

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-140449

(P2012-140449A)

(43) 公開日 平成24年7月26日(2012.7.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO7D 213/75 (2006.01)	CO7D 213/75 CSP	4CO55
AO1N 43/40 (2006.01)	AO1N 43/40 IO1Q	4HO11
AO1N 43/54 (2006.01)	AO1N 43/54 A	
AO1P 7/02 (2006.01)	AO1P 7/02	
AO1P 7/04 (2006.01)	AO1P 7/04	

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 82 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-42723 (P2012-42723)	(71) 出願人	000006091 Meiji Seikaファルマ株式会社 東京都中央区京橋2丁目4番16号
(22) 出願日	平成24年2月29日 (2012. 2. 29)	(74) 代理人	110001047 特許業務法人セントクレスト国際特許事務所
(62) 分割の表示	特願2012-501048 (P2012-501048) の分割	(72) 発明者	利部 伸三 岐阜県岐阜市長良1246-21
原出願日	平成23年8月26日 (2011. 8. 26)	(72) 発明者	三富 正明 横浜市港北区師岡町760番地 Meiji Seikaファルマ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2010-194584 (P2010-194584)	(72) 発明者	橘田 繁輝 横浜市港北区師岡町760番地 Meiji Seikaファルマ株式会社内
(32) 優先日	平成22年8月31日 (2010. 8. 31)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

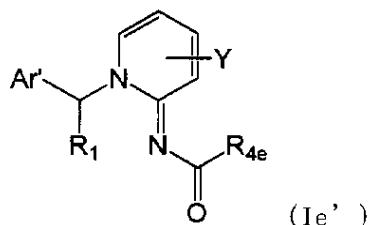
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有害生物防除剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 特定のピリジン誘導体からなる有害生物防除剤の提供。

【解決手段】 下記式で示されるピリジン誘導体。



[式中、Ar' は置換されていてもよいピリジル基、または置換されていてもよいピリミジル基を示し、R₁ は、水素原子等を示し、Yは水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ハロゲン原子により置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいアルキルオキシ基、シアノ基、ホルミル基、ニトロ基を示し、R_{4e}はハロゲンにより置換されたアルキル基を示す。ただし、Ar' が6-クロロ-3-ピリジル基を示すとき、R₁ が水素原子かつYが5-メチル基かつR_{4e}がトリフルオロメチル基を示さない]

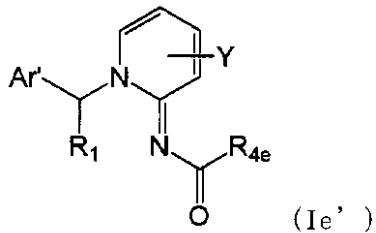
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 (Ie') で示されるアミン誘導体またはその塩。

【化 1】



10

[ここでAr'は置換されていてもよいピリジル基、または置換されていてもよいピリミジル基を示し、R1は、水素原子、またはC1~6アルキル基を示し、Yは水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルオキシ基、シアノ基、ホルミル基、ニトロ基を示し、R4eはハロゲンにより置換されたC1~6アルキル基を示す。

ただし、Ar'が6-クロロ-3-ピリジル基を示すとき、R1が水素原子かつYが5-メチル基かつR4eがトリフルオロメチル基を示さない]

【請求項 2】

化学式 (Ie') 中のYが、水素原子またはハロゲン原子である、請求項 1 に記載のアミン誘導体またはその塩。

20

【請求項 3】

上記式 (Ie') で示されるアミン誘導体が、N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド、N - [1 - ((6 - クロロ - 5 - フルオロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド、N - [1 - ((6 - フルオロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド、N - [1 - ((6 - プロモピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド、N - [1 - (1 - (6 - クロロピリジン - 3 - イル) エチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド、N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 - ジフルオロアセタミド、2 - クロロ - N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 - ジフルオロアセタミド、N - [1 - ((2 - クロロピリミジン - 5 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミドおよび N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパナミドからなる群より選択される化合物である、請求項 1 に記載のアミン誘導体またはその塩。

30

【請求項 4】

鱗翅目害虫、半翅目害虫、アザミウマ目害虫、双翅目害虫、鞘翅目害虫、動物寄生性のノミ類やダニ類、犬系状虫からなる群より選択される少なくとも1つの虫種に対して防除活性を有する、請求項 1 から 3 のいずれかに記載のアミン誘導体またはその塩。

40

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載のアミン誘導体またはその塩を少なくとも1種以上含んでなる有害生物防除剤。

【請求項 6】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載のアミン誘導体もしくはその塩または請求項 5 に記載の有害生物防除剤を用いる、ヒト以外の対象において有害生物を防除する方法。

【請求項 7】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載のアミン誘導体もしくはその塩または請求項 5 に記載

50

の有害生物防除剤を、植物の種子、根、塊茎、球根、根茎、土壌、養液栽培における養液、養液栽培における固形培地、または植物を生育させる担体に処理して化合物を植物内に浸透移行させることを含んでなる、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

有害生物が、農園芸上の害虫または動物寄生性害虫である、請求項 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

有害生物が、薬剤抵抗性の有害生物である、請求項 6 から 8 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、新規アミン誘導体およびそれを用いた有害生物防除剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

これまでに多くの有害生物防除剤が見出されてきているが、薬剤感受性の低下の問題、効果の持続性、使用時の安全性などにより、いまなお新規の薬剤が求められている。

【0003】

とりわけ、東アジア、東南アジアの水稻栽培においては、非特許文献 1 において示されるように、イミダクロプリドに代表されるネオニコチノイド類、およびフィプロニルに代表されるフェニルピラゾール系薬剤等を含む主要殺虫剤に対して薬剤抵抗性を発達させたウンカ類による被害が顕在化しており、抵抗性を発達させたウンカ類に対する特効薬が期待されている。

20

【0004】

複素環を有するアミン誘導体については、特許文献 1 に、窒素原子上にシアノ基を有するモノアルキルアミン化合物、およびそのアブラムシに対する殺虫活性が記載されているが、ジアルキルアミン化合物については具体的な開示はなく、またアブラムシ以外の有害生物に対する防除活性についての記載はない。

【0005】

また、特許文献 2 には、2,6-ジクロロ-4-ピリジル基を有し、窒素原子上にカルボキシル基を有するアミン誘導体、およびその殺菌活性と殺虫活性についての記載はあるが、他の複素環については開示されていない。

30

【0006】

また、非特許文献 2 と非特許文献 3 には、6-クロロ-3-ピリジル基を有し、窒素原子上にアセチル基を有するアミン誘導体が代謝物あるいは反応中間体として開示されているが、その有害生物防除活性については記載されていない。非特許文献 4 には、6-クロロ-3-ピリジル基を有し、窒素原子上にN-メチルカルバモイル基、N-ホルミルカルバモイル基を有するアミン誘導体が開示されているが、その有害生物防除活性については記載されていない。

【0007】

特許文献 3 には、式 (1e) で示される化合物と同様の環構造を有する複数の化合物が開示されているが、その用途は除草剤であり、有害生物防除に関する記載はない。

40

【0008】

特許文献 4 には、N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミドの構造式は開示されているが (特許文献 4 の第 1 表化合物番号 3) 、その製造方法は開示されておらず、有害生物防除活性が認められた化合物群のリストに含まれていない (特許文献 4 の第 2 表、第 3 表) 。

【0009】

特許文献 5 には、N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミドの構造式は開示されてい

50

るが（特許文献5の表7の実施例番号12）、その製造方法は何ら開示されておらず、実施例において有害生物防除活性があった化合物の例に挙げられていない。

【0010】

非特許文献5には、後述の式(1e)で示される化合物と類似の環構造を有する複数の化合物が開示されているが、合成中間体として開示されているにすぎない。

【0011】

特許文献6においては、式(1e)で示される化合物と類似の環構造を有する複数の化合物が開示されているが、トリフルオロ酢酸イミノ構造を有する化合物については、開示も示唆もされていない。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2003-26661号公報

【特許文献2】国際公開第2002/050035号公報

【特許文献3】欧州公開公報432600号

【特許文献4】特開平5-78323

【特許文献5】欧州公開公報268915号

【特許文献6】欧州公開公報259738号

【非特許文献】

【0013】

20

【非特許文献1】Pest Management Science (2008),64(11), 1115-1121

【非特許文献2】Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(4), 2419

【非特許文献3】Pest Management Science, 2005, 61(8), 742

【非特許文献4】Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 2010, 98(1), 57

【非特許文献5】Chemische Berichte (1955), 88, 1103-8

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

30

本発明は、新規な有害生物防除剤を提供することにより、有害生物防除分野において、薬剤感受性の低下、効果の持続性、使用時の安全性などの既存薬剤が有する問題を解決することを課題とする。

【0015】

本発明における重要な課題の一つは、近年、水稻分野において、重要害虫となっているトビロウンカ、セジロウンカ、ヒメトビウンカに対して、優れた防除効果を有し、また、薬剤抵抗性ウンカ類に対しても高活性を示し、土壌処理、種子処理、育苗箱処理等使用時に作業者が薬剤に暴露する機会を軽減し安全に使用できる薬剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

40

上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、本発明者らは、化学式(1)で示されるアミン誘導体が、有害生物防除剤として優れた活性を有することを見出した。

【0017】

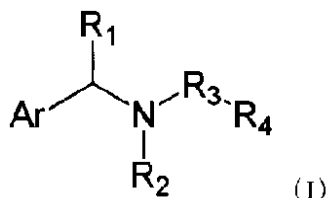
すなわち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

【0018】

(1) 下記化学式(1)で示される化合物およびその塩を少なくとも1種以上含んでなる有害生物防除剤。

【0019】

【化1】



【0020】

[式中、Arは、置換されていてもよいフェニル基、または置換されていてもよい5～6員のヘテロ環を示し、

10

R1は、水素原子、またはC1～6アルキル基を示し

R2は、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキルカルボニル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキルオキシカルボニル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキルスルホニル基、CONR6R7、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6O, O'-アルキルホスホリル基、シアノ基、ホルミル基またはニトロ基を示し、

R3は、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1～8アルキレン基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC2～8アルケニレン基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC2～8アルキニレン基、置換されていてもよいフェニレン基、または置換されていてもよい5～6員のヘテロ環二価基を示し、

20

R4は、水素原子、シアノ基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい3～8員の環状アルキル基、置換されていてもよい3～8員のヘテロ環、ハロゲン原子、OR5、OCOR5、OCOR5、COR5、COOR5、SR5、SOR5、SO₂R5、N-CO-OR8、N-CO-SR8、N-CS-OR8、N-CS-SR8、N-O-CO-R8、O-CO-R8、O-CO-OR8、O-CO-SR8、O-CS-OR8、O-CS-SR8、S-CS-OR8、S-CS-SR8、S-CO-OR8、S-CO-SR8、S-CS-R8、またはNR9R10、O-CO-NR9R10、O-CS-NR9R10、S-CO-NR9R10、S-CS-NR9R10を示す

ここでR5はハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいアリール基、ハロゲン原子により置換されていてもよいアラールキル基を示す。

30

【0021】

R6、R7は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキル基を示す。

【0022】

R8は、置換されていてもよいC1～6アルキル基を示し、置換されていてもよい置換基は、ハロゲン原子、C1～4アルキルオキシカルボニル基、C1～4アルキルカルボニル基、ハロゲン原子またはハロゲン原子により置換されていてもよいC1～4アルキル基に置換されていてもよいベンゾイル基、C1～4アルキルオキシ基、C1～4アルキルチオ基を示す。

