カルボン酸 (その農学的に許容可能なエステル、例えば、4-アミノ-3-クロロ-5-フルオロ-6-(7-フルオロ-1H-インドール-6-イル)ピリジン-2-カルボン酸メチル、4-アミノ-3-クロロ-5-フルオロ-6-(7-フルオロ-1H-インドール-6-イル)ピリジン-2-カルボン酸プロブ-2-イニル及び4-アミノ-3-クロロ-5-フルオロ-6-(7-フルオロ-1H-インドール-6-イル)ピリジン-2-カルボン酸シアノメチルを含む)、3-エチルスルファニル-N-(1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)-5-(トリフルオロメチル)-[1,2,4]トリアゾロ[4,3-a]ピリジン-8-カルボキサミド、3-(イソプロピルスルファニルメチル)-N-(5-メチル-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)-5-(トリフルオロメチル)-[1,2,4]トリアゾロ[4,3-a]ピリジン-8-カルボキサミド、3-(イソプロピルスルホニルメチル)-N-(5-メチル-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)-5-(トリフルオロメチル)-[1,2,4]トリアゾロ[4,3-a]ピリジン-8-カルボキサミド、3-(エチルスルホニルメチル)-N-(5-メチル-1,3,4-オキサジアゾール-2

－イル)－5－(トリフルオロメチル)－[1, 2, 4] トリアゾロ[4, 3-a] ピリジン－8－カルボキサミド、2－[[3－[[3－クロロ－5－フルオロ－6－[3－メチル－2, 6－ジオキソ－4－(トリフルオロメチル) ピリミジン－1－イル]－2－ピリジル] オキシ] 酢酸エチル及び6－クロロ－4－(2, 7－ジメチル－1－ナフチル)－5－ヒドロキシ－2－メチル－ピリダジン－3－オンが挙げられる。

【0102】

また、式(I)の化合物の混合パートナーは、例えば、The Pesticide Manual, Fourteenth Edition, British Crop Protection Council, 2006において言及されるように、エステル又は塩の形態であり得る。

10

【0103】

また、式(I)の化合物は、殺真菌剤、殺線虫剤又は殺虫剤などの他の農業化学品(その例は、The Pesticide Manualに示される)との混合物で使用することもできる。

【0104】

式(I)の化合物の混合パートナーに対する混合比は、好ましくは、1:100~1000:1である。

【0105】

混合物は、上記の製剤(この場合、「有効成分」は、式(I)の化合物と混合パートナーとのそれぞれの混合物に関する)において有利に使用することができる。

20

【0106】

本発明の式(I)の化合物はまた、除草剤薬害軽減剤と組み合わせられ得る。そのような薬害軽減剤の例としては、ペノキサコール、クロキントセット(クロキントセットメキシルを含む)、シプロスルファミド、ジクロルミド、フェンクロラゾール(フェンクロラゾールエチルを含む)、フェンクロリム、フルキソフェニム、フリラゾル、イソキサジフェン(イソキサジフェンエチルを含む)、メフェンピル(メフェンピルージエチルを含む)、メトカミフェン及びオキサベトリニルが挙げられる。

【0107】

式(I)の化合物と、シプロスルファミド、イソキサジフェン(イソキサジフェンエチルを含む)、クロキントセット(クロキントセットメキシルを含む)及び／又はN-(2-メトキシベンゾイル)-4-[(メチル-アミノカルボニル)アミノ]ベンゼンスルホンアミドとの混合物が特に好ましい。

30

【0108】

また、式(I)の化合物の薬害軽減剤は、例えば、The Pesticide Manual, 14th Edition (BCPC), 2006において言及されるように、エステル又は塩の形態であり得る。クロキントセットメキシルへの言及は、国際公開第02/34048号に開示されるように、そのリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、アンモニウム、第4級アンモニウム、スルホニウム又はホスホニウム塩にも適用され、及びフェンクロラゾールエチルへの言及は、フェンクロラゾールにも適用されるなどである。

40

【0109】

好ましくは、式(I)の化合物の薬害軽減剤に対する混合比は、100:1~1:10、特に20:1~1:1である。

【0110】

混合物は、上記の製剤(この場合、「有効成分」は、式(I)の化合物と薬害軽減剤とのそれぞれの混合物に関する)において有利に使用することができる。

【0111】

本発明の式(I)の化合物は、除草剤として有用である。従って、本発明は、不要な植物を防除する方法をさらに含み、本方法は、有効量の本発明の化合物又は前記化合物を含む除草組成物を前記植物又はそれを含む生息地に適用することを含む。「防除」は、死滅

50

、成長の低減若しくは遅延又は発芽の防止若しくは低減を意味する。一般に、防除される植物は、不要な植物（雑草）である。「生息地（locus）」は、植物が成長している領域又は成長する予定の領域を意味する。

【0112】

式（I）の化合物の適用率は、広い範囲内で異なり、土壌の性質、適用方法（出芽前；出芽後；まき溝への適用；非耕作適用など）、作物植物、防除される雑草、優勢な気候条件並びに適用方法、適用の時期及び標的作物に支配される他の要因によって決まり得る。本発明に従う式（I）の化合物は、一般に、 $10 \sim 2000 \text{ g/h a}$ 、特に $50 \sim 1000 \text{ g/h a}$ の割合で適用される。好ましい範囲は、 $10 \sim 200 \text{ g/h a}$ である。

【0113】

適用は、一般に、通常広い領域のためにトラクターに取り付けられた噴霧器によって組成物を噴霧することによって行われるが、散布（粉末用）、滴下又は灌注などの他の方法を使用することもできる。

【0114】

本発明に従う組成物を使用することができる有用な植物には、穀物、例えば大麦及び小麦、綿、アブラナ、ヒマワリ、トウモロコシ、米、大豆、テンサイ、サトウキビ及び芝生などの作物が含まれる。

【0115】

また、作物植物は、果樹、ヤシの木、ココヤシの木又は他のナッツなどの木も含むことができる。また、ブドウなどのつる植物、果実の低木、果実植物及び野菜も含まれる。

【0116】

作物は、従来の育種方法又は遺伝子操作によって除草剤又は除草剤の種類（例えば、ALS-、GS-、EPSPS-、PPO-、ACCase-及びHPPD-抑制剤）に対して耐性にされた作物も含むと理解されるべきである。従来の育種方法によってイミダゾリノン、例えばイマザモックスに対して耐性にされた作物の一例は、Clearfield（登録商標）夏ナタネ（キャノーラ）である。遺伝子操作方法によって除草剤に対して耐性にされた作物の例としては、例えば、商品名Roundup Ready（登録商標）及びLiberty Link（登録商標）で市販されているグリホサート耐性及びグルホシネート耐性のトウモロコシ品種が挙げられる。

【0117】

また、作物は、遺伝子操作方法によって害虫に対して耐性にされたもの、例えばBtトウモロコシ（ヨーロッパアワノメイガに耐性）、Bt綿（綿花ゾウムシに耐性）及びさらにBtジャガイモ（コロラドハムシに耐性）でもあると理解されるべきである。Btトウモロコシの例は、NK（登録商標）（Syngenta Seeds）のBt176トウモロコシハイブリッドである。Bt毒素は、バチルス・チューリングエンシス（*Bacillus thuringiensis*）土壌細菌によって天然に形成されるタンパク質である。毒素又はこのような毒素を合成することができるトランスジェニック植物の例は、欧州特許出願公開第451878号明細書、欧州特許出願公開第374753号明細書、国際公開第93/07278号、国際公開第95/34656号、国際公開第03/052073号及び欧州特許出願公開第427529号明細書に記載されている。殺虫剤耐性をコードし、1つ又は複数の毒素を発現する1つ又は複数の遺伝子を含むトランスジェニック植物の例は、Knock Out（登録商標）（トウモロコシ）、Yield Gard（登録商標）（トウモロコシ）、NuCOTIN33B（登録商標）（綿）、Bollgard（登録商標）（綿）、NewLeaf（登録商標）（ジャガイモ）、NatureGard（登録商標）及びProtexta（登録商標）である。植物作物又はその種子材料は、いずれも除草剤に対して耐性であり、同時に昆虫の摂取に対しても耐性であり得る（「積層」トランスジェニック事象）。例えば、種子は、殺虫性Cry3タンパク質を発現する能力を有し、同時にグリホサートに対して耐性である。

【0118】

また、作物は、従来の育種方法又は遺伝子操作方法によって得られ、いわゆる出力形質

10

20

30

40

50

(output trait) (例えば、改善された貯蔵安定性、より高い栄養価及び改善された風味) を含有するものも含むことが理解されるべきである。

【0119】

他の有用な植物には、例えば、ゴルフ場、芝地、公園及び沿道における芝草又は芝生のために商業的に栽培された芝草並びに花又は低木などの観賞植物が含まれる。

【0120】

本発明の式 (I) の化合物及び組成物は、通常、様々な種類の単子葉及び双子葉雑草種を防除するために使用することができる。通常防除することができる単子葉種の例としては、アロペクルス・ミオスロイデス (*Alopecurus myosuroides*)、アベナ・ファツア (*Avena fatua*)、ブラキアリア・プランタギネア (*Bracharia plantaginea*)、ブロムス・テクトルム (*Bromus tectorum*)、キベルス・エスクレンツス (*Cyperus esculentus*)、ディギタリア・サングイナリス (*Digitaria sanguinalis*)、エキノクロア・クルスガリ (*Echinochloa crus-galli*)、ロリウム・ペレンネ (*Lolium perenne*)、ロリウム・マルチフロラム (*Lolium multiflorum*)、パニクム・ミリアケウム (*Panicum miliaceum*)、ポア・アヌア (*Poa annua*)、セタリア・ビリディス (*Setaria viridis*)、セタリア・ファベリ (*Setaria faberi*) 及びソルガム・ビコロ (*Sorghum bicolor*) が挙げられる。防除することができる双子葉種の例としては、アブティロン・テオフラスティ (*Abutilon theophrasti*)、アマランサス・レトロフレクサス (*Amaranthus retroflexus*)、ビデンス・ピローサ (*Bidens pilosa*)、ケノポディウム・アルBUM (*Chenopodium album*)、ユーフォルビア・ヘテロフィラ (*Euphorbia heterophylla*)、ガリウム・アパリネ (*Galium aparine*)、イポモエア・ヘデラケア (*Ipomoea hederacea*)、コキア・スコパリア (*Kochia scoparia*)、ポリゴナム・コンボルブルス (*Polygonum convolvulus*)、シダ・スピノサ (*Sida spinosa*)、シナピス・アルベンシス (*Sinapis arvensis*)、ソラナム・ニグルム (*Solanum nigrum*)、ステラリア・メディア (*Stellaria media*)、ベロニカ・ペルシカ (*Veronica persica*) 及びキサンチウム・ストルマリウム (*Xanthium strumarium*) が挙げられる。

【0121】

式 (I) の化合物は、作物、これらに限定されないが、例えばジャガイモ、大豆、ヒマワリ及びコットンの収穫前の乾燥にも有用である。収穫前の乾燥は、収穫を促進するために、作物自体への有意な損傷なしに作物の葉を乾燥するために用いられる。

【0122】

本発明の化合物／組成物は、非選択的なバーンダウン (burn down) 適用において特に有用であり、従って自生植物を防除するか又は作物植物を退避させるためにも使用され得る。

【0123】

本発明の種々の態様及び実施形態は、ここで、例としてさらに詳細に説明されるであろう。本発明の範囲から逸脱することなく詳細の変更がなされ得ることが認識されるであろう。

【実施例】

【0124】

以下の実施例は、本発明を例示するためのものであり、限定するものではない。

【0125】

合成例

実施例 1 2 - (8 - クロロ - 1 - ナフチル) - 2, 2 - ジフルオロ - 酢酸 (化合物 1 -

10

20

30

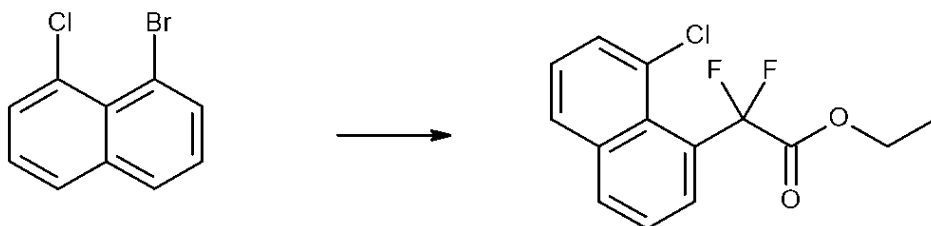
40

50

416) の調製

ステップ1 2-(8-クロロ-1-ナフチル)-2,2-ジフルオロ-酢酸エチル(化合物3-416)の合成

【化14】



10

DMSO(5mL)中の1-ブロモ-8-クロロ-ナフタレン(1.00g、4.14mmol)の溶液に、Cu粉末(1.32g、20.7mmol)を添加した後、2,2-ジフルオロ-2-ヨード-酢酸エチル(1.24g、4.97mmol)を添加した。反応混合物を室温で48時間攪拌した。反応混合物を水(20mL)で希釈し、酢酸エチル(3x30mL)で抽出した。合わせた有機層を塩水(30mL)で洗浄し、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧下で濃縮した。粗生成物を、カラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン中の2% EtOAc)によって精製して、2-(8-クロロ-1-ナフチル)-2,2-ジフルオロ-酢酸エチル(0.200g、0.632mmol、15%)を無色の油として得た。

20

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ 8.10(d, 1H), 7.97(d, 1H), 7.81(dd, 1H), 7.62(dd, 1H), 7.53(t, 1H), 7.38(t, 1H), 4.36(q, 2H), 1.30(t, 3H) ppm

【0126】

また、この一般的な方法によって、

2-(3,7-ジクロロ-8-キノリル)-2,2-ジフルオロ-酢酸メチル(化合物2-418)

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ 8.73(s, 1H), 8.14(s, 1H), 7.80-7.78(d, 1H), 7.65-7.63(m, 1H), 3.85(s, 3H) ppm

30

2-[8-(2-エトキシ-1,1-ジフルオロ-2-オキソ-エチル)-1-ナフチル]-2,2-ジフルオロ-酢酸エチル(化合物3-419)

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ 8.11(d, 1H), 7.99(d, 1H), 7.90(dt, 2H), 7.56(t, 1H), 7.33(t, 1H), 4.38(q, 4H), 1.33(t, 6H) ppm

2-(2-クロロ-6-ニトロフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸エチル(化合物3-67)

¹H NMR(400MHz, DMSO-d₆): δ 8.03-7.99(m, 2H), 7.91-7.87(m, 1H), 4.40(q, 2H), 1.25(t, 3H) ppm

40

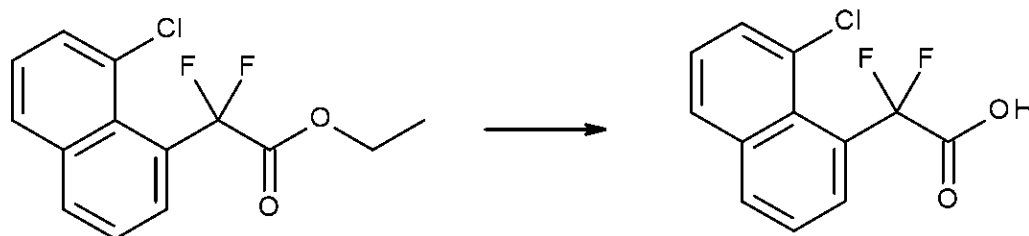
が調製された。

【0127】

ステップ2 2-(8-クロロ-1-ナフチル)-2,2-ジフルオロ-酢酸(化合物1-416)の合成

50

【化 15】



2 : 1 THF / 水 (3.0 mL) 中の 2 - (8 - クロロ - 1 - ナフチル) - 2 , 2 - ジフルオロ - 酢酸エチル (200 mg、0.632 mmol) の溶液に、LiOH · H₂O (0.0531 g、1.26 mmol) を少量ずつ添加し、反応混合物を室温で 16 時間攪拌した。反応混合物を濃縮し、水 (20 mL) で希釈し、酢酸エチル (3 x 30 mL) で抽出した。合わせた有機層を 1 N HCl 溶液 (30 mL) で洗浄し、Na₂SO₄ で乾燥させ、減圧下で濃縮した。粗生成物を、逆相カラムクロマトグラフィー (生成物は水中の 0 ~ 50 % アセトニトリルで溶出される) によって精製して、2 - (8 - クロロ - 1 - ナフチル) - 2 , 2 - ジフルオロ - 酢酸 (0.0550 g、0.212 mmol、34 %) を灰白色の固体として得た。

¹H NMR (400 MHz, DMSO - d₆) : δ 14.91 - 14.56 (br s, 1H), 8.24 (d, 1H), 8.10 (m, 2H), 7.79 (d, 1H), 7.70 (t, 1H), 7.59 (t, 1H) ppm

【0128】

また、この一般的な方法によって、

2 - (3 - クロロ - 2 - ニトロ - フェニル) - 2 , 2 - ジフルオロ - 酢酸アンモニウム (化合物 7 - 250)

¹H NMR (400 MHz, DMSO - d₆) δ 7.84 (t, 1H), 7.70 - 7.65 (m, 2H), 7.19 (br s, 4H) ppm

2 - (3, 7 - ジクロロ - 8 - キノリル) - 2 , 2 - ジフルオロ - 酢酸 (化合物 1 - 418)

¹H NMR (400 MHz, DMSO - d₆) δ 14.7 - 14.2 (br s, 1H), 8.93 - 8.92 (d, 1H), 8.74 - 8.73 (d, 1H), 8.19 - 8.17 (d, 1H), 7.85 - 7.83 (d, 1H) ppm

2 - (3 - アミノフェニル) - 2 , 2 - ジフルオロ - 酢酸 (化合物 1 - 8)

¹H NMR (400 MHz, DMSO - d₆) δ 6.98 (t, 1H), 6.74 (s, 1H), 6.63 (d, 1H), 6.52 (d, 1H), 5.11 (s, 2H) ppm

2 - (3 - クロロ - 2 - シアノフェニル) - 2 , 2 - ジフルオロ - 酢酸 (化合物 1 - 262)

¹H NMR (400 MHz, DMSO - d₆) δ 8.00 (d, 1H), 7.90 (t, 1H), 7.81 (d, 1H) ppm

2 - (2 - クロロ - 3 - エチニル - フェニル) - 2 , 2 - ジフルオロ - 酢酸 (化合物 1 - 208)

¹H NMR (400 MHz, DMSO - d₆) δ 7.66 - 7.60 (m, 2H), 7.39 (t, 1H), 4.58 (s, 1H) ppm

2 , 2 - ジフルオロ - 2 - (1 - ナフチル) 酢酸 (化合物 1 - 397)

¹H NMR (400 MHz, DMSO - d₆) δ 8.16 (d, 1H), 8.13 - 8.02 (m, 2H), 7.86 (d, 1H), 7.75 - 7.55 (m, 3H) ppm

2 , 2 - ジフルオロ - 2 - (キノリン - 8 - イル) 酢酸 (化合物 1 - 403)

¹H NMR (400 MHz, DMSO - d₆) : δ 8.91 (dd, 1H), 8.49 (dd, 1H), 8.20 (d, 1H), 8.11 (d, 1H), 7.74 (t, 1H)

-), 7.64 (dd, 1H) ppm
2, 2-ジフルオロ-2-(3-ヒドロキシフェニル)酢酸 (化合物1-5)
¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ 9.87 (br s, 1H), 7.32 (t, 1H), 7.0-6.89 (m, 3H) ppm
2-(2-クロロ-6-ニトロフェニル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-67)
¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ 7.96-7.93 (m, 2H), 7.85-7.81 (m, 1H) ppm
2-(7-クロロキノリン-8-イル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-407)
¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ 14.15 (br s, 1H), 8.91-8.89 (m, 1H), 8.52-8.50 (m, 1H), 8.21 (d, 1H), 7.68-7.65 (m, 2H) ppm
2, 2-ジフルオロ-2-(2, 3, 5-トリクロロ-6-メトキシフェニル)酢酸 (化合物1-82)
¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ 8.17 (s, 1H), 3.78 (s, 3H) ppm
2-(2, 5-ジクロロ-3-ニトロフェニル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-238)
¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ 8.32 (d, 1H), 7.84 (d, 1H) ppm
2-(3-アミノ-2, 5-ジクロロフェニル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-235)
¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ 6.99 (d, 1H), 6.82 (d, 1H), 5.99 (br s, 2H) ppm
2-(3-クロロ-2-(メチルチオ)フェニル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-356)
¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ 7.81 (d, 1H), 7.71 (dd, 1H), 7.58 (t, 1H), 2.29 (s, 3H) ppm
2-(2-クロロ-3-メチルスルファニルフェニル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-220)
¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ 7.55-7.48 (m, 3H), 2.54 (s, 3H) ppm
2-(3-アミノ-2, 6-ジクロロフェニル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-236)
¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ 7.2 (d, 1H), 6.93 (d, 1H), 5.87 (br s, 2H) ppm
2-(5-クロロ-2, 2-ジフルオロベンゾ[d][1, 3]ジオキサール-4-イル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-389)
¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ 7.45 (d, 1H), 7.30 (d, 1H) ppm
2-(4-クロロ-4'-フルオロ-[1, 1'-ビフェニル]-3-イル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-64)
¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ 7.92 (d, 1H), 7.86 (dd, 1H), 7.78 (m, 2H), 7.69 (d, 1H), 7.30 (t, 2H) ppm
2-(4, 5-ジクロロ-4'-フルオロ-[1, 1'-ビフェニル]-3-イル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-78)
¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ 7.98-7.97 (d, 1H), 7.79-7.76 (m, 2H), 7.73 (d, 1H), 7.34-7.30 (m, 2H) ppm
2, 2-ジフルオロ-2-(キノキサリン-5-イル)酢酸 (化合物1-409)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 14.50 (s, 1H), 9.06 (d, 1H), 8.99 (d, 1H), 8.32 (d, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.01 (t, 1H) ppm

2-(2-クロロ-3-エチルフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-196)

^1H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 7.59 (d, 1H), 7.39 (d, 1H), 7.31 (d, 1H), 2.76-2.81 (q, 2H), 1.24 (t, 3H) ppm

2-(3-クロロ-2-エチルフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-291)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.78 (d, 1H), 7.68 (dd, 1H), 7.58 (t, 1H), 4.98 (s, 1H) ppm

2-(2-クロロ-3-ビニルフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-207)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.92 (dd, 1H), 7.70 (dd, 1H), 7.52 (t, 1H), 7.06 (m, 1H), 5.96 (dd, 1H), 5.55 (dd, 1H) ppm

2-(3-クロロ-2-エチルフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-275)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.42 (t, 1H), 7.23 (t, 1H), 6.09 (s, 1H), 2.88-2.82 (q, 2H), 1.07 (t, 3H) ppm

2-(2-クロロ-5-ヒドロキシフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-61)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 10.1 (br s, 1H), 7.36 (d, 1H), 7.09 (s, 1H), 6.93 (dd, 1H) ppm

2-(2-クロロ-3-ニトロフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸アンモニウム (化合物7-237)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.9 (d, 1H), 7.71 (dd, 1H), 7.51 (t, 1H) ppm

2-(2-クロロ-3-シアノフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸アンモニウム (化合物7-231)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 8.01 (d, 1H), 7.91 (d, 1H), 7.6 (t, 1H) ppm