【0023】

R9、R10は互いに独立して、水素原子、ホルミル基、ハロゲンにより置換されていてもよいC1～6アルキル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキルカルボニル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキルカルボニルオキシ基、置換されていてもよいフェニル基（置換されていてもよい置換基としては、ハロゲン原子またはハロゲン原子に置換されていてもよいC1-4アルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよいC1-4アルキルオキシ基）、置換されていてもよいベンジル基（置換されていてもよい置換基としては、ハロゲンまたはハロゲンに置換されていてもよいC1-4アルキル基、ハロゲンに置換されていてもよいC1-4アルキルオキシ基）を示すか、R9、R10が環を形成して1つ以上の窒素原子を含む3-10員のヘテロシクロアルキル基を示すか、またはN、R9、R10が環を形成して1つ以上の窒素原子を含む5-6員の芳香族ヘテロ環を示す。

40

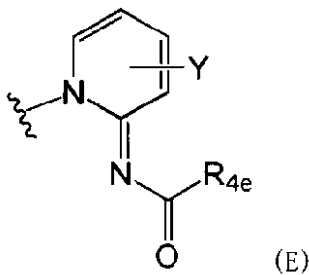
【0024】

50

また、N、R₂、R₃、R₄が一緒になって式(E)で示される基を示してもよい。

【0025】

【化2】



10

【0026】

ここでYは水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルオキシ基、シアノ基、ホルミル基、ニトロ基を示し、R_{4e}はハロゲンにより置換されたC1~6アルキル基またはハロゲンにより置換されていてもよいC1~6アルキルオキシ基を示す。

【0027】

ただし、Arが2,6-ジクロロ-4-ピリジル基を示すとき、R₂はアルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニル基を示さない]

(2) 化学式(1)中のArが6-クロロ-3-ピリジル基または5-クロロ-3-チアゾリル基である、(1)に記載の有害生物防除剤。

20

【0028】

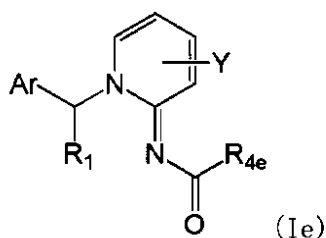
(3) 化学式(1)中のR₂がアルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルスルホニル基またはシアノ基である、(1)または(2)に記載の有害生物防除剤。

【0029】

(4) 化学式(1)で示される化合物が下記化学式(Ie)で示される化合物である、(1)に記載の有害生物防除剤。

【0030】

【化3】



30

【0031】

(5) 化学式(Ie)中のR_{4e}が、ハロゲン原子により置換されたC1~6アルキル基である、(4)に記載の有害生物防除剤。

40

【0032】

(6) 化学式(Ie)中のYが、水素原子またはハロゲン原子である、(4)に記載の有害生物防除剤。

【0033】

(7) 化学式(Ie)中のR_{4e}が、ハロゲン原子により置換されたC1~6アルキル基であり、Yが、水素原子またはハロゲン原子である、(4)に記載の有害生物防除剤。

【0034】

(8) 化学式(Ie)で示される化合物が、N-[1-(6-クロロピリジン-3-イル)メチル]ピリジン-2(1H)-イリデン]-2,2,2-トリフルオロアセタミド

50

、N - [1 - ((6 - クロロ - 5 - フルオロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド、N - [1 - ((6 - フルオロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド、N - [1 - ((6 - プロモピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド、N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) エチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド、N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 - ジフルオロアセタミド、2 - クロロ - N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 - ジフルオロアセタミド N - [1 - ((2 - クロロピリミジン - 5 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミドおよび N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパナミドからなる群より選択される化合物である、(4) に記載の有害生物防除剤。

10

【 0 0 3 5 】

(9) 鱗翅目害虫、半翅目害虫、アザミウマ目害虫、双翅目害虫、鞘翅目害虫、動物寄生性のノミ類やダニ類、犬系状虫からなる群より選択される少なくとも1つの虫種に対して防除活性を有する、(1) から (8) のいずれかに記載の有害生物防除剤。

【 0 0 3 6 】

(1 0) 有害生物が、農園芸上の害虫または動物寄生性害虫である、(1) から (9) のいずれかに記載の有害生物防除剤。

20

【 0 0 3 7 】

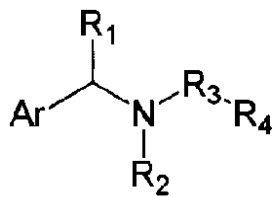
(1 1) 有害生物が、薬剤抵抗性の有害生物である、(1) から (9) のいずれかに記載の有害生物防除剤。

【 0 0 3 8 】

(1 2) 下記化学式 (1) で示されるアミン誘導体またはその塩。

【 0 0 3 9 】

【 化 4 】



30

【 0 0 4 0 】

[式中、Ar は、置換されていてもよいフェニル基、または置換されていてもよい5~6員のヘテロ環を示し、

R1 は、水素原子、またはC1~6アルキル基を示し

R2 は、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルオキシカルボニル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルスルホニル基、CONR6R7、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6O,O'-アルキルホスホリル基、シアノ基、ホルミル基またはニトロ基を示し、

40

R3 は、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~8アルキレン基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC2~8アルケニレン基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC2~8アルキニレン基、置換されていてもよいフェニレン基、または置換されていてもよい5~6員のヘテロ環二価基を示し、

R4 は、水素原子、シアノ基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい3~8員の環状アルキル基、置換されていてもよい3~8員のヘテロ環、ハロゲン原子、OR5、OCOR5、OCOOR5、COR5、COOR5、SR5、SOR5、SO₂R5、N-CO-OR8、N-CO-SR8、N-CS-OR8

50

、N-CS-SR8、N-O-CO-R8、O-CO-R8、O-CO-OR8、O-CO-SR8、O-CS-OR8、O-CS-SR8、S-CS-OR8、S-CS-SR8、S-CO-OR8、S-CO-SR8、S-CS-R8、またはNR9R10、O-CO-NR9R10、O-CS-NR9R10、S-CO-NR9R10、S-CS-NR9R10を示す

ここでR5はハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいアリール基、ハロゲン原子により置換されていてもよいアラールキル基を示す。

【0041】

R6、R7は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキル基を示す。

【0042】

R8は、置換されていてもよいC1~6アルキル基を示し、置換されていてもよい置換基は、ハロゲン原子、C1~4アルキルオキシカルボニル基、C1~4アルキルカルボニル基、ハロゲン原子またはハロゲン原子により置換されていてもよいC1~4アルキル基に置換されていてもよいベンゾイル基、C1~4アルキルオキシ基、C1~4アルキルチオ基を示す。

【0043】

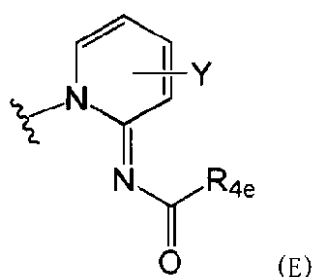
R9、R10は互いに独立して、水素原子、ホルミル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニルオキシ基、置換されていてもよいフェニル基（置換されていてもよい置換基としては、ハロゲン原子またはハロゲン原子に置換されていてもよいC1-4アルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよいC1-4アルキルオキシ基）、置換されていてもよいベンジル基（置換されていてもよい置換基としては、ハロゲンまたはハロゲンに置換されていてもよいC1-4アルキル基、ハロゲンに置換されていてもよいC1-4アルキルオキシ基）を示すか、R9、R10が環を形成して1つ以上の窒素原子を含む3-10員のヘテロシクロアルキル基を示すか、またはN、R9、R10が環を形成して1つ以上の窒素原子を含む5-6員の芳香族ヘテロ環を示す。

【0044】

また、Arが置換されていてもよいピリジル基、置換されていてもよいピリミジル基を示すとき、N、R2、R3、R4が一緒になって式(E)で示される基を示してもよい。

【0045】

【化5】



【0046】

ここでYは水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ハロゲンにより置換されていてもよいC1~6アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルオキシ基、シアノ基、ホルミル基、ニトロ基を示し、R4eはハロゲン原子により置換されたC1~6アルキル基またはハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルオキシ基を示す。

【0047】

ただし、Arが2,6-ジクロロ-4-ピリジル基を示すとき、R2はアルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルオキシカルボニル基を示さず、Arが6-クロロ-3-ピリジル基を示すとき、R1が水素原子かつYが5-メチル基かつR4eがCF3を示さない]

(13) 化学式(1)中のArが6-クロロ-3-ピリジル基または5-クロロ-3-チアゾリル基

10

20

30

40

50

である、(12)に記載のアミン誘導体またはその塩。

【0048】

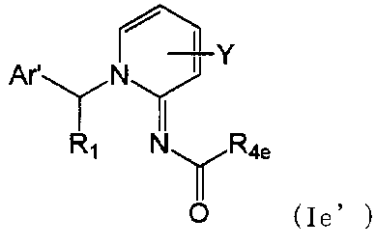
(14)化学式(1)中のR2が、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルスルホニル基またはシアノ基である、(12)または(13)に記載のアミン誘導体またはその塩。

【0049】

(15)化学式(1)で示される化合物が下記化学式(1e')で示される化合物である、(12)に記載のアミン誘導体またはその塩。

【0050】

【化6】



【0051】

ここでAr'は置換されていてもよいピリジル基、置換されていてもよいピリミジル基を示し、Yは水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルオキシ基、シアノ基、ホルミル基、ニトロ基を示し、R4eはハロゲンにより置換されたC1~6アルキル基またはハロゲンにより置換されていてもよいC1~6アルキルオキシ基を示す。

【0052】

ただし、Ar'が6-クロロ-3-ピリジル基を示すとき、R1が水素原子かつYが5-メチル基かつR4eがトリフルオロメチル基を示さない]

(16)化学式(1e')中のR4eが、ハロゲン原子により置換されたC1~6アルキル基である、(15)に記載のアミン誘導体またはその塩。

【0053】

(17)化学式(1e')中のYが、水素原子またはハロゲン原子である、(15)に記載のアミン誘導体またはその塩。

【0054】

(18)化学式(1e')中のR4eが、ハロゲン原子により置換されたC1~6アルキル基であり、Yが、水素原子またはハロゲン原子である、(15)に記載のアミン誘導体またはその塩。

【0055】

(19)上記式(1e')で示される化合物が、N-[1-(6-クロロピリジン-3-イル)メチル]ピリジン-2(1H)-イリデン]-2,2,2-トリフルオロアセタミド、N-[1-(6-クロロ-5-フルオロピリジン-3-イル)メチル]ピリジン-2(1H)-イリデン]-2,2,2-トリフルオロアセタミド、N-[1-(6-フルオロピリジン-3-イル)メチル]ピリジン-2(1H)-イリデン]-2,2,2-トリフルオロアセタミド、N-[1-(6-プロモピリジン-3-イル)メチル]ピリジン-2(1H)-イリデン]-2,2,2-トリフルオロアセタミド、N-[1-(1-(6-クロロピリジン-3-イル)エチル)ピリジン-2(1H)-イリデン]-2,2,2-トリフルオロアセタミド、N-[1-(6-クロロピリジン-3-イル)メチル]ピリジン-2(1H)-イリデン]-2,2-ジフルオロアセタミド、2-クロロ-N-[1-(6-クロロピリジン-3-イル)メチル]ピリジン-2(1H)-イリデン]-2,2-ジフルオロアセタミド、N-[1-(2-クロロピリミジン-5-イル)メチル]ピリジン-2(1H)-イリデン]-2,2,2-トリフルオロアセタミド