2-(4-ブromo-3-クロロ-2-メチルスルファニルフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-359)

^1H -NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.59 (d, 1H), 7.39 (d, 1H), 2.67 (s, 3H) ppm

2-(2-クロロ-5-メトキシフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-62)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 14.68 (br s, 1H), 7.61 (dd, 1H), 7.55 (d, 1H), 7.22 (d, 1H), 3.71 (s, 3H) ppm

2,2-ジフルオロ-2-(2-フルオロ-3-メトキシフェニル)酢酸 (化合物1-190)

^1H NMR (500 MHz, クロロホルム) δ = 7.34 (br s, 1H), 7.23-7.13 (m, 2H), 7.12-7.05 (m, 1H), 3.90 (s, 3H) ppm

2-(3-シアノ-2-フルオロフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-192)

10

20

30

40

50

^1H NMR (500 MHz, クロロホルム) δ = 8.02–7.89 (m, 1H), 7.84 (br s, 1H), 7.79 (br t, 1H), 7.40 (t, 1H) ppm
2, 2-ジフルオロ-2-(3-メトキシ-2-メチルフェニル)酢酸 (化合物 1-242)

^1H NMR (500 MHz, クロロホルム) δ = 7.71 (br s, 1H), 7.25–7.20 (m, 2H), 6.95 (dd, 1H), 3.83 (s, 3H), 2.27 (s, 3H) ppm

2-(3-シアノ-2-メチルフェニル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物 1-244)

^1H NMR (500 MHz, クロロホルム) δ = 8.38 (br s, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.41 (t, 1H), 2.64 (s, 3H) ppm

2-(2-シアノ-3-フルオロフェニル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物 1-261)

^1H NMR (500 MHz, クロロホルム) δ = 7.92–7.53 (m, 3H), 7.52–7.32 (m, 1H) ppm

2-(2, 3-ジヒドロベンゾフラン-4-イル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物 1-420)

^1H NMR (500 MHz, クロロホルム) δ = 7.23–7.14 (m, 1H), 7.06 (d, 1H), 6.89 (d, 1H), 6.84 (br s, 1H), 4.58 (t, 2H), 3.40 (t, 2H) ppm

2-(3-クロロ-2-シクロプロピルフェニル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物 1-428)

^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.60 (dd, 1H) 7.51 (d, 1H) 7.26–7.32 (m, 1H) 1.77–1.87 (m, 1H) 1.03–1.10 (m, 2H) 0.77 (q, 2H) ppm

2-[3-クロロ-2-(メトキシメチル)フェニル]-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物 1-436)

^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 7.53–7.62 (m, 2H) 7.35–7.41 (m, 1H) 4.93 (s, 2H) 3.47 (s, 3H) ppm

2-(3-クロロ-2-メトキシカルボニルフェニル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物 1-444)

^1H NMR (500 MHz, クロロホルム) δ = 8.17 (br s, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.54 (d, 1H), 7.49–7.41 (m, 1H), 3.92 (s, 3H) ppm

2-[3-クロロ-2-(ジフルオロメトキシ)フェニル]-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物 1-452)

^1H NMR (500 MHz, クロロホルム) δ = 7.67 (dd, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.51 (br s, 1H), 7.33 (t, 1H), 6.64 (t, 1H) ppm

2-(2, 4-ジフルオロ-3-メトキシフェニル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物 1-458)

^1H NMR (500 MHz, クロロホルム) δ = 7.56 (br s, 1H), 7.35–7.22 (m, 1H), 7.05–6.90 (m, 1H), 4.01 (s, 3H) ppm

2-[2-クロロ-3-(ジフルオロメトキシ)フェニル]-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物 1-459)

^1H NMR (400 MHz, クロロホルム) δ = 9.27 (br s, 1H) 7.35–7.74 (m, 3H) 6.34–6.80 (m, 1H) ppm

2-(2-クロロ-3-シアノ-4-フルオロフェニル)-2, 2-ジフルオロ酢酸

10

20

30

40

50

(化合物 1-460)

^1H NMR (500 MHz, クロロホルム) δ = 7.99 (dd, 1H), 7.62 (br s, 1H), 7.35-7.23 (m, 1H) ppm

2, 2-ジフルオロ-2-(3-フルオロ-4-メトキシ-2-ニトロフェニル)酢酸 (化合物 1-461)

^1H NMR (500 MHz, クロロホルム) δ = 7.60 (br s, 1H), 7.53 (dd, 1H), 7.18 (t, 1H), 3.99 (s, 3H) ppm

2-(2-シアノ-3-メチルフェニル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物 1-462)

^1H NMR (500 MHz, クロロホルム) δ = 7.63-7.51 (m, 2H), 7.47 (d, 1H), 7.13 (br s, 1H), 2.61 (s, 3H) ppm

2, 2-ジフルオロ-2-(2-メトキシ-3-メチルフェニル)酢酸 (化合物 1-463)

^1H NMR (500 MHz, クロロホルム) δ = 7.78 (br s, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.12 (t, 1H), 3.78 (s, 3H), 2.31 (s, 3H) ppm

2, 2-ジフルオロ-2-[2-メトキシ-3-(トリフルオロメチル)フェニル]酢酸 (化合物 1-464)

^1H NMR (500 MHz, クロロホルム) δ = 7.90 (d, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.35 (t, 1H), 3.91 (s, 3H) ppm

2-[2-クロロ-4-(トリフルオロメトキシ)フェニル]-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物 1-59)

^1H NMR (500 MHz, クロロホルム) δ = 7.78 (d, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.24 (d, 1H) ppm

2, 2-ジフルオロ-2-[2-(トリフルオロメトキシ)フェニル]酢酸 (化合物 1-465)

^1H NMR (500 MHz, クロロホルム) δ = 7.76 (d, 1H), 7.57-7.51 (m, 1H), 7.38 (t, 1H), 7.34 (d, 1H) ppm

2-(4-シアノフェニル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物 1-474)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 8.00 (d, 2H), 7.76 (d, 2H)

2, 2-ジフルオロ-2-(1H-インドール-7-イル)酢酸 (化合物 1-477)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 11.12 (br s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.36 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 7.00 (t, 1H), 6.44 (d, 1H) ppm

が調製された。

【0129】

実施例 2 2-(3-クロロ-2-メトキシフェニル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物 1-317) の調製

ステップ 1 2-(3-クロロ-2-メトキシフェニル)-2-オキソ酢酸エチルの合成

10

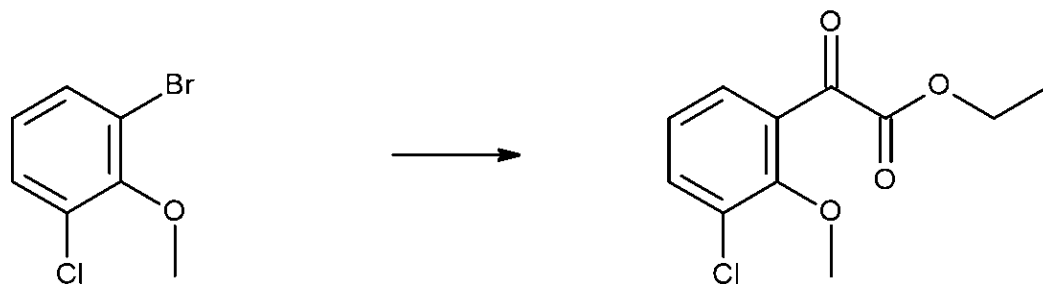
20

30

40

50

【化 1 6】



テトラヒドロフラン（20 mL）中の1-ブromo-3-クロロ-2-メトキシベンゼン（1.00 g、4.52 mmol）の攪拌溶液に、*n*-BuLi（0.289 g、4.52 mmol）を -78°C で添加し、反応物を -78°C で15分間攪拌した。シュウ酸ジエチル（0.660 g、4.52 mmol）を添加し、反応物を -78°C で2時間攪拌した。反応混合物を室温まで温め、塩化アンモニウム溶液（20 mL）でクエンチし、酢酸エチル（30 mL）で抽出した。有機層を塩水溶液（10 mL）で洗浄し、 Na_2SO_4 で乾燥させ、減圧下で濃縮して、粗製の2-（3-クロロ-2-メトキシフェニル）-2-オキソ酢酸エチル（0.600 g、2.23 mmol、49%）を無色の油として得た。

^1H NMR（400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ）： δ 7.92（d, 1H）, 7.78（d, 1H）, 7.39（t, 1H）, 4.38（q, 2H）, 3.83（s, 3H）, 1.31（t, 3H）ppm

【0130】

また、この一般的な方法によって、

2-（7-フルオロ-8-キノリル）-2-オキソ酢酸エチル

^1H NMR（400 MHz, CDCl_3 ）： δ 9.08（m, 1H）, 8.87（dd, 1H）, 8.02（dd, 1H）, 7.80（dd, 1H）, 7.46（dd, 1H）, 4.32（q, 2H）, 1.37（t, 3H）ppm

2-（2,2-ジフルオロ-1,3-ベンゾジオキソール-4-イル）-2-オキソ酢酸エチル

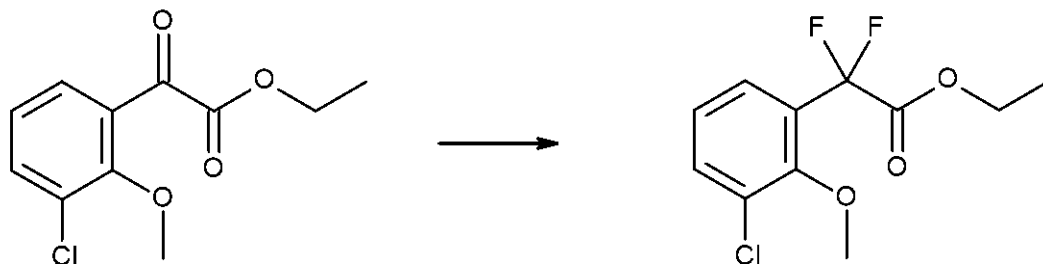
^1H NMR（400 MHz, CDCl_3 ）： δ 7.66（d, 1H）, 7.33（d, 1H）, 7.21（m, 1H）, 4.46（q, 2H）, 1.41（t, 3H）ppm

が調製された。

【0131】

ステップ2 2-（3-クロロ-2-メトキシフェニル）-2,2-ジフルオロ酢酸エチル（化合物3-317）の合成

【化 1 7】



ジクロロメタン（10 mL）中の2-（3-クロロ-2-メトキシフェニル）-2-オキソ酢酸エチル（680 mg、2.52 mmol）の攪拌溶液に、ジエチルアミノ硫酸トリフルオリド（0.813 g、5.04 mmol）を 0°C で添加した。得られた反応混合物を、室温で16時間攪拌した。反応混合物を、炭酸水素ナトリウム溶液で希釈し、

ジクロロメタンで抽出した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥させ、減圧下で濃縮した。結果として生じる粗生成物を、カラムクロマトグラフィー（化合物は n -ヘキサン中の 5～10% EtOAc で溶出される）によって精製して、2-（3-クロロ-2-メトキシフェニル）-2,2-ジフルオロ-酢酸エチル（0.300 g、1.02 mmol、40%）を無色の油として得た。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ 7.57 (dd, 1H), 7.51 (dd, 1H), 7.17 (t, 1H), 4.34 (q, 2H), 3.88 (s, 3H), 1.30 (t, 3H) ppm

【0132】

また、この一般的な方法によって、

10

2,2-ジフルオロ-2-（7-フルオロ-8-キノリル）酢酸エチル（化合物 3-406）

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : δ 8.92 (m, 1H), 8.57 (dd, 1H), 8.41 (dd, 1H), 7.76 (t, 1H), 7.67 (dd, 1H), 4.31 (q, 2H), 1.22 (t, 3H) ppm