10

20

30

40

50

および N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパナミドからなる群より選択される化合物である、(15) に記載のアミン誘導体またはその塩。

【 0 0 5 6 】

(2 0) 鱗翅目害虫、半翅目害虫、アザミウマ目害虫、双翅目害虫、鞘翅目害虫、動物寄生性のノミ類やダニ類、犬系状虫からなる群より選択される少なくとも 1 つの虫種に対して防除活性を有する、(1 2) から (1 9) のいずれかに記載のアミン誘導体またはその塩。

【 0 0 5 7 】

(2 1) (1) から (9) のいずれかに記載の有害生物防除剤、または (1 2) から (2 0) のいずれかに記載のアミン誘導体もしくはその塩を用いる、有害生物を防除する方法。

10

【 0 0 5 8 】

(2 2) (1) から (9) のいずれかに記載の有害生物防除剤、または (1 2) から (2 0) のいずれかに記載のアミン誘導体もしくはその塩を、植物の種子、根、塊茎、球根、根茎、土壌、養液栽培における養液、養液栽培における固形培地、または植物を生育させる担体に処理して化合物を植物内に浸透移行させることを含んでなる、農園芸上の害虫の防除方法。

【 0 0 5 9 】

(2 3) 有害生物が、農園芸上の害虫または動物寄生性害虫である、(2 1) に記載の方法。

20

【 0 0 6 0 】

(2 4) 有害生物が、薬剤抵抗性の有害生物である、請求項 2 1 に記載の方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 6 1 】

本発明のアミン誘導体を用いることにより、コナガ、ハスモンヨトウ、アブラムシ類、ウンカ類、ヨコバイ類、アザミウマ類、その他多くの有害生物の防除を効果的に行うことが可能である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 6 2 】

【 図 1 】 第一の製法で調製した、N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミドの結晶の粉末 X 線結晶解析の結果を示すグラフである。

30

【 図 2 】 第一の製法で調製した、N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミドの結晶の示差走査熱量分析の結果を示すグラフである。

【 図 3 】 第二の製法で調製した、N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミドの結晶の粉末 X 線結晶解析の結果を示すグラフである。

【 図 4 】 第二の製法で調製した、N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミドの結晶の示差走査熱量分析の結果を示すグラフである。

40

【 図 5 】 第三の製法で調製した、N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミドの結晶の示差走査熱量分析の結果を示すグラフである。

【 図 6 】 第四の製法で調製した、N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミドの結晶の粉末 X 線結晶解析の結果を示すグラフである。

【 図 7 】 第四の製法で調製した、N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミドの結晶の示

50

差走査熱量分析の結果を示すグラフである。

【図 8】第五の製法で調製した、N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミドの結晶の示差走査熱量分析の結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 6 3 】

本発明により提供される有害生物防除剤の有効成分である化学式 (1) で示されるアミン誘導体において、Arは、置換されていてもよいフェニル基、または置換されていてもよい5~6員のヘテロ環を示し、好ましくは置換されていてもよい5~6員のヘテロ環である。

【 0 0 6 4 】

置換されていてもよい置換基としては、ハロゲン原子、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~4アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいアルキルオキシ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられ、好ましくは、ハロゲン原子、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~4アルキル基である。

【 0 0 6 5 】

置換されていてもよいフェニル基の具体例としては、フェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-シアノフェニル基、4-シアノフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-ニトロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、3,5-ジブromoフェニル基、2,4-ジブromoフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-ブromoフェニル基、3-ニトロ-5-ブromoフェニル基、3,5-ビストリフルオロメチルフェニル基が挙げられ、好ましくは、4-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基、3,5-ジブromoフェニル基である。

【 0 0 6 6 】

置換されていてもよい5~6員のヘテロ環の具体例としては、ピリジン、チアゾール、テトラヒドロフラン、フランなどが挙げられ、好ましくは、3-ピリジル基、3-チアゾリル基であり、より好ましくは6-クロロ-3-ピリジル基、5-クロロ-3-チアゾリル基、6-クロロ-5-フルオロ-3-ピリジル基、6-ブromo-3-ピリジル基、6-フルオロ-3-ピリジル基、5,6-ジクロロ-3-ピリジル基、6-トリフルオロメチル-3-ピリジル基であり、特に好ましくは6-クロロ-3-ピリジル基、6-フルオロ-3-ピリジル基、6-クロロ-5-フルオロ-3-ピリジル基、6-ブromo-3-ピリジル基である。

【 0 0 6 7 】

化学式 (1) において、R1が示す「C1~6アルキル基」は、鎖状、分岐状、環状またはそれらの組合せの炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。分岐状または環状のアルキル基を含む場合は、炭素数は3以上であることは明らかである。具体的にはメチル基、エチル基、ブropyl基、イソブropyl基、シクロブropyl基が挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基である。

【 0 0 6 8 】

R2は、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルオキシカルボニル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルスルホニル基、CONR6R7、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6O,0'-アルキルホスホリル基、シアノ基、ホルミル基またはニトロ基を示し、好ましくはアルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルスルホニル基、シアノ基である。

【 0 0 6 9 】

R3は、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~8アルキレン基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC2~8アルケニレン基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC2~8アルキニレン基、置換されていてもよいフェニレン基、置換されていてもよい5~6員のヘテロ環二価基を示し、好ましくはハロゲン原子により置換されていてもよいC1

10

20

30

40

50

～8アルキレン基である。

【0070】

R4は、水素原子、シアノ基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい3～8員の環状アルキル基、置換されていてもよい3～8員のヘテロ環、ハロゲン原子、OR5、OCOR5、OCOOR5、COR5、COOR5、SR5、SOR5、SO₂R5、N-CO-OR8、N-CO-SR8、N-CS-OR8、N-CS-SR8、N-O-CO-R8、O-CO-R8、O-CO-OR8、O-CO-SR8、O-CS-OR8、O-CS-SR8、S-CS-OR8、S-CS-SR8、S-CO-OR8、S-CO-SR8、S-CS-R8、またはNR9R10、O-CO-NR9R10、O-CS-NR9R10、S-CO-NR9R10、S-CS-NR9R10を示す。

【0071】

ここでR5はハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいアリール基、ハロゲン原子により置換されていてもよいアラールキル基を示す。

10

【0072】

R6、R7は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキル基を示す。

【0073】

R8は、置換されていてもよいC1～6アルキル基を示し、置換されていてもよい置換基は、ハロゲン原子、C1～4アルキルオキシカルボニル基、C1～4アルキルカルボニル基、ハロゲン原子またはハロゲン原子により置換されていてもよいC1～4アルキル基に置換されていてもよいベンゾイル基、C1～4アルキルオキシ基、C1～4アルキルチオ基を示す。

20

【0074】

R9、R10は互いに独立して、水素原子、ホルミル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキルカルボニル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキルカルボニルオキシ基、置換されていてもよいフェニル基（置換されていてもよい置換基としては、ハロゲン原子またはハロゲン原子に置換されていてもよいC1-4アルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよいC1-4アルキルオキシ基）、置換されていてもよいベンジル基（置換されていてもよい置換基としては、ハロゲンまたはハロゲンに置換されていてもよいC1-4アルキル基、ハロゲンに置換されていてもよいC1-4アルキルオキシ基）を示すか、R9、R10が環を形成して1つ以上の窒素原子を含む3-10員のヘテロシクロアルキル基を示すか、またはN、R9、R10が環を形成して1つ以上の窒素原子を含む5-6員の芳香族ヘテロ環を示す。

30

【0075】

R5、R6、R7、R8、R9、およびR10が示す「ハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキル基」は、鎖状、分岐状、環状またはそれらの組合せの炭素数1～6のアルキル基であり、置換されていてもよいハロゲン原子の数の上限はアルキル基が有する水素原子の数である。分岐状または環状のアルキル基を含む場合は、炭素数は3以上であることは明らかである。

【0076】

R5が示す「ハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキル基」としては、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、2-トリフルオロエチル基が挙げられる。

40

【0077】

R6、R7が示す「ハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキル基」としては、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、2-トリフルオロエチル基が挙げられる。

【0078】

R8が示す「ハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキル基」としては、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、2-トリフルオロエチル基、2-クロロエチル基が挙げられ、好ましくはメチル基、エチ

50

ル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基である。

R9、R10が示す「ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキル基」としては、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、2-トリフルオロエチル基、2-クロロエチル基が挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基である。

【0079】

R2、R9およびR10が示す「アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニル基」、R2が示す「アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルオキシカルボニル基」、「アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルスルホニル基」、「アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6 0,0'-アルキルホスホリル基」、R9およびR10が示す「アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニルオキシ基」におけるアルキル部分は、炭素数が1~6であり、鎖状、分岐状、環状またはそれらの組合せで示されるアルキル基である。置換されていてもよいハロゲン原子の数の上限はアルキル基が有する水素原子の数である。分岐状または環状のアルキル基を含む場合は、炭素数は3以上であることは明らかである。

10

【0080】

R2が示す「アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニル基」とは、具体的にはアセチル基、エチルカルボニル基、n-プロピルカルボニル基、ジフルオロアセチル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロアセチル基、クロロアセチル基、トリクロロアセチル基が挙げられ、好ましくはトリフルオロアセチル基である。

20

【0081】

R2が示す「アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルオキシカルボニル基」とは、具体的にはメチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、n-プロピルオキシカルボニル基、クロロメチルオキシカルボニル基、2-トリフルオロエチルオキシカルボニル基が挙げられる。

【0082】

R2が示す「アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルスルホニル基」とは、具体的にはメチルスルホニル基、エチルスルホニル基、n-プロピルスルホニル基、ジフルオロメチルスルホニル基、トリフルオロメチルスルホニル基、トリクロロメチルスルホニル基、2-トリフルオロメチルスルホニル基が挙げられ、好ましくはトリフルオロメチルスルホニル基である。

30

【0083】

R2が示す「アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6 0,0'-アルキルホスホリル基」とは、具体的には0,0'-ジメチルホスホリル基、0,0'-ジエチルホスホリル基が挙げられる。

【0084】

R5が示す「アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニル基」とは、具体的にはアセチル基、エチルカルボニル基、n-プロピルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基、2-クロロエチルカルボニル基が挙げられる。

40

【0085】

R9、R10が示す「アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニル基」とは、具体的にはメチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、n-プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、2-クロロエチルオキシカルボニル基が挙げられる。

【0086】

R9、R10が示す「アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニルオキシ基」とは、具体的にはメチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、n-プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、2-クロロ

50

エチルカルボニルオキシ基が挙げられる。

【0087】

R3が示す「ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~8アルキレン基」は、直鎖状、分岐状、環状またはそれらの組み合わせで示される炭素数1~8のアルキレン基であり、置換されていてもよいハロゲン原子の数の上限はアルキル基が有する水素原子の数である。分岐状または環状のアルキル基を含む場合は、炭素数は3以上であることは明らかである。具体的な例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、フルオロメチレン基、1-クロロエチレン基、2-メチルエチレン基、シクロプロピレン基、2-シクロプロピルエチレン基、1,3-シクロペンチレン基などが挙げられ、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基であり、より好ましくはエチレン基である。

10

【0088】

R3が示す「ハロゲン原子により置換されていてもよいC2~8アルケニレン基」は、直鎖状、分岐状、環状またはそれらの組み合わせで示される炭素数2~8のアルケニレン基であり、置換されていてもよいハロゲン原子の数の上限はアルキル基が有する水素原子の数である。分岐状または環状のアルキル基を含む場合は、炭素数は3以上であることは明らかである。具体的な例としては、ビニレン基、1-プロペニレン基、2-フルオロ-1-プロペニレン基、2-メチル-1-プロペニレン基、2-シクロヘキセン-1,4-イレン基が挙げられる。

【0089】

R3が示す「ハロゲン原子により置換されていてもよいC2~8アルキニレン基」は、直鎖状、分岐状、環状またはそれらの組み合わせで示される炭素数2~8のアルキニレン基であり、置換されていてもよいハロゲン原子の数の上限はアルキル基が有する水素原子の数である。分岐状または環状のアルキル基を含む場合は、炭素数は3以上であることは明らかである。具体的な例としては、プロピニレン基、ブチニレン基、が挙げられ、好ましくは1-プロピニレンである。

20

【0090】

R3が示す「置換されていてもよいフェニレン」とは、ベンゼンの2つの水素原子を除いた2価の基であり、置換基としては、ハロゲン原子、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~4アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいアルキルオキシ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。具体的な例としては、フェニレン基、4-フルオロフェニレン基、2-メチルフェニレン基が挙げられる。

30

【0091】

R3が示す「置換されていてもよい5~6員のヘテロ環二価基」とは、5~6員のヘテロ環の2つの水素原子を除いた2価の基であり、置換基としては、ハロゲン原子、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~4アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいアルキルオキシ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。具体的な例としては、2-ピリジニレン基が挙げられる。

【0092】

式(1e')で示される化合物のAr'が示す「置換されていてもよいピリジル基」「置換されていてもよいピリミジル基」に置換されていてもよい置換基としては、ハロゲン原子、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~4アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいアルキルオキシ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられ、好ましくは、ハロゲン原子である。

40

【0093】

式(1e)で示される化合物のArおよび式(1e')で示される化合物のAr'の好ましい態様としては、3-ピリジル基、6-クロロ-3-ピリジル基、5-クロロ-3-チアゾリル基、6-クロロ-5-フルオロ-3-ピリジル基、6-プロモ-3-ピリジル基、6-フルオロ-3-ピリジル基、5,6-ジクロロ-3-ピリジル基、6-トリフルオロメチル-3-ピリジル基、2-クロロ-5-ピリミジル基であり、より好ましくは6-クロロ-3-ピリジル基、6-フルオロ-3-ピリジル基、6-クロロ-5-フルオロ-3-ピリジル基、6-プロモ-3-ピリジル基、2-クロロ-5-ピリミジル基である。

【0094】

50

式(1e)および式(1e')で示される化合物のYは、同一または異なってもよい1~3の置換基を示す。

【0095】

式(1e)および式(1e')で示される化合物のYが示す「ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキル基」とは、鎖状、分岐状、環状またはそれらの組合せの炭素数1~6のアルキル基であり、置換されていてもよいハロゲン原子の数の上限はアルキル基が有する水素原子の数である。分岐状または環状のアルキル基を含む場合は、炭素数は3以上であることは明らかである。

【0096】

具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-クロロエチル基が挙げられ、好ましくはメチル基である。

10

【0097】

Yが示す「ハロゲンにより置換されていてもよいC1~6アルキルオキシ基」とは、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基が挙げられる。

【0098】

Yの好ましい態様としては、水素原子、またはハロゲンであり、より好ましくは水素原子である。

【0099】

式(1e)および式(1e')で示される化合物のR4eが示す「ハロゲン原子により置換されたC1~6アルキル基」とは、鎖状、分岐状、環状またはそれらの組合せの炭素数1~6のアルキル基であり、置換されたハロゲン原子の数の上限はアルキル基が有する水素原子の数である。分岐状または環状のアルキル基を含む場合は、炭素数は3以上であることは明らかである。

20

【0100】

具体的にはトリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ジフルオロクロロメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジプロモメチル基、クロロメチル基、ジフルオロエチル基、ジクロロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ジフルオロシクロプロピル基等が挙げられ、好ましくはトリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ジクロロメチル基、ジフルオロメチル基、ジフルオロクロロメチル基、クロロメチル基、ペンタフルオロエチル基であり、より好ましくはトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、ジフルオロクロロメチル基、クロロメチル基、ペンタフルオロエチル基である。

30

【0101】

R4eが示す「ハロゲンにより置換されていてもよいC1~6アルキルオキシ基」とは、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、等が挙げられる。

【0102】

R4eの好ましい態様としては、ハロゲンにより置換されていてもよいC1~6アルキル基であり、より好ましくはトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、ジフルオロクロロメチル基、クロロメチル基、ペンタフルオロエチル基である。

40

【0103】

本発明により提供される有害生物防除剤の有効成分である化学式(1)で示されるアミン誘導体の塩としては、農畜薬上許容可能な酸付加塩であり、例えば、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩または酢酸塩などが挙げられる。

【0104】

式(1)が示す化合物の好ましい態様においては、

Arは、4-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基、3,5-ジプロモフェニル基、2,4-ジプロモフェニル基、6-クロロ-3-ピリジル基、5-クロロ-3-チアゾリル基、6-クロロ-5-フルオ

50

ロ-3-ピリジル基、6-プロモ-3-ピリジル基、6-フルオロ-3-ピリジル基、5,6-ジクロロ-3-ピリジル基、または6-トリフルオロメチル-3-ピリジル基を示し、

R1は、水素原子、またはメチル基を示し、

R2は、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルスルホニル基、またはシアノ基を示し、

R3は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、または1-プロピニレン基を示し、

R4は、水素原子、シアノ基、SR5 (R5は、ハロゲンにより置換されていてもよいC1~6アルキル基を示す)、S-CS-OR8、S-CS-SR8 (R8は、ハロゲンにより置換されていてもよいC1~6アルキル基を示す)を示す。

10

【0105】

好ましい化合物の例は、下記(i)から(iii)の化合物である。

【0106】

(i) Arは、4-シアノフェニル基、4-ニトロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、3,5-ジプロモフェニル基、2,4-ジプロモフェニル基、4-プロモフェニル基、3-ニトロ-5-プロモフェニル基、6-クロロ-3-ピリジル基、5-クロロ-3-チアゾリル基、6-クロロ-5-フルオロ-3-ピリジル基、6-トリフルオロメチル-3-ピリジル基を示し、

R1は、水素原子を示し、

R2は、トリフルオロメチルスルホニル基を示し、

R3は、メチレン基、エチレン基、1-プロピニレン基を示し、

20

R4は、水素原子またはシアノ基を示す化合物、

(ii) Arは、6-クロロ-3-ピリジル基、5-クロロ-3-チアゾリル基、または6-トリフルオロメチル-3-ピリジル基を示し、

R1は、水素原子またはメチル基を示し、

R2は、シアノ基、またはトリフルオロメチルカルボニル基を示し、

R3は、エチレン基を示し、

R4は、水素原子、SR5 (R5は、ハロゲンにより置換されていてもよいC1~6アルキル基を示す)、S-CS-OR8、S-CS-SR8 (R8は、ハロゲンにより置換されていてもよいC1~6アルキル基を示す)を示す化合物、

30

(iii) 式(1e)で示される化合物

特に好ましい化合物の例は下記(i)から(iii)の化合物である。

【0107】

(i) Arは、4-シアノフェニル基、4-ニトロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、3,5-ジプロモフェニル基、2,4-ジプロモフェニル基、4-プロモフェニル基、3-ニトロ-5-プロモフェニル基、6-クロロ-3-ピリジル基、5-クロロ-3-チアゾリル基、6-クロロ-5-フルオロ-3-ピリジル基、6-トリフルオロメチル-3-ピリジル基を示し、

R1は、水素原子を示し、

R2は、トリフルオロメチルスルホニル基を示し、

R3は、メチレン基、エチレン基、1-プロピニレン基を示し、

40

R4は、水素原子を示す化合物、

(ii) Arは、6-クロロ-3-ピリジル基、5-クロロ-3-チアゾリル基、または6-トリフルオロメチル-3-ピリジル基を示し、

R1は、水素原子またはメチル基を示し、

R2は、シアノ基、またはトリフルオロメチルカルボニル基を示し、

R3は、エチレン基を示し、

R4は、SR5 (R5は、ハロゲンにより置換されていてもよいC1~6アルキル基を示す)、S-CS-OR8、S-CS-SR8 (R8は、ハロゲンにより置換されていてもよいC1~6アルキル基を示す)を示す化合物、

(iii) 式(1e)で示される化合物

式(1e)で示される化合物の好ましい態様は、

50

Arは、3-ピリジル基、6-クロロ-3-ピリジル基、5-クロロ-3-チアゾリル基、6-クロロ-5-フルオロ-3-ピリジル基、6-プロモ-3-ピリジル基、6-フルオロ-3-ピリジル基、5,6-ジクロロ-3-ピリジル基、6-トリフルオロメチル-3-ピリジル基、2-クロロ-5-ピリミジル基を示し、

R1は、水素原子またはメチル基、エチル基を示し、

Yは、水素原子、ハロゲン原子、メチル基を示し、

R4eは、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ジクロロメチル基、ジフルオロメチル基、ジフルオロクロロメチル基、クロロメチル基、ペンタフルオロエチル基を示す化合物であり、

より好ましくは

Arは、6-クロロ-3-ピリジル基、6-フルオロ-3-ピリジル基、6-クロロ-5-フルオロ-3-ピリジル基、6-プロモ-3-ピリジル基、2-クロロ-5-ピリミジル基を示し、

R1は、水素原子、またはメチル基を示し、

Yは、水素原子を示し

R4eは、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、ジフルオロクロロメチル基、クロロメチル基、ペンタフルオロエチル基を示す化合物である。

【0108】

本発明の有害生物防除剤の有効成分たる化学式(1)で表される化合物は、好ましくは、500ppmの茎葉処理、0.1mg/苗の土壌灌注処理、2 μ g/頭の局所施用処理、50ppmの薬液への浸漬処理、200ppmのドライフィルム処理により防除活性(例えば、死虫率または苦悶虫率が30%以上、50%以上、80%以上、100%)を有するものである(本発明の試験例を参照のこと)。また、試験例15に示す20 μ g/苗の浸根処理または試験例21に示す約3ppmでの培養条件下での運動性評価により防除活性(殺虫効果)を有するものである。

【0109】

茎葉処理においては、より好ましくは、500ppm未満(例えば、400ppm、300ppm、200ppm、100ppm、50ppm、30ppm、10ppm、5ppm、3ppm、1.5ppm、1.25ppm、1ppm、0.5ppm)の濃度で防除活性を有するものである。

【0110】

土壌灌注処理においては、より好ましくは、0.1mg/苗未満(例えば、0.05mg/苗、0.01mg/苗、0.005mg/苗、0.002mg/苗)の濃度で防除活性を有するものである。

【0111】

局所施用処理においては、より好ましくは、2 μ g/頭未満(例えば、1 μ g/頭、0.5 μ g/頭、0.2 μ g/頭)の濃度で防除活性を有するものである。

【0112】

ドライフィルム処理においては、より好ましくは、200ppm未満(例えば、100ppm、50ppm、30ppm、10ppm)の濃度で防除活性を有するものである。

【0113】

浸根処理においては、より好ましくは、20 μ g/苗未満(例えば、10 μ g/苗、5 μ g/苗、2 μ g/苗、1 μ g/苗、0.5 μ g/苗、0.1 μ g/苗、0.05 μ g/苗、0.03 μ g/苗、0.01 μ g/苗)の濃度で防除活性を有するものである。