2-（2,2-ジフルオロ-1,3-ベンゾジオキソール-4-イル）-2,2-ジフルオロ-酢酸エチル（化合物 3-385）

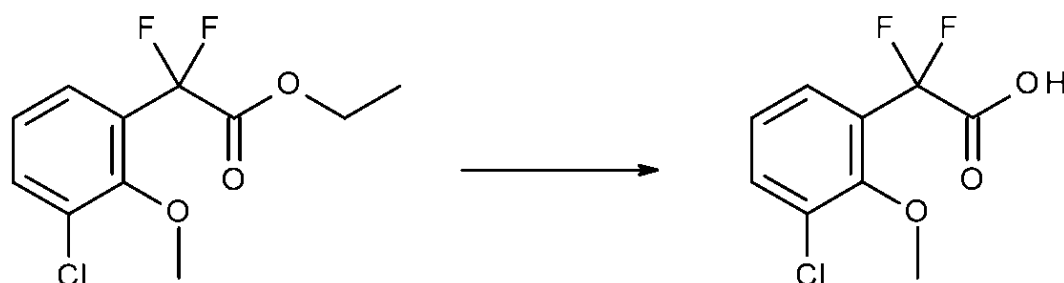
が調製された。

【0133】

ステップ3 2-（3-クロロ-2-メトキシフェニル）-2,2-ジフルオロ-酢酸（化合物 1-317）の合成

20

【化18】



30

1:1 THF/水 (10 mL) 中の 2-（3-クロロ-2-メトキシフェニル）-2,2-ジフルオロ-酢酸エチル（220 mg、0.83 mmol）の溶液に、水酸化リチウム-水和物（70 mg、1.66 mmol）を添加し、反応混合物を、室温で 1 時間攪拌した。反応混合物を、2N HCl 溶液で処理して pH を 3 にし、ろ過した。固体を乾燥させて、2-（3-クロロ-2-メトキシフェニル）-2,2-ジフルオロ-酢酸（170 mg）を灰白色の固体として得た。

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : δ 14.7 (br s, 1H), 7.72 (dd, 1H), 7.70 (dd, 1H), 7.32 (t, 1H), 3.80 (s, 3H) ppm

40

【0134】

また、この一般的な方法によって、

2,2-ジフルオロ-2-（7-フルオロ-8-キノリル）酢酸（化合物 1-406）

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : δ 14.57-13.99 (br s, 1H), 8.92 (d, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.31 (d, 1H), 7.81-7.48 (m, 2H) ppm

2-（2,2-ジフルオロ-1,3-ベンゾジオキソール-4-イル）-2,2-ジフルオロ-酢酸（化合物 1-385）

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : δ 7.49 (d, 1H), 7.32-7.23 (m, 2H) ppm

50

2-(2-クロロ-3-メトキシフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸(化合物1-209)

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 7.48 (t, 1H), 7.36 (d, 1H), 7.31 (dd, 1H), 3.9 (s, 3H) ppm

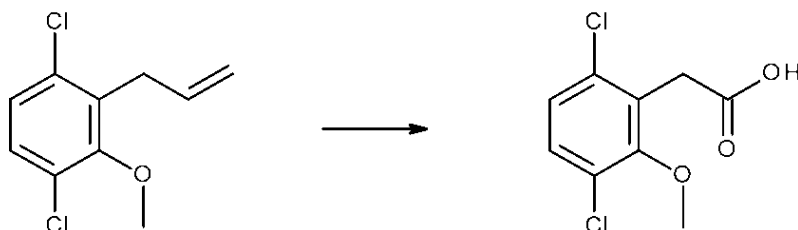
が調製された。

【0135】

実施例3 2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸(化合物1-326)の調製

ステップ1 2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシフェニル)酢酸の合成

【化19】



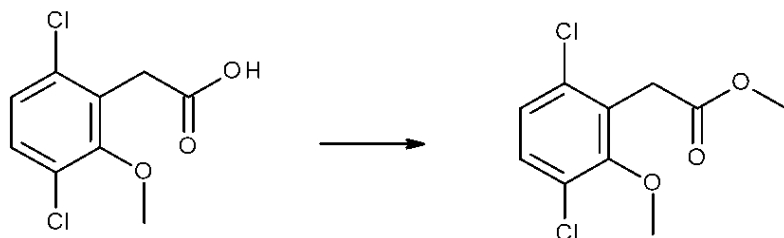
塩化ルテニウム(III) (0.73 g、3.5 mmol)を、水(530 mL)、アセトニトリル(350 mL)及び酢酸エチル(350 mL)の混合物中の2-アリル-1,4-ジクロロ-3-メトキシベンゼン(38 g、180 mmol)の溶液に添加した。過ヨウ素酸ナトリウム(190 g、880 mmol)を、25℃未満内部温度を維持しながら30分の期間にわたって少量ずつ添加した。混合物を30分間攪拌した。水(500 mL)中の二亜硫酸ナトリウム(330 g、1800 mmol)の溶液を調製した。反応混合物を5℃に冷却した。二亜硫酸ナトリウムの溶液を、20℃未満に内部温度を維持するような速度で2時間かけて反応混合物に添加した。添加の後、酸化体のためのデンプン-ヨウ化物紙試験は陰性であった。混合物を、塩水(400 mL)で希釈し、次いで分離した。水層を、EtOAc(3 x 400 mL)で抽出した。合わせた有機抽出物をMgSO₄で乾燥させ、ろ過し、真空中で濃縮して、黒色の油を得た。粗生成物を、フラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製して、2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシフェニル)酢酸(30.59 g、130.1 mmol、74%)を橙色の固体として得た。

^1H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.28 (d, 1H), 7.14 (d, 1H), 3.93 (s, 2H), 3.88 (s, 3H) ppm

【0136】

ステップ2 2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシフェニル)酢酸メチルの合成

【化20】



ジクロロメタン(60 mL)中の2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシフェニル)酢酸(5.00 g、21.3 mmol)に、塩化オキサリル(2.74 mL、31.9 mmol)を添加した後、触媒量のジメチルホルムアミドを添加した。反応混合物を室温で攪拌した。2時間後、反応混合物をメタノールで注意深くクエンチし、水で希釈し、酢酸エチルで抽出した。合わせた有機層を、硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧下で蒸発させた

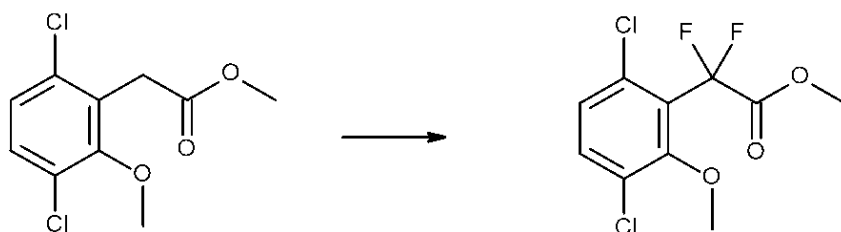
。粗原料を、フラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製して、2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシフェニル)酢酸メチル(5.27g、21.2mmol、99%)を得た。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ 7.26–7.24 (d, 1H), 7.12–7.10 (d, 1H), 3.86 (s, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.71 (s, 3H) ppm

【0137】

ステップ3 2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシフェニル)-2,2-ジフルオロ-酢酸メチル(化合物2-326)の合成

【化21】



乾燥テトラヒドロフラン(150mL)中の2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシフェニル)酢酸メチル(3.00g、12.0mmol)の溶液に、カリウムビス(トリメチルシリル)アミド(0.50M、72.3mL、36.1mmol)を -78°C で添加した後、N-フルオロベンゼンスルホンイミド(12.2g、38.5mmol)を添加した。反応混合物を、室温で一晩攪拌した。反応物を塩化アンモニウム飽和水溶液でクエンチし、酢酸エチルで抽出した。合わせた有機層を、硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧下で蒸発させた。粗原料を、フラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製して、2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシフェニル)-2,2-ジフルオロ-酢酸メチル(1.97g、6.91mmol、58%)を得た。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ 7.42–7.40 (d, 1H), 7.21–7.18 (d, 1H), 3.87 (s, 3H), 3.82 (s, 3H) ppm

【0138】

また、この方法によって、

2-(2-クロロ-6-メトキシフェニル)-2,2-ジフルオロ-酢酸メチル(化合物2-65)

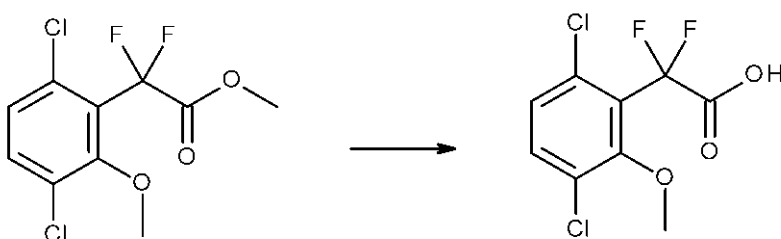
^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ 7.34–7.30 (t, 1H), 7.09–7.07 (d, 1H), 6.86–6.84 (d, 1H), 3.87 (s, 3H), 3.79 (s, 3H) ppm

が調製された。

【0139】

ステップ4 2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシフェニル)-2,2-ジフルオロ-酢酸の合成

【化22】



乾燥テトラヒドロフラン(15mL)及び水(15mL)中の化合物2-(3,6-ジ

クロロ-2-メトキシフェニル)-2, 2-ジフルオロ-酢酸メチル (1.50 g、5.26 mmol) に、水酸化リチウム (0.662 g、15.8 mmol) を添加した。反応混合物を、室温で1時間攪拌した。反応混合物を、酢酸エチルで抽出した。水層を、2 N 塩酸で酸性化し、酢酸エチルで抽出した。合わせた有機層を、硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧下で蒸発させた。粗原料を、n-ペンタンでトリチュレートして、2-(3, 6-ジクロロ-2-メトキシフェニル)-2, 2-ジフルオロ-酢酸 (0.778 g、2.87 mmol、55%) を得た。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 15.4–14.8 (br s, 1H), 7.75–7.73 (d, 1H), 7.44–7.42 (d, 1H), 3.79 (s, 3H) ppm
【0140】

また、この一般的な方法によって、

2-(2-クロロ-6-メトキシフェニル)-2, 2-ジフルオロ-酢酸 (化合物 1-65)

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 14.38 (br s, 1H), 7.52–7.48 (t, 1H), 7.19–7.15 (t, 2H), 3.78 (s, 3H) ppm

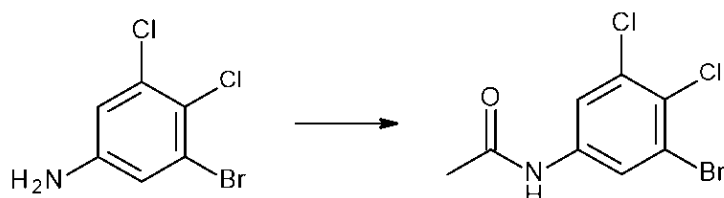
が調製された。

【0141】

実施例 4 2-(5-アセトアミド-2, 3-ジクロロフェニル)-2, 2-ジフルオロ-酢酸 (化合物 1-77) の調製

ステップ 1 N-(3-ブロモ-4, 5-ジクロロフェニル) アセトアミドの合成

【化 23】

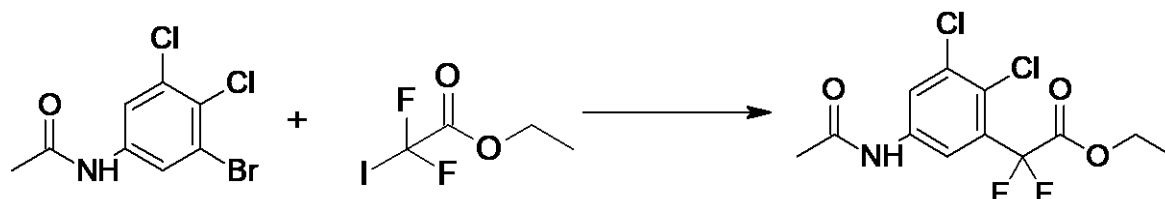


CH_2Cl_2 (10.0 mL) 中の 3-ブロモ-4, 5-ジクロロアニリン (0.70 g、2.90 mmol) 及びトリエチルアミン (0.63 mL、4.35 mmol) に、 AcCl (0.31 g、4.35 mmol) を 0°C で充填した。反応混合物を室温で2時間攪拌した。完了時に、反応混合物を CH_2Cl_2 (50 mL) で希釈し、 H_2O (20 mL)、引き続いて塩水溶液 (20 mL) で洗浄し、有機層を無水 Na_2SO_4 で乾燥させ、ろ過し、減圧下で濃縮して、粗生成物を得た。得られた粗生成物を、カラムクロマトグラフィー (溶離液としてヘキサン中の 30~50% EtOAc を使用するシリカゲル) によって精製して、N-(3-ブロモ-4, 5-ジクロロフェニル) アセトアミド (0.70 g、収率 85%、AMRI lot # IN-KUC-A-28-1) を灰白色の固体として得た。