【0114】

本発明化合物の具体的な例を表1から5に挙げる。

【0115】

10

20

30

40

【表 1】

化合物番号	Ar	R1	R2	R3	R4
1	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
2	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCH ₂ CH ₃
3	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCH ₂ CH ₂ CH ₃
4	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H
5	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂ CH ₂	SCH ₃
6	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCSSCH ₃
7	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCSSCH ₂ CH ₃
8	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCSSCH ₂ CH ₂ CH ₃
9	(II)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCSSCH ₂ CH ₃
10	(II)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCSSCH ₂ CH ₂ CH ₃
11	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	OCH ₃
12	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	H
13	(I)	H	CN	CH ₂	H
14	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	H
15	(I)	H	CN	CH(CH ₃)CH ₂	H
16	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	N(CH ₃) ₂
17	(I)	H	CN	CH ₂	(I)
18	(I)	Me	CN	CH ₂ CH ₂	H
19	(II)	H	CN	CH ₂ CH ₂	H
20	(I)	H	COMe	CH ₂ CH ₂	H
21	(I)	H	COCF ₃	CH ₂ CH ₂	H
22	(I)	H	COOMe	CH ₂ CH ₂	H
23	(II)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
24	(I)	H	COMe	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
25	(I)	H	COOPh	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
26	(I)	H	SOOPh	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
27	(I)	H	COOMe	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
28	(I)	H	SOOMe	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
29	(I)	H	CHO	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
30	(I)	H	GOPh	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
31	(I)	H	COCF ₃	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
32	(II)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCH ₂ CH ₃
33	(I)	H	PO(OC ₂ H ₅) ₂	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
34	(I)	H	COCCl ₃	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
35	phenyl	H	CN	CH ₂ CH ₂	H
36	3-pyridyl	H	CN	CH ₂ CH ₂	H
37	4-chlorophenyl	H	CN	CH ₂ CH ₂	H
38	phenyl	H	CN	CH ₂	phenyl
39	phenyl	H	COMe	CH ₂ CH ₂	H
40	phenyl	H	COOMe	CH ₂ CH ₂	H
41	3-thienyl	H	CN	CH ₂ CH ₂	H
42	(I)	H	CN	CH ₂ C≡C	H
43	(I)	H	CN	CH ₂ CH=CH	H
44	(I)	H	CN	CH ₂	phenyl
45	3-cyanophenyl	H	CN	CH ₂ CH ₂	H
46	6-trifluoromethyl-3-pyridyl	H	CN	CH ₂ CH ₂	H
47	6-trifluoromethyl-3-pyridyl	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
48	6-trifluoromethyl-3-pyridyl	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCH ₂ CH ₃
49	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	S-CH ₂ -(2-furanyl)
50	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	S-CH ₂ -phenyl
51	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SOO-phenyl
52	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	S-phenyl
53	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	O-phenyl
54	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	NHCOCH ₃
55	4-chlorophenyl	H	CN	CH ₂	4-chlorophenyl
56	(I)	H	CN	CH ₂	COOMe
57	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	phenyl
58	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	COO-phenyl
59	(I)	H	CN	CH ₂	CN
60	(I)	H	CN	CH(Me)	CN

10

20

30

40

【 0 1 1 6 】

【表 2】

化合物番号	Ar	R1	R2	R3	R4
61	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	OCOMe
62	(I)	H	CN	CH ₂	SCH ₃
63	(II)	H	CN	CH ₂ CH ₂	OCOMe
64	(II)	H	CN	CH ₂	SCH ₃
65	(II)	H	CN	CH ₂ CH ₂	COOMe
66	(II)	H	CN	CH ₂	cyclopropyl
67	(II)	H	CN	CH(Me)CH	SCH ₃
68	(I)	H	CN	2-thiiranylene	H
69	(I)	H	CN	2-oxiranylen	H
70	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	COOMe
71	(I)	H	CN	CH ₂	cyclopropyl
72	5,6-dichloro-3-pyridyl	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
73	(I)	Me	CN	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
74	(II)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
75	(II)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCH ₂ CH ₃
76	(I)	H	CN	3-tetrahydrothiophenylene	H
77	(I)	H	CN	CH(Me)CH	SCH ₃
78	6-fluoro-3-pyridyl	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
79	6-chloro-5-fluoro-3-pyridyl	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCH ₃
80	6-chloro-5-fluoro-3-pyridyl	H	CN	CH ₂ CH ₂	H
81	(I)	H	COCF ₃	CH ₂ CHF	H
82	(I)	H	CN	CH ₂ CHF	H
83	(I)	H	CN	CH ₂	(II)
84	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	OTs
85	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCSN(Et)CH ₂ Ph
86	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCSOEt
87	(II)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCSOEt
88	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCSN(Me)CH ₂ Ph
89	(I)	Me	COCF ₃	CH ₂ CHF	H
90	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCSOiPr
91	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCSO _n Pentyl
92	(I)	Me	CN	CH ₂ CHF	H
93	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCSO _n Pr
94	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCSO _n Bu
95	(II)	H	CN	CH ₂ CF ₂	H
96	(I)	Me	COCF ₃	CH ₂ CF ₂	H
97	(I)	H	COCF ₃	CH ₂ CF ₂	H
98	(I)	H	COCF ₂ Cl	CH ₂ CF ₂	H
99	(I)	H	COCCl ₃	CH ₂ CF ₂	H
100	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂ CH ₂	OTs
101	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂ CH ₂	SCSOEt
102	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂ CH ₂	SCSO _n Pr
103	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂ CH ₂	SCSN(Et)CH ₂ Ph
104	(I)	H	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CF ₂	H
105	(I)	Me	COCF ₃	CH ₂ CH ₂	H
106	(I)	Me	COCF ₃	CH ₂ CH ₂ CF ₂	H
107	(I)	Me	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
108	(I)	Me	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CF ₂	H
109	(I)	Et	COCF ₃	CH ₂ CF ₂	H
110	(I)	Et	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CF ₂	H
111	(I)	Et	COCF ₃	CH ₂ CH ₂	H
112	(I)	Et	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
113	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	S-CH ₂ -(2-imidazolyl)
114	6-trifluoromethyl-3-pyridyl	Me	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
115	8-trifluoromethyl-3-pyridyl	Me	COCF ₃	CH ₂ CH ₂	H
116	(II)	Me	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
117	(II)	Me	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CF ₂	H
118	(II)	Et	COCF ₃	CH ₂ CF ₂	H
119	(II)	H	CN	CH ₂ CH=CH	H
120	(II)	H	CN	CH ₂ C≡C	H

10

20

30

40

【 0 1 1 7 】

【表 3】

化合物番号	Ar	R1	R2	R3	R4
121	(II)	H	CN	CH2	H
122	(II)	H	CN	CH2CH2CH2	H
123	(II)	Et	SO2CF3	CH2CF2	H
124	2-pyridyl	Me	SO2CF3	CH2CH2	H
125	(II)	Et	SO2CF3	CH2CF2	H
126	(II)	Et	COCF3	CH2CH2	H
127	(II)	Et	SO2CF3	CH2CH2	H
128	(I)	H	SO2CF3	CH2C≡C	H
129	(I)	H	SO2CF3	CH2	CN
130	4-trifluoromethyl-3-pyridyl	H	COCF3	CH2CH2	H
131	6-trifluoromethyl-3-pyridyl	H	SO2CF3	CH2CH2	H
132	4-pyridyl	Me	COCF3	CH2CH2	H
133	3-pyridyl	Me	COCF3	CH2CH2	H
134	2-pyridyl	Me	COCF3	CH2CH2	H
135	(I)	H	SO2CF3	CH2	H
136	(II)	H	CN	CH2CH2	OTs
137	(II)	H	CN	CH2CH2	SCSOEt
138	(II)	H	CN	CH2CH2	SCSN(CH2Ph)Et
139	(I)	H	CN	CH2CH2	S(=O)Ph
140	(I)	H	SO2CF3	CH2CH2CH2	H
141	(I)	H	SO2CF3	CH2CH2CH2CH2	H
142	(I)	H	SO2CF3	CH2CH2	SOOPh
143	(I)	H	SO2CF3	CH2CH2	OPh
144	(I)	H	SO2CF3	CH2CH2	H
145	(I)	H	SO2CF3	CH2CH2CH2	H
146	(I)	H	SO2CF3	CH2CH=CH	H
147	(I)	H	SO2CF3	CH2	Ph
148	4-fluoro-3-pyridyl	H	CN	CH2CH2	H
149	4-bromo-3-pyridyl	H	CN	CH2CH2	H
150	(I)	H	SO2CF3	CH2CH2	NMe2
151	(I)	Me	SO2CF3	CH2CH2	NMe2
152	(I)	H	SO2CF3	CH2CH2C≡C	H
153	3-chloro-4-pyridyl	H	CN	CH2CH2	H
154	3-chloro-2-pyridyl	H	CN	CH2CH2	H
155	(I)	H	SO2CF3	CH2CH2	OCH3
156	(II)	H	SO2CF3	CH2CH2	OCH3
157	6-chloro-3-pyridazyl	H	COCF3	CH2CH2	H
158	3,5-dichlorophenyl	H	CN	CH2CH2	H
159	(I)	H	SO2CF3	CH2CH2	CN
160	(I)	H	SO2CF3	CH2	COOMe
161	(I)	H	SO2CF3	GN2	COOH
162	4-fluorophenyl	H	SO2CF3	CH2CH2	OCH3
163	(II)	H	SO2CF3	CH2	CN
164	4-methylphenyl	H	SO2CF3	CH2CH2	OCH3
165	6-trifluoromethyl-3-pyridyl	H	SO2CF3	CH2	CN
166	2-pyridyl	H	SO2CF3	CH2CH2	OCH3
167	6-chloro-5-fluoro-3-pyridyl	H	SO2CF3	CH2	CN
168	3-pyridyl	H	SO2CF3	CH2CH2	OCH3
169	4-pyridyl	H	SO2CF3	CH2CH2	OCH3
170	(I)	Me	SO2CF3	CH2	CN
171	(I)	Me	SO2CF3	CH2C≡C	H
172	(II)	H	SO2CF3	CH2C≡C	H
173	6-fluoro-3-pyridyl	H	SO2CF3	CH2CH2	OCH3
174	6-bromo-3-pyridyl	H	SO2CF3	CH2CH2	OCH3
175	3,5-dichlorophenyl	Me	COCF3	CH2CH2	H
176	3,5-dichlorophenyl	H	COCF3	CH2CH2	H
177	phenyl	H	SO2CF3	CH2CH2	H
178	(I)	H	SO2CH2CF3	CH2CH2	H
179	(I)	H	SO2CH2CF3	CH2C≡C	H
180	3-chlorophenyl	H	SO2CF3	CH2CH2	H

10

20

30

40

【 0 1 1 8 】

【表 4】

化合物番号	Ar	R1	R2	R3	R4
181	4-chlorophenyl	H	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
182	3-cyanophenyl	H	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
183	4-nitrophenyl	H	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
184	3,5-dichlorophenyl	H	SO ₂ CF ₃	CH ₂ C≡C	H
185	4-methylphenyl	H	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
186	4-cyanophenyl	H	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
187	4-methoxyphenyl	H	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
188	4-fluorophenyl	H	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
189	3,5-dibromophenyl	H	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
190	4-bromophenyl	H	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
191	3,5-dimethylphenyl	H	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
192	3-nitro-phenyl	H	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
193	2,4-dibromophenyl	H	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
194	3-nitro-5-bromophenyl	H	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
195	3,5-bistrifluoromethylphenyl	H	SO ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂	H
196	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCSSCH ₂ COOCH ₃
197	(II)	Me	CN	CH ₂ CH ₂	SCSSCH ₂ CH ₂ CH ₃
198	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCSSCH ₂ OMe
199	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCSSCH ₂ SMe
200	(I)	H	CN	CH ₂ CH ₂	SCSSCH ₂ CO-(4-methylphenyl)
201	3-tetrahydrofuranyl	H	CN	CH ₂ CH ₂	H
202	3-tetrahydrofuranyl	H	CN	CH ₂ CH ₂	SMe
203	(I)	H	COPh	CH ₂ CH ₂	H
204	(I)	H	COCH ₂ CH ₃	CF ₂	H
205	(I)	H	CONH ₂	CH ₂ CH ₂	H
206	(I)	H	CONHMe	CH ₂ CH ₂	H
207	(I)	H	CONMe ₂	CH ₂ CH ₂	H
208	(I)	H	NO ₂	CH ₂ CH ₂	H
209	(I)	H	COCCF ₂	CH ₂ CH ₂	H
210	(I)	H	CN	phenylene	H
211	(I)	Me	SO ₂ CF ₃	CH ₂	H
245	(I)	H	COMe	CH ₂	CN
246	(I)	H	OOCF ₃	CH ₂	CN

(I): 6-chloro-3-pyridyl

(II): 5-chloro-3-thiazolyl

【 0 1 1 9 】

10

20

30

【表 5】

化合物番号	Ar	R1	R4e	Y
212	(I)	H	CF3	H
213	(II)	H	CF3	H
214	(I)	H	OCH3	H
215	(I)	H	CF3	5-Cl
216	(I)	H	CF3	5-F
217	(I)	H	CF3	4-Cl
218	(II)	H	CF3	5-Cl
219	(II)	H	CF3	5-F
220	(II)	H	CF3	4-Cl
221	(I)	H	CF3	3-Me
222	(I)	H	CF3	4-Me
223	(I)	H	CF3	5-Me
224	phenyl	H	CF3	H
225	4-chlorophenyl	H	CF3	H
226	3-pyridyl	H	CF3	H
227	6-chloro-5-fluoro-3-pyridyl	H	CF3	H
228	6-trifluoromethyl-3-pyridyl	H	CF3	H
229	6-fluoro-3-pyridyl	H	CF3	H
230	5,6-dichloro-3-pyridyl	H	CF3	H
231	6-bromo-3-pyridyl	H	CF3	H
232	(I)	H	CF3	4-F
233	(I)	H	CF3	3-F
234	(I)	H	CHCl2	H
235	(I)	H	CCl3	H
236	(I)	H	CH2Cl	H
237	(I)	Me	CF3	H
238	(I)	H	CHF2	H
239	(I)	H	CF2Cl	H
240	(I)	H	CHClBr	H
241	(I)	H	CHBr2	H
242	(I)	H	CF2CF3	H
243	2-chloro-5-pyrimidinyl	H	CF3	H
244	(I)	H	CH2Br	H

10

20

30

【 0 1 2 0 】

最も好ましい化合物は、以下に示す表 5 に記載の

化合物番号 212 : N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド、

化合物番号 227 : N - [1 - ((6 - クロロ - 5 - フルオロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド、

化合物番号 229 : N - [1 - ((6 - フルオロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド、

化合物番号 231 : N - [1 - ((6 - ブロモピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド、

化合物番号 237 : N - [1 - (1 - (6 - クロロピリジン - 3 - イル) エチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド、

化合物番号 238 : N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 - ジフルオロアセタミド、

化合物番号 239 : 2 - クロロ - N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 - ジフルオロアセタミド

化合物番号 242 : N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパナミド

化合物番号 243 : N - [1 - ((2 - クロロピリミジン - 5 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド

40

50

である。

【0121】

なお、表5に記載の化合物番号212：N-〔1-（（6-クロロピリジン-3-イル）メチル）ピリジン-2（1H）-イリデン〕-2,2,2-トリフルオロアセタミドの物性は、下記の通りである。この物性を示すものは、いずれの先行文献にも記載されていない。

（a）粉末X線回折において、少なくとも下記回折角（ 2θ ）に回折角ピークを有する。
回折角： $8.6\pm 0.2^\circ$ 、 $14.2\pm 0.2^\circ$ 、 $17.5\pm 0.2^\circ$ 、 $18.3\pm 0.2^\circ$ 、 $19.7\pm 0.2^\circ$ 、 $22.3\pm 0.2^\circ$ 、 $30.9\pm 0.2^\circ$ 、 $35.3\pm 0.2^\circ$

（b）示差走査熱量分析（DSC）において、融点が155～158 を示す。

10

【0122】

化学式（1）で表される本発明化合物の少なくとも1種を含有する有害生物防除剤が防除効果を示す虫種の例は、以下の通りである。

【0123】

農園芸上の害虫としては、鱗翅目害虫（例えば、ハスモンヨトウ、ヨトウガ、アワヨトウ、アオムシ、コナガ、シロイチモジヨトウ、ニカメイガ、コブノメイガ、フタオビコヤガ、ハマキガ、シンクイガ、ハモグリガ、ドクガ、アグロティス属害虫（*Agrotis* spp）、ヘリコベルパ属害虫（*Helicoverpa* spp）、ヘリオティス属害虫（*Heliothis* spp）など）、半翅目害虫（例えば、モモアカアブラムシ、ワタアブラムシ、*Aphisfabae*、トウモロコシアブラムシ、エンドウヒゲナガアブラムシ、ジャガイモヒゲナガアブラムシ、マメアブラムシ、チューリップヒゲナガアブラムシ、*Macrosiphum avenae*、*Methopolophium dirhodum*、ムギクビレアブラムシ、ムギミドリアブラムシ、ダイコンアブラムシ、ニセダイコンアブラムシ、ユキヤナギアブラムシ、*Rosy apple aphid*、リンゴワタムシ、コミカンアブラムシ、ミカンクロアブラムシなどのアブラムシ類（*Aphididae*、*Adelgidae*、*Phylloxera*）、ツマグロヨコバイ、チャノミドリヒメヨコバイなどのヨコバイ類、ヒメトビウンカ、トビイロウンカ、セジロウンカなどのウンカ類、シラホシカメムシ、ミナミアオカメムシ、チャパネアオカメムシ、アカヒゲホソミドリカスミカメなどのカメムシ類、シルバーリーフコナジラミ、タバココナジラミ、オンシツコナジラミなどのコナジラミ類（*Aleyrodidae*）、クワコナカイガラムシ、ミカンコナカイガラムシ、クワシロカイガラムシ、アカマルカイガラムシなどのカイガラムシ類（*Diaspididae*、*Margarodidae*、*Ortheziidae*、*Acleridae*、*Dactylopiidae*、*Kerridae*、*Pseudococcidae*、*Coccidae*、*Eriococcidae*、*Asterolecaniidae*、*Beesonidae*、*Lecanodiaspididae*、*Cerococcidae*など）、鞘翅目害虫（例えば、イネミズゾウムシ、アズキゾウムシ、チャイロコメノゴミムシダマシ、ウェスタンコーンルートワーム、サザンコーンルートワーム、ドウガネブイブイ、ヒメコガネ、キスジノミハムシ、ウリハムシ、コロラドポテトハムシ、イネドロオイムシ、シンクイムシ類、カミキリムシ類など）、ダニ目（例えば、ナミハダニ、カンザワハダニ、ミカンハダニなど）、膜翅目害虫（例えばハバチ類）、直翅目害虫（例えば、バッタ類）、双翅目害虫（例えば、イエバエ、ハモグリバエ類）、アザミウマ目害虫（例えば、ミナミキイロアザミウマ、ミカンキイロアザミウマなど）、植物寄生性線虫（例えば、ネコブセンチュウ、ネグサレセンチュウ、イネシンガレセンチュウ、マツノザイセンチュウなど）などが挙げられる。

20

30

40

【0124】

動物寄生性害虫としては、マダニ類（例えば、ローン・スターマダニ、メキシコ湾岸マダニ、オウシマダニ、ロッキー山脈森林マダニ、西海岸マダニ、アメリカンドッグティック、ツリガネチマダニ、キチマダニ、フタトゲチマダニ、オオトゲチマダニ、タネガタマダニ、ヤマトマダニ、西部クロアシダニ、シュルツェマダニ、ヒツジダニ、クロアシダニ、カズキダニ、クリイロコイタマダニ）、ツメダニ類（例えば、ネコツメダニ、イヌツメダニ）、ニキビダニ類（例えば、イヌニキビダニ、ネコニキビダニ）、キュウセンダニ類（例えば、ウシキュウセンヒゼンダニ）、ヒゼンダニ類（例えば、ウシシヨクヒヒゼンダニ、イヌミミヒゼンダニ）、サオオシダニ類（例えば、トリサシダニ）、ワクモ類、ウモ

50

ウダニ類（例えば、ニワトリウモウダニ、ヒシガタウモウダニ）、ツツガムシ類（例えば、ミヤガワタマツツガムシ、アカツツガムシ）、ノミ類（例えば、ネコノミ、ヒトノミ、ケオプスネズミノミ、ネズミノミ）、ハジラミ類（例えば、イヌハジラミ、ニワトリハジラミ）、シラミ類（例えば、ブタジラミ、イヌジラミ、コロモジラミ、ヒトジラミ、ケジラミ、トコジラミ）、イエバエ類、ウシバエ類、サシバエ類、ウマバエ類、チョウバエ類（例えば、サシチョウバエ）、ツェツェバエ、アブ類、ヤブカ類（例えば、ヒトスジシマカ、ネッタイシマカ）、イエカ類（例えば、アカイエカ）、ハマダラカ類、ヌカカ類、ブユ類、サシガメ類、イエヒメアリ、線虫類（例えば、糞線虫類、鉤虫類、円虫類（例えば、捻転胃虫、ネズミ円虫）、毛様線虫類、変円虫類（例えば、豚肺虫、広東住血線虫、猫肺虫）、蟯虫類、盲腸虫類（例えば、鶏回虫）、回虫類（例えば、アニサキス線虫、豚回虫、馬回虫、犬回虫、猫回虫）、旋尾線虫類（例えば、スブルラ類、有棘顎口虫、猫胃虫、類円豚胃虫、大口馬胃虫、鶏胃虫、メジナ虫）、糸状虫類（例えば、犬糸状虫、リンパ系糸状虫、回旋糸状虫、ロア糸状虫）、腎虫類、旋毛虫類（例えば、犬鞭虫、旋毛虫）、吸虫類（例えば、日本住血吸虫、肝蛭）、鉤頭虫類、条虫類（例えば、疑葉類（例えば、マンソン裂頭条虫）、円葉類（例えば、瓜実条虫））、原虫類などが挙げられる。