【0142】

ステップ 2 2-(5-アセトアミド-2, 3-ジクロロフェニル)-2, 2-ジフルオロ-酢酸エチル (化合物 3-77) の合成

【化 24】



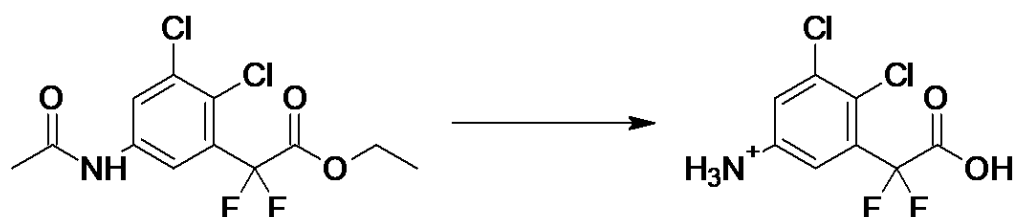
DMSO (6.0 mL) 中の N-(3-ブロモ-4,5-ジクロロフェニル)-アセトアミド (0.61 g、2.15 mmol) 及び 2,2-ジフルオロ-2-ヨード酢酸エチル (0.80 g、3.23 mmol) に、Cu 粉末 (1.1 g、17.24 mmol) を室温で添加した。反応混合物を、マイクロ波中において 60℃ で 5 時間攪拌した。反応の進行を、薄層クロマトグラフィー (TLC) によってモニターした。完了時に、反応混合物を、セライトのパッドに通してろ過し、EtOAc (50.0 mL) で洗浄した。濾液を、氷冷 H₂O (2 x 20.0 mL)、引き続き塩水溶液 (40.0 mL) で洗浄し、有機層を無水 Na₂SO₄ で乾燥させ、ろ過し、減圧下で濃縮して、粗生成物を得た。得られた粗生成物を、カラムクロマトグラフィー (溶離液としてヘキサン中の 15~30% EtOAc を使用するシリカゲル) によって精製して、2-(5-アセトアミド-2,3-ジクロロフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸エチル (0.31 g、収率 42%) を透明な液体として得た。

10

【0143】

ステップ 3 3-[カルボキシ(ジフルオロ)メチル]-4,5-ジクロロアニリニウム (化合物 1-77) の合成

【化 25】



20

濃 HCl : H₂O (3 : 1、13 mL) 中の 2-(5-アセトアミド-2,3-ジクロロフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸エチル (0.28 g、0.85 mmol) を、100℃ で 16 時間攪拌した。完了時に、過剰量の H₂O を減圧下で濃縮して、3-[カルボキシ(ジフルオロ)メチル]-4,5-ジクロロアニリニウム (HCl 塩) (100 mg、収率 40%) を灰白色の固体として得た。

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 6.93-6.89 (m, 5H) ppm

30

【0144】

また、この一般的な方法によって、

2-(5-アミノ-2-クロロフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸 (化合物 1-63)

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.13 (d, 1H), 6.91 (s, 1H), 6.66 (dd, 1H) ppm

2-(4-アミノ-2,3-ジクロロフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸アンモニウム (化合物 7-75)

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.3 (br s, 4H), 7.2 (d, 1H), 6.7 (d, 1H), 5.84 (br s, 2H) ppm

40

が調製された。

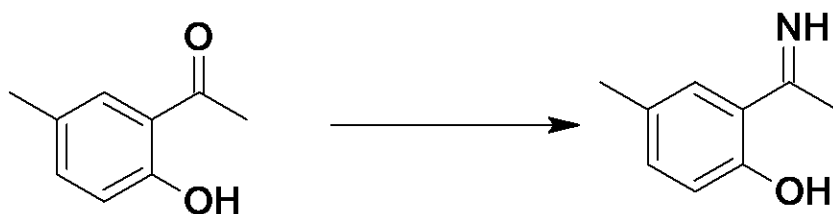
【0145】

実施例 5 2-(3,5-ジメチルベンゾ[d]イソキサゾール-4-イル)-2,2-ジフルオロ酢酸 (化合物 1-396) の調製

ステップ 1 2-(1-イミノエチル)-4-メチルフェノールの合成

50

【化 2 6】



MeOH (5.0 mL) 中の 1-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) エタノン (1.00 g、6.66 mmol) に、MeOH 中の 7 M アンモニア (10.0 mL) を充填した。反応混合物を密封し、室温で 4 時間攪拌した。反応の完了時に、黄色固体の形成が観察された。反応塊を、ろ別して、2-(1-イミノエチル)-4-メチルフェノール (0.70 g、粗製物) を黄色の固体として得た。

10

^1H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 14.8 (br s, 1H), 9.15 (br s, 1H), 7.27 (d, 1H), 7.14 (dd, 1H), 6.87 (d, 1H), 2.46 (s, 3H), 2.28 (s, 3H) ppm

【0146】

ステップ 2 3, 5-ジメチルベンゾ [d] イソオキサゾールの合成

【化 2 7】



20

THF (10.0 mL) 中の 2-(1-イミノエチル)-4-メチルフェノール (0.65 g、粗製物) に、K₂CO₃ (0.93 g、6.72 mmol) 及び N-クロロスクシンアミド (0.70 g、5.40 mmol) を充填した。反応混合物を、室温で 18 時間攪拌した。反応の完了時に、反応塊を H₂O (20 mL) で希釈し、EtOAc (2 x 20 mL) で抽出した。合わせた層を、塩水 (10 mL) で洗浄し、無水 Na₂SO₄ で乾燥させ、減圧下で濃縮して、残渣を得た。結果として生じる残渣を、フラッシュクロマトグラフィー (20% EtOAc / ヘキサン溶離液) によって精製して、3, 5-ジメチルベンゾ [d] イソオキサゾール (600 mg、4.08 mmol) を灰白色の固体として得た。

30

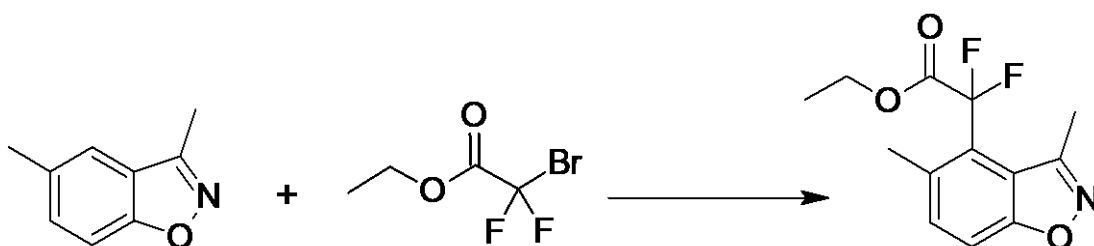
^1H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.44–7.33 (m, 3H), 2.55 (s, 3H), 2.47 (s, 3H) ppm

【0147】

ステップ 3 2-(3, 5-ジメチルベンゾ [d] イソオキサゾール-4-イル)-2, 2-ジフルオロ酢酸エチル (化合物 3-396) の合成

40

【化 2 8】



DMSO (20 mL) 中の 3, 5-ジメチルベンゾ [d] イソオキサゾール (600 mg

50

g、4.08 mmol) に、2, 2-ジフルオロ-2-ブロモ酢酸エチル (1.66 g、8.16 mmol)、K₃PO₄ (1.30 g、6.12 mmol) 及び fac-[Ir (PPy₃)] (80 mg、0.12 mmol) を充填した。反応混合物を密封し、450~455 nm 青色光の暴露下にて室温で48時間撹拌した。反応の完了時に、反応塊をH₂O (20 mL) で希釈し、セライトパッドに通してろ過した。濾液を、第三級ブチルメチルエーテル (2 x 10 mL) で抽出した。合わせた層を、塩水 (10 mL) で洗浄し、無水Na₂SO₄で乾燥させ、減圧下で濃縮して、粗原料を得た。結果として生じる残渣を、フラッシュクロマトグラフィー (10~15% EtOAc / ヘキサン溶離液) によって精製して、2-(3, 5-ジメチルベンゾ[d]イソオキサゾール-4-イル)-2, 2-ジフルオロ酢酸エチル (300 mg、27%) を灰白色の固体として得た。

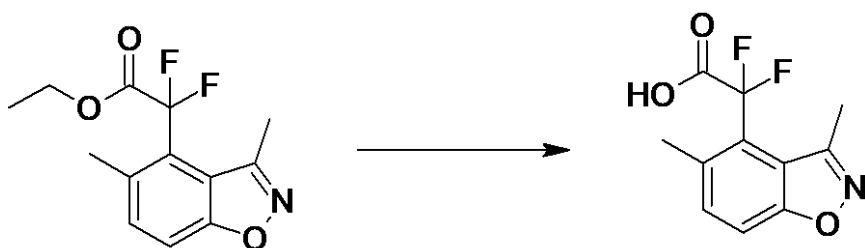
10

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.57 (d, 1H), 7.44-7.33 (m, 1H), 4.32 (q, 2H), 2.67 (t, 3H), 2.58 (t, 3H), 1.30 (t, 3H) ppm

【0148】

ステップ4 2-(3, 5-ジメチルベンゾ[d]イソオキサゾール-4-イル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-396) の合成

【化29】



20

THF : H₂O (3 : 1、12 mL) 中の2-(3, 5-ジメチルベンゾ[d]イソオキサゾール-4-イル)-2, 2-ジフルオロ酢酸エチル (300 mg、1.67 mmol) に、LiOH · H₂O (140 mg、3.34 mmol) を充填した。反応混合物を、室温で2時間撹拌した。反応の完了時に、反応塊を蒸発させ、H₂O (5 mL) で希釈した。次いで、水層を、水性SN HClを使用してpH=3に酸性化し、MTBE (2 x 15 mL) に抽出した。合わせた層を、無水Na₂SO₄で乾燥させ、減圧下で濃縮して、2-(3, 5-ジメチルベンゾ[d]イソオキサゾール-4-イル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (300 mg、75%) を灰白色の固体として得た。

30

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 7.83 (d, 1H), 7.60 (d, 1H), 2.59 (t, 3H), 2.54 (t, 3H) ppm

【0149】

また、この一般的な方法によって、

2, 2-ジフルオロ-2-(3-メチル-1, 2-ベンゾオキサゾール-4-イル)酢酸 (化合物1-391)

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 7.99 (d, 1H), 7.79 (t, 1H), 7.59 (d, 1H), 2.60 (t, 3H) ppm