10

【0125】

衛生害虫、不快害虫、貯穀害虫、貯蔵食品害虫、および家屋害虫としては、カ類（例えば、ヒトスジシマカ、アカイエカ）、ゴキブリ類（例えば、クロゴキブリ、ヤマトゴキブリ、チャバネゴキブリ）、コナダニ類（例えば、ケナガコナダニ）、ハエ類（例えば、イエバエ、ニクバエ、チョウバエ類、ショウジョウバエ、ユスリカ類）、ブユ類、ヌカカ類、膜翅目昆虫（例えば、クロオオアリ、ファイヤーアント等のアリ類、オオスズメバチ等のハチ類）、ワラジムシ目の節足動物（例えば、ワラジムシ、フナムシ、ダンゴムシ）、半翅目昆虫（例えば、トコジラミ）、多足亜門の節足動物（例えば、ムカデ類、ゲジ類、ヤスデ類）、クモ目の節足動物（例えば、アシダカグモ）、鞘翅目昆虫（例えば、ゴミムシ）、トビムシ目の節足動物（例えば、トゲナシシロトビムシ）、ハサミムシ目昆虫（例えば、オオハサミムシ）、バッタ目昆虫（例えば、カマドウマ類）、コウチュウ目昆虫（例えば、アズキゾウムシ、コクゾウムシ、コクヌスト、コクヌストモドキ、ヒョウホンムシ、シバンムシ、クイムシ、カツオブシムシ、クロトラカミキリ）、チョウ目昆虫（例えば、メイガ類、イガ類）、ヒラタムシ類、シロアリ目昆虫（例えば、イエシロアリ、アメリカカンザイシロアリ、タイワンシロアリ）、シミ目（例えば、ヤマトシミ）等が挙げられる。

20

30

【0126】

これらの中で、本発明の有害生物防除剤を適用する虫種として好ましいものは、鱗翅目害虫、半翅目害虫、アザミウマ目害虫、双翅目害虫、鞘翅目害虫、動物寄生性のノミ類やダニ類、犬糸状虫（例えば、コナガ、ハスモンヨトウ、ワタアブラムシ、モモアカアブラムシ、ヒメトビウンカ、トビイロウンカ、セジロウンカ、ツマグロヨコバイ、アカヒゲホソミドリカスミカメ、チャバネアオカメムシ、ミカンキイロアザミウマ、イネドロオイムシ、イネミズゾウムシ、イエバエ、フタトゲチマダニ、および犬糸状虫からなる群より選択される少なくとも1つの虫種）であり、より好ましくは、半翅目害虫、鞘翅目害虫、マダニ類、特に好ましくはウンカ類、ツマグロヨコバイである。

【0127】

従って、本発明により提供される有害生物防除剤としては、例えば、農園芸用殺虫剤、動物内部寄生虫防除剤、動物外部寄生虫防除剤、衛生害虫防除剤、不快害虫防除剤、貯穀・貯蔵食品害虫防除剤、家屋害虫防除剤などが挙げられるが、好ましくは農園芸用殺虫剤、動物内部寄生虫防除剤、動物外部寄生虫防除剤である。

40

【0128】

本発明の有害生物防除剤は、化学式(1)で表される化合物の他、使用法に応じた担体を用いて調製することもできる。

【0129】

本発明の有害生物防除剤が農業害虫防除剤であるときは、通常は適当な固体担体、液体担体、ガス状担体、界面活性剤、分散剤その他の製剤用補助剤と混合して乳剤、液剤、懸

50

濁剤、水和剤、フロアブル剤、粉剤、粒剤、錠剤、油剤、エアゾール、薫煙剤などの任意の剤型で提供される。

【0130】

固体担体としては、例えば、タルク、ベンナイト、クレー、カオリン、ケイソウ土、バーミキュライト、ホワイトカーボン、炭酸カルシウムなどが挙げられる。

【0131】

液体担体としては、例えばメタノール、n-ヘキサノール、エチレングリコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、n-ヘキサン、ケロシン、灯油などの脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン、メチルナフタレンなどの芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、イソブチロニトリルなどのニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの酸アミド類、ダイズ油、綿実油などの植物油類、ジメチルスルホキシド、水などが挙げられる。

10

【0132】

また、ガス状担体としてはLPG、空気、窒素、炭酸ガス、ジメチルエーテルなどが挙げられる。

【0133】

乳化、分散、展着などのための界面活性剤や分散剤としては、例えば、アルキル硫酸エステル類、アルキル(アリアル)スルホン酸塩類、ポリオキシアルキレンアルキル(アリアル)エーテル類、多価アルコールエステル類、リグニンスルホン酸塩などを用いることができる。

20

【0134】

また、製剤の性状を改善するための補助剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、アラビアガム、ポリエチレングリコール、ステアリン酸カルシウムなどを用いることができる。

【0135】

上記の担体、界面活性剤、分散剤、および補助剤は、必要に応じて各々単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。

【0136】

上記製剤中の有効成分の含有量は、特に限定されないが、通常、乳剤では1~75重量%、粉剤では0.3~25重量%、水和剤では1~90重量%、粒剤では0.5~10重量%である。

30

【0137】

化学式(1)で表される化合物、これらを含む製剤、および、それらと他の有害生物防除剤との混合剤は、有害昆虫、植物、植物繁殖体(plant propagation materials; 例えば、種子、植物茎葉部、根部、発芽した植物、および、幼植物等)、土壌、養液栽培における養液、養液栽培における固形培地、および害虫の侵入を妨ぐことを必要とする部屋などに適用することができる。適用される植物には、遺伝子組み換え作物が含まれる。これらの適用は、害虫の侵入の前および後に行うことができる。

【0138】

特に、化学式(Ie)で表される化合物これらを含む製剤、および、それらと他の有害生物防除剤との混合剤は、有効量を、植物の種子、根、塊茎、球根、根茎、発芽した植物、幼植物、土壌、養液栽培における養液、養液栽培における固形培地からなる群から選択される対象に適用し、植物内に浸透移行させることによって、有害生物を防除することができる。

40

【0139】

上記適用対象が、植物の種子、根、塊茎、球根または根茎である場合、適用方法の好適な例としては、浸透移行を妨げない限り特に限定されないが、浸漬法、粉衣法、塗沫法、吹き付け法、ペレット法、皮膜法等である。

【0140】

種子の場合、適用法としては、例えば、浸漬法、粉衣法、塗沫法、吹き付け法、ペレッ

50

ト法、皮膜法、くん蒸法が挙げられる。浸漬法は、液状の薬剤液の中へ種子を浸漬する方法であり、粉衣法には、乾燥状の種子へ粉状の薬剤を付着させる乾粉衣法と、軽く水に浸した種子を粉状の薬剤を付着させる湿粉衣法がある。また、懸濁状の薬剤を、ミキサー内で種子の表面へ塗布する塗沫法、種子表面へ吹き付ける吹き付け法がある。さらに、種子を充填剤と共に一定の大きさ・形へペレット化する際に、充填物に薬剤を混ぜて処理するペレット法や、薬剤を含んだフィルムを種子にコーティングする皮膜法、密閉容器内でガス化した薬剤により種子を消毒するくん蒸法が挙げられる。

【0141】

発芽した植物、および、幼植物に適用する場合、浸漬による全体または一部の処理によって、発芽後、土壌からの出芽後、移植の前に適用することにより、これらの植物を保護することができる。

10

【0142】

また、種子、根、塊茎、球根、または根茎等に適用する場合、種子、根、塊茎、球根、または根茎等を薬剤が植物内に浸透移行するのに十分な時間、植栽または浸漬することも挙げられる。この場合浸漬させる時間および温度は、適用対象、薬物の種類および量等に応じて、当業者によって適宜決定される。そして、浸透移行時間としては、特に限定されないが、例えば、1時間以上である。また、浸透移行における温度としては、例えば、5~45である。

【0143】

土壌への適用方法としては、例えば、本発明化合物これらを含む製剤、および、それらと他の有害生物防除剤との混合剤の粒剤を土壌中また土壌上に適用することが挙げられる。好ましい土壌施用方法としては、散布、帯、溝、および植付け穴適用法である。ここで、散布処理は、処理しようとする面積全体にわたる表面処理、および、それに後続する土壌中への機械的な導入を包含する。

20

【0144】

また、本発明化合物これらを含む製剤、および、それらと他の有害生物防除剤との混合剤を水中で乳化または溶解した溶液を土壌に灌注することによって適用することも有利な土壌施用方法である。

【0145】

野菜、および、花き類の生産のための、水耕栽培および、砂耕、NFT (Nutrient Film Technique)、ロックウール耕などの固形培地耕栽培のような養液栽培システムにおける養液へ適用する場合は、本発明化合物これらを含む製剤、および、それらと他の有害生物防除剤との混合剤を、パーミキュライトを含む人工培土、および、育苗用人工マットを含む固形培地に直接適用できることも明らかである。

30

【0146】

また、上記適用工程において、式(I)の化合物またはその塩あるいは式(Ie)の化合物またはその塩の有効量は、後続する浸透移行工程において、式(1)または式(Ie)の化合物が植物内に浸透移行するのに十分な量が好ましい。

【0147】

上記有効量は、化合物の性質、適用対象の種類および量、後続する浸透移行工程の長さ、温度等を勘案して適宜決定することができるが、例えば、種子の場合、式(I)の化合物またはその塩あるいは式(Ie)の化合物またはその塩の量は、種子10kg当たり、好ましくは1g~10kgであり、より好ましくは10g~1kg適用される。また、土壌に適用する場合、式(I)の化合物またはその塩あるいは式(Ie)の化合物またはその塩の量は、耕地10アール当たり、好ましくは0.1g~10kgであり、より好ましくは1g~1kgである。植物の茎葉部に処理する場合、化学式(I)の化合物またはその塩あるいは式(Ie)の化合物またはその塩の量は、耕地10アール当たり、好ましくは0.1g~10kgであり、より好ましくは1g~1kgを処理することが望ましい。

40

【0148】

本発明の有害生物防除剤が動物寄生性害虫防除剤であるときは、液剤、乳剤、液化滴剤

50

、噴霧剤、泡状製剤、錠剤、顆粒剤、細粒剤、粉剤、カプセル剤、錠剤、チュアブル剤、注射剤、座剤、クリーム剤、シャンプー剤、リンス剤、樹脂剤、燻煙剤、毒餌剤などで提供されるが、液剤、液化滴剤で提供されることが特に好ましい。

【0149】

液剤には、さらに、通常の乳化剤、分散剤、展着剤、湿潤剤、懸濁化剤、保存剤、噴射剤などの製剤用補助剤なども配合することができ、さらに、通常の塗膜形成剤も配合することができる。乳化、分散、展着などのための界面活性剤としては、例えば石鹼類、ポリオキシアルキレンアルキル（アリアル）エーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、高級アルコール類、アルキルアリアルスルホン酸塩などを用いることができる。分散剤としては、例えばカゼイン、ゼラチン、多糖類、リグニン誘導体、糖類、合成水溶性高分子などが挙げられる。展着・湿潤剤としては、例えばグリセリン、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。懸濁化剤としては、例えばカゼイン、ゼラチン、ヒドロキシプロピルセルロース、アラビアガムなどが挙げられ、安定化剤としては、例えばフェノール系酸化防止剤（BHT、BHAなど）、アミン系酸化防止剤（ジフェニルアミンなど）、有機硫黄系酸化防止剤などが挙げられる。保存剤としては、例えばパラオキシ安息香酸メチル、パラオキシ安息香酸エチル、パラオキシ安息香酸プロピル、パラオキシ安息香酸ブチルなどが挙げられる。上記の担体、界面活性剤、分散剤、および補助剤は、必要に応じて各々単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。さらに香料、共力剤などを含有してもよい。本発明の有害生物防除剤中の有効成分の含有量は、液剤では通常1～75重量%が適当である。