40

2-(5-クロロ-3-メチル-1, 2-ベンゾオキサゾール-4-イル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-395)

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 8.03 (d, 1H), 7.86 (d, 1H), 2.57 (t, 3H) ppm

が調製された。

【0150】

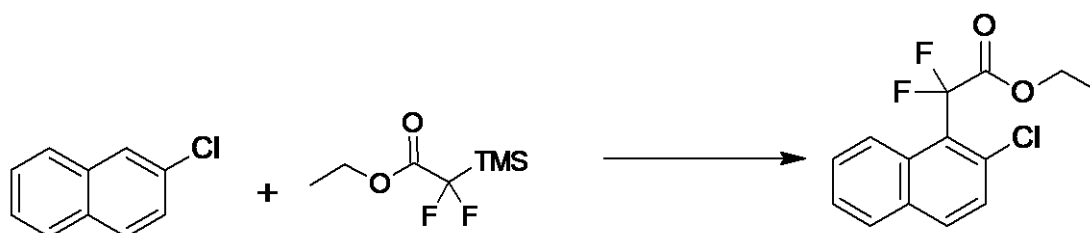
実施例6 2-(2-クロロナフタレン-1-イル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物1-401) の調製

ステップ1 2-(2-クロロナフタレン-1-イル)-2, 2-ジフルオロ酢酸エチル

50

(化合物 3-401) の合成

【化 30】



1, 2-ジクロロエタン (20 mL) 中の 2-クロロナフタレン (1.00 g、6.17 mmol) に、2, 2-ジフルオロ-2-(トリメチルシリル) 酢酸エチル (3.00 g、15.4 mmol)、AgOTf (6.34 g、24.7 mmol) 及び KF (1.43 g、24.7 mmol) を充填した。反応混合物を密封し、マイクロ波照射に 60℃ で 1 時間暴露した。反応の完了時に、反応塊を蒸発させた。残渣を H₂O (50 mL) で希釈し、EtOAc (2×50 mL) で抽出した。合わせた層を、塩水 (10 mL) で洗浄し、無水 Na₂SO₄ で乾燥させ、減圧下で濃縮して、粗原料を得た。得られた粗原料を、フラッシュクロマトグラフィー (溶離液として 10~20% EtOAc/ヘキサン) によって精製して、2-(2-クロロナフタレン-1-イル)-2, 2-ジフルオロ酢酸エチル (120 mg) を灰白色の固体として得て、これを次のステップにおいて直接的に使用した。

【0151】

また、この一般的な方法によって、

2, 2-ジフルオロ-2-(1-ナフチル) 酢酸エチル (化合物 3-397)

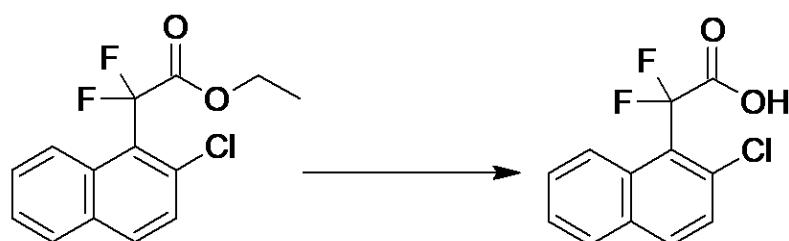
¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 8.18 (d, 1H), 8.08 (dd, 1H), 8.02 (dd, 1H), 7.87 (d, 1H), 7.70-7.62 (m, 3H), 4.32 (q, 2H), 1.15 (t, 3H) ppm

が調製された。

【0152】

ステップ 2 2-(2-クロロナフタレン-1-イル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (化合物 1-401) の合成

【化 31】



THF : H₂O (3 : 1、12 mL) 中の 2-(2-クロロナフタレン-1-イル)-2, 2-ジフルオロ酢酸エチル (150 mg、5.28 mmol) に、LiOH·H₂O (44 mg、10.6 mmol) を充填した。反応混合物を、室温で 3 時間攪拌した。次いで、反応塊を減圧下で蒸発させ、H₂O (5 mL) で希釈した。次いで、水層を、水性 1N HCl を使用して pH=5 に酸性化し、減圧下で蒸発させて、粗原料を得た。粗製物を、逆相カラムクロマトグラフィー (溶離液として 50% CH₃CN/H₂O) によって精製して、2-(2-クロロナフタレン-1-イル)-2, 2-ジフルオロ酢酸 (15 mg、1.1%) を灰白色の固体として得た。

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 8.42 (d, 1H), 7.94-7.87 (m, 2H), 7.53-7.37 (m, 2H), 7.45 (d, 1H) ppm

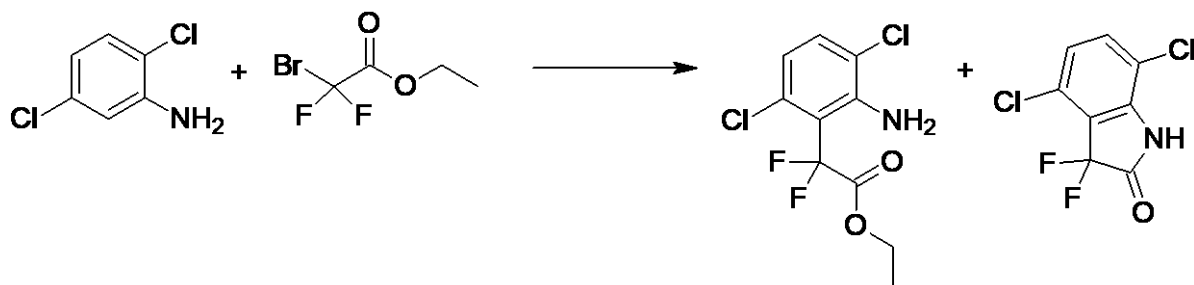
m

【0153】

実施例7 2-(2-アミノ-3,6-ジクロロフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸(化合物7-254)の調製

ステップ1 2-(2-アミノ-3,6-ジクロロフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸エチル及び4,7-ジクロロ-3,3-ジフルオロインドリン-2-オンの合成

【化32】



10

DMSO (5 mL) 中の2,5-ジクロロアニリン (300 mg、2.2 mmol) の溶液に、2-ブromo-2,2-ジフルオロ酢酸エチル (447 mg、6.6 mmol) を添加した後、フェロセン (41 mg、0.22 mmol) を添加した。反応混合物を、0℃に冷却し、30% H₂O₂ (0.45 mL、4.4 mmol) の溶液を滴加した。反応混合物を周囲温度にゆっくりと温め、同じ温度で一晩攪拌し続けた。反応の完了時に、反応混合物を、H₂O (5 mL) でクエンチし、EtOAc (2×10 mL) で洗浄した。有機層を、塩水 (10 mL) で洗浄し、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧下で蒸発させて、粗原料を得た。得られた粗原料を、combiflashクロマトグラフィー (0~15% EtOAc:ヘキサン) によって精製して、1と2との混合物 (UPLC-MSによる1:1比) (0.20 g) を黄色の固体として得た。

20

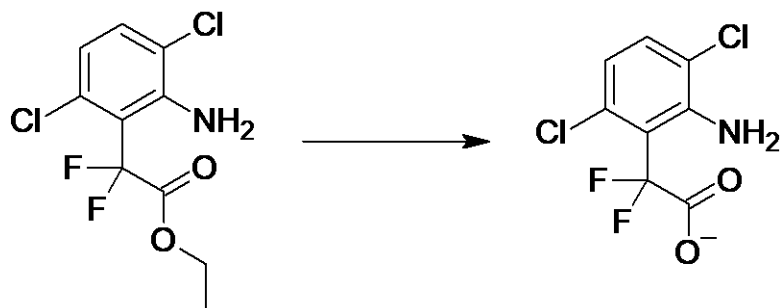
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.0 (br s, 1H), 7.6 (s, 1H), 7.38 (dt, 1H), 7.07 (d, 1H), 6.7 (s, 1H), 4.34 (q, 2H), 1.32 (t, 3H) ppm

【0154】

ステップ2 2-(2-アミノ-3,6-ジクロロフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸(化合物7-254)の合成

30

【化33】



40

2-(2-アミノ-3,6-ジクロロフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸エチルと4,7-ジクロロ-3,3-ジフルオロインドリン-2-オン (200 mg、0.834 mmol) との混合物を含有する出発原料を、THF:H₂O (5.0 mL:2.5 mL) と三口丸底フラスコ中で溶解させた。KOHペレット (237 mg、4.21 mmol) を、反応混合物に添加した。反応混合物を、55℃で一晩加熱した。反応の完了時に、溶媒を蒸発させ、酸の存在下で生成物とその結晶形態に再び転換するため、いずれの酸-塩基後処理を伴わない分取HPLC精製にかけた。分取HPLCにおいて、生成物を、炭酸水素アンモニウム緩衝液を使用して精製し、それをアンモニウム塩形態で淡黄色の固体として単離した (0.10 g、47%)。

50

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.2 (d, 1H), 7.15 (br s, 4H), 6.6 (d, 1H), 6.12 (br s, 2H) ppm
[0155]

また、この一般的な方法によって、

2-(3,6-ジフルオロ-2-メトキシフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸(化合物1-314)

^1H -NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.61-7.47 (m, 1H), 7.37-7.29 (m, 1H), 3.90 (s, 3H) ppm

2,2-ジフルオロ-2-(3-フルオロ-2-メトキシフェニル)酢酸(化合物1-306)

^1H -NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.41-7.36 (m, 2H), 7.33-7.29 (m, 1H), 3.89 (s, 3H) ppm

2-(2-アミノ-3-クロロフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸(化合物1-252)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.24 (d, 1H), 7.17 (d, 1H), 6.56-6.52 (m, 1H), 6.10 (br s, 2H) ppm

2-(2-アミノ-3,5,6-トリクロロフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸(化合物1-81)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.58 (s, 1H), 6.18 (s, 2H) ppm

2-(2-アミノ-3,5-ジクロロフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸アンモニウム(化合物7-253)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.38 (s, 1H), 7.13 (m, 1H), 7.10 (s, 4H), 6.24 (s, 2H) ppm

2-(2-アミノ-5-クロロフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸リチウム(化合物5-251)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.08-7.07 (m, 1H), 7.06-7.03 (m, 1H), 6.62-6.60 (m, 1H), 5.95 (s, 2H) ppm

2-(6-アミノ-2,3-ジクロロフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸リチウム(化合物5-80)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.19 (d, 1H), 6.61 (d, 1H), 5.89 (s, 2H) ppm

2-(3,6-ジフルオロ-2-ヒドロキシフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸エチル(化合物3-297)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 11.20 (s, 1H), 7.57-7.47 (m, 1H), 6.94-6.88 (m, 1H), 4.33 (q, 2H), 1.22 (t, 3H) ppm

2-(4,5-ジクロロ-2-ヒドロキシフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸(化合物1-298)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.64 (s, 1H), 7.27 (s, 1H) ppm

2-(3-クロロ-6-フルオロ-2-メトキシフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸(化合物7-325)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.55 (s, 1H), 7.26 (bs, 4H), 7.07-7.02 (m, 1H), 3.75 (s, 3H) ppm

2-(5-クロロ-2-フルオロ-4-メトキシフェニル)-2,2-ジフルオロ酢酸アンモニウム(化合物7-31)

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 7.43-7.41 (m, 1H), 7.14-7.05 (m, 5H), 3.87 (s, 3H) ppm

10

20

30

40

50

が調製された。

【0156】

化合物1-3、1-9、1-32、1-263、5-255、1-7、1-341、1-304、1-20、1-328、1-1、1-305、1-186、1-6、1-2及び1-473を、本出願の優先日の時点で、Enamine、Accela及びChemDivなどの市販の供給元から入手可能である。

【0157】

配合物実施例

【0158】

【表2】

水和剤

有効成分

リグノスルホン酸ナトリウム

ラウリル硫酸ナトリウム

ジイソブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム

フェノールポリエチレングリコールエーテル

(7~8 molのエチレンオキシド)

高度に分散したケイ酸

カオリン

a)	b)	c)
25 %	50 %	75 %
5 %	5 %	—
3 %	—	5 %
—	6 %	10 %
—	2 %	—
5 %	10 %	10 %
62 %	27 %	—

【0159】

組み合わせを補助剤と十分に混合し、混合物を好適なミルにおいて十分に粉碎し、水で希釈して所望の濃度の懸濁液とすることが可能である水和剤が得られる。

【0160】

乳化性濃縮物

有効成分

オクチルフェノールポリエチレングリコールエーテル

(4~5 molのエチレンオキシド)

ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム

ヒマシ油ポリグリコールエーテル(35 molのエチレンオキシド)

シクロヘキサノン

キシレン混合物

10 %
3 %
3 %
4 %
30 %
50 %

【0161】

植物の保護に使用可能である、いずれかの要求される希釈率のエマルジョンを、この濃縮物から水による希釈によって得ることが可能である。

【0162】

【表3】

粉剤

有効成分

タルカム

カオリン

無機充填剤

a)	b)	c)
5 %	6 %	4 %
95 %	—	—
—	94 %	—
—	—	96 %

【0163】

直ちに使用可能な粉剤は、組み合わせとキャリアとを混合し、混合物を好適なミルにおいて粉碎することによって得られる。

【0164】

押出し顆粒

有効成分 15 %
リグノスルホン酸ナトリウム 2 %
カルボキシメチルセルロース 1 %
カオリン 82 %

【0165】

組み合わせを補助剤と混合及び粉碎し、混合物を水で湿らせる。混合物を押し出し、次いで空気流中で乾燥させる。

【0166】

被覆顆粒

有効成分 8 %
ポリエチレングリコール (mol. wt. 200) 3 %
カオリン 89 %

10

【0167】

ミキサ中で、微細に粉碎した組み合わせを、ポリエチレングリコールで湿らせたカオリンに均一に適用する。このようにして、粉剤を含まない被覆顆粒が得られる。

【0168】

懸濁液濃縮物

有効成分 40 %
プロピレングリコール 10 %
ノニルフェノールポリエチレングリコールエーテル 6 %
(15 mol のエチレンオキシド)
リグノスルホン酸ナトリウム 10 %
カルボキシメチルセルロース 1 %
シリコーン油 (75 % 水中エマルジョンの形態) 1 %
水 32 %

20

【0169】

微細に粉碎した組み合わせを補助剤と完全に混合し、これにより懸濁液濃縮物を得、これから、いずれかの所望の希釈率の懸濁液を水による希釈によって得ることが可能である。

【0170】

30

緩効性カプセル懸濁液

28部の組み合わせを2部の芳香族溶剤及び7部のトルエンジイソシアネート／ポリメチレンーポリフェニルイソシアネート混合物 (8 : 1) と混合する。この混合物を、1.2部のポリビニルアルコール、0.05部の脱泡剤及び51.6部の水の混合物中において、所望される粒径が達成されるまで乳化させる。このエマルジョンに5.3部の水中の2.8部の1,6-ジアミノヘキサンの混合物を添加する。混合物を重合反応が完了するまで攪拌する。

【0171】

得られたカプセル懸濁液を、0.25部の増粘剤及び3部の分散剤を添加することにより安定化させる。カプセル懸濁液配合物は、28%の有効成分を含有する。中度のカプセル直径は、8~15ミクロンである。

40

【0172】

得られる配合物を目的に好適な装置中において水性懸濁液として種子に適用する。

【0173】

生物学的実施例

生物学的効力

様々な試験種の種子を、小さいポット中の断種されていない堆肥中に播種した。ガラス温室中の制御された条件 (24 / 16 °C、日中 / 夜 ; 14 時間光 ; 65 % 湿度) における1日 (発芽前) 又は7日 (発芽後) 間の栽培後、植物に、1000 g / ha と等しい 466 µl のアセトン / 水 / Tween 20 (49.75 : 49.75 : 0.5) 溶液中で

50

配合された 1 mg の有効成分を噴霧した。葉が乾燥してから、ポットをガラス温室（24 / 16℃、日中 / 夜；14 時間光；65 % 湿度）中で維持し、1 日に 2 回水を与えた。12 日後、試験を評価し、スコア化した（100 = 植物に対する全損傷、0 = 植物に対する損傷なし）。結果は、下の表 2 において示される。

【0174】

【表 4】

表 2

化合物	割合 (g/ha)	種							
		発芽後				発芽前			
		AMARE	LOLPE	STEME	DIGSA	AMARE	LOLPE	STEME	DIGSA
1-1	1000	40	0	0	0	0	0	20	0
1-2	1000	40	0	50	0	0	0	0	0
1-3	1000	70	0	30	0	50	30	30	0
1-6	1000	80	0	20	0	—	0	0	0
1-7	1000	40	0	70	0	0	0	30	0
1-8	1000	10	0	10	0	0	0	0	0
1-9	1000	90	0	80	0	80	0	60	0
1-20	1000	70	0	0	30	30	0	0	0
1-32	1000	30	0	40	0	0	0	0	0
1-186	1000	60	0	30	0	10	0	10	0
1-263	1000	50	0	50	0	40	0	0	0
1-275	1000	90	0	80	30	100	60	100	80
1-291	1000	100	0	80	70	90	80	100	90
1-304	1000	70	20	20	20	0	0	0	0
1-305	1000	50	0	0	0	0	0	0	0
1-328	1000	80	0	60	0	50	0	40	0
1-341	1000	80	10	60	20	30	10	30	0
1-397	1000	70	0	80	0	90	70	90	30
3-397	1000	40	0	70	0	0	0	—	0
3-419	1000	80	0	70	40	80	0	60	0
5-255	1000	70	0	70	0	20	0	—	0
7-31	1000	100	0	0	0	0	0	0	0
7-231	1000	90	0	80	70	90	40	100	80

【0175】

発芽前の生物学的効力

雑草及び／又は作物の種子をポット中の標準的な土壤中に播種した。温室内の制御された条件下（24 / 19℃、昼 / 夜；16 時間の光）で 1 日間栽培した後、50 g / l の溶液を生み出すための、少量のアセトン及び特殊溶媒及び IF 50 と言われる乳化剤混合物（11.12 % の Emulsogen EL 360 TM + 44.44 % の N-メチルピロリドン + 44.44 % の Dowanol DPM グリコールエーテル）中の技術的な有効成分の配合物（これは、次いで 0.2 % の Genapol XO 80 を希釈剤として使用して希釈される）に由来するスプレー水溶液を植物に噴霧してテスト化合物の所望の最終用量を与えた。

【0176】

次いで、テスト植物を温室内の制御された条件下（24 / 18℃、昼 / 夜；15 時間の光；50 % 湿度）で育て、1 日 2 回水を与えた。13 日後、テストを評価した（100 = 植物に対する全損傷；0 = 植物に対する損傷なし）。結果を以下の表 3 に示す。

【0177】

【表 5】

表 3

化合物	割合 (g/ha)	種									
		AMARE	AMAPA	STEME	ABUTH	ECHCG	ZEAMX	IPOHE	SOLNI	SETFA	LOLPE
1-5	1000	10	-	20	10	-	10	20	-	-	-
1-9	1000	70	-	-	-	20	-	60	90	20	20
1-59	250	20	20	-	-	0	0	10	-	10	-
1-61	1000	20	-	0	0	-	0	0	-	-	-
1-62	1000	80	-	80	50	30	20	20	-	-	-
1-63	1000	0	-	0	0	0	0	0	-	-	-
1-64	1000	0	-	0	0	-	10	10	-	-	-
1-65	1000	60	-	-	-	0	-	40	-	0	0
1-67	1000	0	-	0	0	-	10	30	-	-	-
1-77	1000	10	-	10	10	-	0	30	-	-	-
1-78	1000	0	-	0	-	-	0	0	-	-	-
1-81	1000	30	-	20	20	0	0	10	-	-	-
1-82	1000	60	-	30	-	-	0	20	-	-	-
1-190	1000	80	80	-	-	0	0	90	-	20	-
1-192	1000	80	70	-	-	0	0	70	-	50	-
1-196	1000	40	-	80	70	-	20	70	-	-	-
1-207	1000	80	-	90	90	-	30	90	-	-	-
1-208	1000	90	-	100	100	-	80	90	-	-	-
1-209	1000	70	-	60	60	0	0	80	-	-	-
1-220	1000	50	-	50	80	0	10	70	-	-	-
1-235	1000	40	-	30	30	10	0	20	-	-	-
1-236	1000	20	-	0	0	0	-	0	-	-	-
1-238	1000	0	-	0	0	0	0	0	-	-	-
1-242	1000	70	70	-	-	0	10	60	-	10	-
1-244	1000	90	80	-	-	50	40	90	-	90	-
1-252	1000	40	-	10	90	0	0	50	-	-	-
1-261	1000	40	50	-	-	10	0	40	-	10	-
1-262	1000	90	-	100	90	0	40	90	-	-	-
1-298	1000	0	-	0	0	-	0	0	-	-	-

10

20

30

40

50

1-306	1000	30	-	10	20	10	0	60	-	-	-
1-314	1000	0	-	0	0	0	0	0	-	-	-
1-317	1000	90	-	100	100	90	70	90	-	-	-
1-326	1000	50	-	-	-	30	-	20	-	10	10
1-356	1000	50	-	30	30	0	10	50	-	-	-
1-359	1000	10	-	0	0	-	10	0	-	-	-
1-385	1000	60	-	50	90	50	50	70	-	-	-
1-389	1000	60	-	60	50	10	10	60	-	-	-
1-391	1000	70	-	20	40	40	10	60	-	-	-
1-395	1000	30	-	10	10	20	0	50	-	-	-
1-396	1000	0	-	0	0	0	30	0	-	-	-
1-397	1000	80	-	-	-	60	-	80	100	20	40
1-401	1000	80	-	80	60	30	0	50	-	-	-
1-403	1000	80	-	70	80	-	30	90	-	-	-
1-406	1000	80	-	50	60	0	10	60	-	-	-
1-407	1000	60	-	10	70	50	40	60	-	-	-
1-409	1000	50	-	30	70	20	0	70	-	-	-
1-416	1000	90	-	80	80	40	10	90	-	-	-
1-418	1000	30	-	-	-	20	-	50	10	50	0
1-420	1000	80	60	-	-	0	10	70	-	0	-
1-436	1000	30	40	-	-	0	0	40	-	20	-
1-428	1000	80	90	-	-	0	0	80	-	0	-
1-444	1000	40	60	-	-	0	0	50	-	0	-
1-452	1000	50	50	-	-	10	30	70	-	30	-
1-458	1000	90	90	-	-	0	20	80	-	0	-
1-459	1000	70	80	-	-	50	0	90	-	100	-
1-460	1000	80	90	-	-	0	10	70	-	10	-
1-461	1000	40	30	-	-	0	10	20	-	30	-
1-462	1000	50	30	-	-	0	0	40	-	0	-
1-463	1000	50	60	-	-	0	0	50	-	0	-
1-464	250	40	60	-	-	10	20	50	-	30	-
1-465	1000	70	70			20	20	20		20	
2-65	1000	50	-	-	-	0	-	70	10	0	0
2-326	1000	40	-	-	-	20	-	40	-	10	10
2-418	1000	60	-	-	-	10	-	50	-	20	0

10

20

30

40

50

3-67	1000	10	-	10	0	-	0	20	-	-	-
3-297	1000	0	-	0	0	-	0	0	-	-	-
3-397	1000	10	-	40	50	0	20	0	-	-	-
3-419	1000	20	-	40	30	0	0	10	-	-	-
5-80	1000	0	-	0	0	0	0	0	-	-	-
5-251	1000	20	-	10	10	-	0	0	-	-	-
7-31	1000	0	-	0	0	-	0	0	-	-	-
7-75	1000	70	-	70	70	30	0	20	-	-	-
7-231	1000	90	-	100	90	10	50	80	-	-	-
7-237	1000	0	-	0	10	0	0	50	-	-	-
7-250	1000	100	-	100	90	30	50	90	-	-	-
7-253	1000	0	-	-	0	0	-	0	-	-	-
7-254	1000	20	-	30	40	0	10	10	-	-	-
7-325	1000	50	-	30	20	-	10	50	-	-	-

10

20

30

40

50

【0178】

発芽後の生物学的効力

雑草及び／又は作物の種子をポット中の標準的な土壤中に播種した。温室内の制御された条件下（24／19℃、昼／夜；16時間の光）で14日間栽培した後、50g／lの溶液を生み出すための、少量のアセトン及び特殊溶媒及びIF50と言われる乳化剤混合物（11.12%のEmulsogen EL360 TM+44.44%のN-メチルピロリドン+44.44%のDowanol DPMグリコールエーテル）中の技術的な有効成分の配合物（これは、次いで0.2%のGenapol XO80を希釈剤として使用して希釈される）に由来するスプレー水溶液を植物に噴霧してテスト化合物の所望の最終用量を与えた。

【0179】

次いで、テスト植物を温室内の制御された条件下（24／18℃、昼／夜；15時間の光；50%湿度）で育て、1日2回水を与えた。13日後、テストを評価した（100＝植物に対する全損傷；0＝植物に対する損傷なし）。結果を以下の表4に示す。

【0180】

【表 6】

表 4

化合物	割合 (g/ha)	種									
		AMARE	AMAPA	STEME	ABUTH	ECHCG	ZEAMX	IPOHE	SOLNI	SETFA	LOLPE
1-5	1000	20	-	20	-	10	10	20	-	-	-
1-9	1000	70	-	-	-	0	-	60	60	0	0
1-59	250	60	60	-	-	0	0	40	-	10	-
1-61	1000	10	-	10	10	-	10	20	-	-	-
1-62	1000	60	-	60	20	-	20	70	-	-	-
1-63	1000	20	-	0	10	10	0	20	-	-	-
1-64	1000	50	-	0	0	-	40	50	-	-	-
1-65	1000	70	-	-	-	0	-	70	-	0	0
1-67	1000	30	-	10	10	-	10	60	-	-	-
1-77	1000	60	-	30	-	0	10	10	-	-	-
1-78	1000	50	-	0	10	-	30	40	-	-	-
1-81	1000	50	-	50	20	10	0	50	-	-	-
1-82	1000	60	-	10	20	-	20	30	-	-	-
1-190	1000	90	80	-	-	40	10	60	-	20	-
1-192	1000	80	80	-	-	30	20	70	-	60	-
1-196	1000	50	-	90	80	-	10	70	-	-	-
1-207	1000	70	-	90	80	-	30	80	-	-	-
1-208	1000	90	-	90	90	-	70	90	-	-	-
1-209	1000	80	-	90	-	10	10	80	-	-	-
1-220	1000	70	-	70	-	0	10	70	-	-	-
1-235	1000	70	-	50	-	20	20	30	-	-	-
1-236	1000	30	-	10	0	0	10	30	-	-	-
1-238	1000	30	-	40	0	0	0	0	-	-	-
1-242	1000	80	80	-	-	10	10	70	-	10	-
1-244	1000	90	90	-	-	60	60	70	-	70	-
1-252	1000	20	-	90	80	0	10	70	-	-	-
1-261	1000	70	70			0	20	40		30	
1-262	1000	90	-	100	80	0	20	70	-	-	-
1-298	1000	10	-	0	10	-	20	10	-	-	-

10

20

30

40

50

1-306	1000	70	-	0	-	0	10	60	-	-	-
1-314	1000	60	-	0	0	0	10	10	-	-	-
1-317	1000	100	-	100	-	60	60	90	-	-	-
1-326	1000	80	-	-	-	0	-	80	-	0	0
1-356	1000	40	-	70	60	0	10	70	-	-	-
1-359	1000	10	-	0	10	-	20	10	-	-	-
1-385	1000	90	-	100	90	50	40	70	-	-	-
1-389	1000	80	-	50	-	10	0	70	-	-	-
1-391	1000	70	-	50	-	30	10	80	-	-	-
1-395	1000	40	-	20	20	10	0	70	-	-	-
1-396	1000	10	-	0	-	0	10	60	-	-	-
1-397	1000	70	-	-	-	20	-	70	80	10	10
1-401	1000	70	-	80	80	-	10	80	-	-	-
1-403	1000	90	-	80	80	-	20	70	-	-	-
1-406	1000	80	-	70	70	20	40	80	-	-	-
1-407	1000	70	-	30	-	0	0	80	-	-	-
1-409	1000	70	-	40	-	10	10	80	-	-	-
1-416	1000	80	-	90	-	10	20	80	-	-	-
1-418	1000	50	-	-	-	0	-	40	90	0	0
1-420	1000	80	70	-	-	10	10	70	-	10	-
1-428	1000	90	90	-	-	10	10	90	-	0	-
1-444	1000	70	60	-	-	10	10	50	-	20	-
1-452	1000	80	80	-	-	50	40	70	-	50	-
1-458	1000	90	90	-	-	90	40	70	-	90	-
1-459	1000	80	80	-	-	40	20	90	-	60	-
1-460	1000	90	90	-	-	20	10	60	-	40	-
1-461	1000	80	80	-	-	10	0	20	-	30	-
1-462	1000	80	80	-	-	0	10	70	-	20	-
1-463	1000	80	70	-	-	10	10	70	-	30	-
1-464	250	80	80	-	-	70	10	60	-	70	-
1-465	1000	80	80			60	20	70		30	
2-65	1000	70	-	-	-	40	-	70	30	10	0
2-326	1000	70	-	-	-	0	-	40	-	0	0
2-418	1000	70	-	-	-	0	-	80	-	0	0
3-67	1000	50	-	0	10	-	20	50	-	-	-

10

20

30

40

50

3-297	1000	10	-	0	10	-	20	10	-	-	-
3-397	1000	10	-	100	90	0	0	60	-	-	-
3-419	1000	20	-	100	80	0	0	70	-	-	-
5-80	1000	20	-	10	-	0	10	10	-	-	-
5-251	1000	40	-	20	20	0	0	20	-	-	-
7-31	1000	0	-	0	0	-	20	0	-	-	-
7-75	1000	70	-	90	-	60	10	20	-	-	-
7-231	1000	90	-	100	90	10	30	80	-	-	-
7-237	1000	50	-	0	0	10	0	60	-	-	-
7-250	1000	100	-	100	90	30	20	80	-	-	-
7-253	1000	60	-	60	40	0	10	70	-	-	-
7-254	1000	50	-	60	30	0	20	30	-	-	-
7-325	1000	60	-	60	50	-	20	50	-	-	-

【 0 1 8 1 】

本発明は、特許請求の範囲によって定義される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/062914

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. A01N37/10 C07C69/614 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A01N C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/084353 A1 (DOW AGROSCIENCES LLC [US]) 2 May 2019 (2019-05-02) compounds F180 and example 133; paragraph [0001]; claims -----	1-15
A	WO 2017/076742 A1 (BASF SE [DE]) 11 May 2017 (2017-05-11) intermediates I.11 and I.12; page 1, line 3 - page 1, line 12 -----	1-15
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 August 2022		Date of mailing of the international search report 22/08/2022
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schmid, Arnold

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2022/062914

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2019084353 A1	02-05-2019	AR 114338 A1	26-08-2020
		AU 2018354349 A1	02-04-2020
		BR 112020008343 A2	20-10-2020
		CA 3075658 A1	02-05-2019
		CL 2020000994 A1	28-08-2020
		CN 111278283 A	12-06-2020
		CO 2020003020 A2	24-04-2020
		EA 202091046 A1	05-08-2020
		EP 3700340 A1	02-09-2020
		JP 2021501153 A	14-01-2021
		KR 20200070354 A	17-06-2020
		PH 12020550720 A1	15-03-2021
		TW 201922708 A	16-06-2019
		UY 37950 A	31-05-2019
		WO 2019084353 A1	02-05-2019
WO 2017076742 A1	11-05-2017	AR 106605 A1	31-01-2018
		AU 2016349662 A1	17-05-2018
		BR 112018008608 A2	30-10-2018
		CA 3002299 A1	11-05-2017
		CL 2018001216 A1	24-08-2018
		CN 108347935 A	31-07-2018
		CO 2018005043 A2	31-07-2018
		CR 20180310 A	30-11-2018
		EA 201891071 A1	30-11-2018
		EP 3370524 A1	12-09-2018
		IL 259118 A	28-06-2018
		JP 2018536025 A	06-12-2018
		KR 20180080286 A	11-07-2018
		PE 20181453 A1	12-09-2018
		US 2018317491 A1	08-11-2018
		US 2020138030 A1	07-05-2020
		WO 2017076742 A1	11-05-2017
		ZA 201803581 B	28-08-2019

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

A O 1 N	37/44	(2006.01)	A O 1 N	37/44	
A O 1 N	37/38	(2006.01)	A O 1 N	37/38	
A O 1 N	37/34	(2006.01)	A O 1 N	37/34	1 0 4
A O 1 N	41/10	(2006.01)	A O 1 N	41/10	Z
A O 1 N	43/30	(2006.01)	A O 1 N	43/30	
A O 1 N	43/80	(2006.01)	A O 1 N	43/80	1 0 1
A O 1 N	43/42	(2006.01)	A O 1 N	43/42	1 0 1
A O 1 N	43/08	(2006.01)	A O 1 N	43/08	Z
A O 1 N	43/38	(2006.01)	A O 1 N	43/38	

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,J
O,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,M
Z,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,
TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. T W E E N

2. D O W A N O L

3. G e n a p o l

(74)代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(74)代理人 100123766

弁理士 松田 七重

(74)代理人 100162422

弁理士 志村 将

(72)発明者 ウィッティンガム ウィリアム ガイ

イギリス アールジー４２ ６イーワイ バークシャー ブラックネル シンジェンタ ジーロズ ヒル
インターナショナル リサーチ センター シンジェンタ リミテッド内

(72)発明者 スカット ジェームズ ニコラス

イギリス アールジー４２ ６イーワイ バークシャー ブラックネル シンジェンタ ジーロズ ヒル
インターナショナル リサーチ センター シンジェンタ リミテッド内

(72)発明者 ヘネシー アラン ジョセフ

イギリス アールジー４２ ６イーワイ バークシャー ブラックネル シンジェンタ ジーロズ ヒル
インターナショナル リサーチ センター シンジェンタ リミテッド内

(72)発明者 フライ エリザベス キャサリン

イギリス アールジー４２ ６イーワイ バークシャー ブラックネル シンジェンタ ジーロズ ヒル
インターナショナル リサーチ センター シンジェンタ リミテッド内

(72)発明者 デール スザンナ ジェーン

イギリス アールジー４２ ６イーワイ バークシャー ブラックネル シンジェンタ ジーロズ ヒル
インターナショナル リサーチ センター シンジェンタ リミテッド内

(72)発明者 アスピナル イアン ヘンリー

イギリス アールジー４２ ６イーワイ バークシャー ブラックネル シンジェンタ ジーロズ ヒル
インターナショナル リサーチ センター シンジェンタ リミテッド内

F ターム (参考) 4H011 AB01 BB06 BB07 BB08 BB09 BB10 BB11 BC01 BC03 BC05

BC07 BC16 BC19 BC20 DA02 DA03 DA05 DA15 DA16 DH10