10

20

【0150】

クリーム剤を調製するために使用する担体としては、例えば非揮発性炭化水素類（流動パラフィンなど）、ラノリン水添加油脂類、高級脂肪酸、脂肪酸エステル、動植物油、シリコーンオイル、水が挙げられる。さらに、乳化剤、保湿剤、酸化防止剤、香料、ホウ砂、紫外線吸収剤も、必要に応じて、各々単独であるいは組み合わせて用いることができる。乳化剤としては、例えば、脂肪酸ソルビタン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸ポリオキシエチレンなどが挙げられる。本発明の有害生物防除剤中の有効成分の含有量は、クリーム剤では通常0.5～70重量%が適当である。

【0151】

カプセル剤、丸剤または錠剤は、本発明の組成物中の有効成分を適当に小分けし、希釈液または澱粉、乳糖、タルクなどのキャリアーと混合し、さらに、ステアリン酸マグネシウムなどのような崩壊剤および/または結合剤を加え、必要に応じて打錠して使用することができる。

30

【0152】

注射剤は無菌溶液として調製する必要がある。注射剤には、例えば、その溶液を血液と等張にさせるために十分な塩またはブドウ糖が含まれていても良い。注射剤を調製するために使用可能な担体としては、グリセリド、安息香酸ベンジル、ミリスチン酸イソプロピルおよびプロピレングリコールの脂肪酸誘導体などのエステル、N-メチルピロリドン、グリセロールホルマールのような有機溶媒が挙げられる。本発明の有害生物防除剤中の有効成分の含有量は、注射剤では通常0.01～10重量%が適当である。

40

【0153】

樹脂剤を調製するための担体としては、例えば塩化ビニル系重合体、ポリウレタンなどが挙げられる。これらの基材には、必要によりフタル酸エステル類、アジピン酸エステル類、ステアリン酸などの可塑剤を添加することができる。該基材中に本有効成分を混練した後、射出成型、押出成型、プレス成型などにより成型することができる。さらに、適宣、成型、裁断などの工程を経て、動物用イヤータッグ、動物用防虫首輪とすることもできる。

【0154】

毒餌剤用の担体としては、餌物質および誘引物質（小麦粉、トウモロコシ粉などの穀粉、コーンスターチ、ポテトスターチなどの澱粉、グラニュー糖、麦芽糖、蜂蜜などの糖類

50

、グリセリン、オニオンフレーバー、ミルクフレーバーなどの食品フレーバー、蛹粉、魚粉などの動物性粉末、各種フェロモンなどが挙げられる。本発明の有害生物防除剤の有効成分の含有量は、毒餌剤では通常0.0001～90重量%が適当である。

【0155】

本発明の有害生物防除剤を、経口または注射により適用動物の体内へ投与することや、適用動物の体表の全体または部分へ投与することで有害生物を防除することができる。また、害虫の侵入、寄生、移動が予想される場所を本発明の有害生物防除剤で被覆することにより、有害生物を防除することもできる。

【0156】

本発明の有害生物防除剤は、そのまま用いても良いが、場合によっては水、液状の担体、市販のシャンプー、リンス、餌、飼育舎下敷きなどで希釈して適用することができる。

【0157】

また、本発明による有害生物防除剤は、他の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、植物成長調節剤、肥料などと混合して用いることもできる。混合して用いることができる薬剤としては、ペスティサイド マニュアル(第13版 The British Crop Protection Council 発行)や、シブヤインデックス(SHIBUYA INDEX 第13版、2008年、SHIBUYA INDEX RESEARCH GROUP 発行)に記載のものが挙げられる。より具体的には、殺虫剤、殺ダニ剤または殺線虫剤としてはアセフェート(acephate)、ジクロロボス(dichlorvos)、EPN、フェニトロチオン(fenitrothion)、フェナミホス(fenamifos)、プロチオホス(prothiofos)、プロフェノホス(profenofos)、ピラクロホス(pyraclufos)、クロルピリホスメチル(chlorpyrifos-methyl)、ダイアジノン(diazinon)、ホスチアゼート(fosthiazate)、イミシアホス(imicyafos)のような有機リン酸エステル系化合物、メソミル(methomy1)、チオジカルブ(thiodicarb)、アルジカルブ(aldicarb)、オキサミル(oxamyl)、プロボキスル(propoxur)、カルバリル(carbaryl)、フェノブカルブ(fenobucarb)、エチオフエンカルブ(ethiofencarb)、フェノチオカルブ(fenothiocarb)、ピリミカーブ(pirimicarb)、カルボフラン(carbofuran)、ベンフラカルブ(benfuracarb)のようなカーバメート系化合物、カルタップ(cartap)、チオシクラム(thiocyclam)のようなネライストキシン誘導体、ジコホル(dicofol)、テトラジホン(tetradifon)のような有機塩素系化合物、ペルメトリン(permethrin)、テフルトリン(tefluthrin)、シベルメトリン(cypermethrin)、デルタメトリン(deltamethrin)、シハロトリン(cyhalothrin)、フェンバレレート(fenvalerate)、フルバリネート(fluvalinate)、エトフェンプロックス(ethofenprox)、シラフルオフエン(silaflofen)のようなピレスロイド系化合物、ジフルベンズロン(diflubenzuron)、テフルベンズロン(teflubenzuron)、フルフェノクスロン(flufenoxuron)、クロルフルアズロン(chlorfluazuron)、のようなベンゾイルウレア系化合物、メトプレン(methoprene)のような幼若ホルモン様化合物、クロマフェノジドのような脱皮ホルモン様化合物が挙げられる。さらに、その他の化合物として、ブプロフェジン(buprofezin)、ヘキシチアゾクス(hexythiazox)、アミトラズ(amtiaz)、クロルジメホルム(chlordimeform)、ピリダベン(pyridaben)、フェンピロキシメート(fenpyroximate)、ピリミジフェン(pyrimidifen)、テブフェンピラド(tebufenpyrad)、トルフェンピラド(tolfenpyrad)、フルアクリピリム(flucacrypyrim)、アセキノシル(acequinocyl)、シフルメトフェン(cyflumetofen)、フルベンジアミド(flubendizmid)、エチプロール(ethiprole)、フィプロニル(fipronil)、エトキサゾール(ethoxazole)、イミダクロプリド(imidacloprid)、クロチアニジン(clothianidin)、チアメトキサム(thiamethoxam)、アセタミプリド(acetamiprid)、ニテンピラム(nitenpyram)、チアクロプリド(thiacloprid)、ジノテフラン(dinotefuran)、ピメトロジン(pymetrozine)、ピフェナゼート(bifenazate)、スピロジクロフェン(spirodiclofen)、スピロメシフェン(spiromesifen)、フロニカミド(flonicamid)、クロルフェナピル(chlorfenapyr)、ピリプロキシフェン(pyriproxyfen)、インドキサカルブ(indoxacarb)、ピリダリル(pyridalyl)、またはスピノサド(spinosad)、アベルメクチン(ivermectin)、ミルベマイシン(milbemycin)、シエノピラフェン(cyenopyrafen)、スピネトラ

10

20

30

40

50

ム (spinetoram)、ピリフルキナゾン (pyrifluquinazon)、クロラントラニリプロール (chlorantraniliprole)、シアントラニリプロール (cyantraniliprole)、スピロテトラマト (spirotetramat)、レピメクチン (lepimectin)、メタフルミゾン (metaflumizone)、ピラフルプロール (pyrafluprole)、ピリプロール (pyriprole)、ヒドラメチルノン (hydramethylnon)、トリアザメート (triazamate)、スルフォキサフル (sulfoxaflor)、フルピラジフロン (flupyradifurone)、フロメトキン (flometoquin)、有機金属系化合物、ジニトロ系化合物、有機硫黄化合物、尿素系化合物、トリアジン系化合物、ヒドラジン系化合物が挙げられる。

【0158】

本発明の有害生物防除剤は、BT剤、昆虫病原ウイルス剤などのような微生物農薬と、混用または併用することもできる。

10

【0159】

混用または併用で用いられる殺菌剤としては、例えば、アゾキシストルビン (azoxystrobin)、クレソキシムメチル (kresoxym-methyl)、トリフロキシストロビン (trifloxystrobin)、メトミノストロビン (metominostrobin)、オリサストロビン (orysastrobin) などのストロビルリン系化合物、メパニピリム (mepanipirim)、ピリメサニル (pyrimethanil)、シプロジニル (cyprodinil) のようなアニリノピリミジン系化合物、トリアジメホン (triadimefon)、ピテルタノール (bitertanol)、トリフルミゾール (triflumizole)、メトコナゾール (metoconazole)、プロピコナゾール (propiconazole)、ペンコナゾール (penconazole)、フルシラゾール (flusilazole)、ミクロブタニル (myclobutanil)、シプロコナゾール (cyproconazole)、テブコナゾール (tebuconazole)、ヘキサコナゾール (hexaconazole)、プロクロラズ (prochloraz)、シメコナゾール (simeconazole) のようなアゾール系化合物、キノメチオネート (quinomethionate) のようなキノキサリン系化合物、マンネブ (maneb)、ジネブ (zineb)、マンコゼブ (mancozeb)、ポリカーバメート (polycarbamate)、プロピネブ (propineb) のようなジチオカーバメート系化合物、ジエトフェンカルブ (diethofencarb) のようなフェニルカーバメート系化合物、クロロタロニル (chlorothalonil)、キントゼン (quintozene) のような有機塩素系化合物、ベノミル (benomyl)、チオファネートメチル (thiophanate-methyl)、カーベンダジム (carbendazole) のようなベンズイミダゾール系化合物、メタラキシル (metalaxyl)、オキサジキシル (oxadixyl)、オフラセ (ofurase)、ベナラキシル (benalaxyl)、フララキシル (furalaxyl)、シプロフラン (cyprofuram) のようなフェニルアミド系化合物、ジクロフルアニド (dichlofluanid) のようなスルフェン酸系化合物、水酸化第二銅 (copper hydroxide)、オキシキノリン銅 (oxine-copper) のような銅系化合物、ヒドロキシイソキサゾール (hydroxyisoxazole) のようなイソキサゾール系化合物、ホセチルアルミニウム (fosetyl-aluminium)、トルクロホス - メチル (tolclofos-methyl) のような有機リン系化合物、キャプタン (captan)、カプタホール (captafol)、フォルペット (folpet) のような N - ハロゲノチオアルキル系化合物、プロシミドン (procymidone)、イプロジオン (iprodione)、ピンクロゾリン (vinchlozolin) のようなジカルボキシイミド系化合物、フルトラニル (flutolanil)、メプロニル (mepronil)、フラメトビル (furamepyr)、チフルザミド (thifluzamide)、ボスカリド (boscalid)、ペンチオピラド (penthiopyrad) のようなカルボキシアニリド系化合物、フェンプロピモルフ (fenpropimorph)、ジメトモルフ (dimethomorph) のようなモルフォリン系化合物、水酸化トリフェニルスズ (fenthin hydroxide)、酢酸トリフェニルスズ (fenthin acetate) のような有機スズ系化合物、フルジオキソニル (fludioxonil)、フェンピクロニル (feniclonil) のようなシアノピロール系化合物、その他トリシクラゾール (tricyclazole)、ピロキロン (pyroquilon)、カルプロパミド (carpropamid)、ジクロシメット (diclocymet)、フェノキサニル (fenoxanil)、フサライド (fthalide)、フルアジナム (fluzaninam)、シモキサニル (cymoxanil)、トリホリン (triforine)、ピリフェノックス (pyrifenoxy)、フェナリモルフ (fenarimol)、フェンプロピディン (fenpropidin)、ペンシクロン (pencycuron)、フェリムゾン (ferimzone)、シアゾファミド (cyazofamid)、イプロバリカルブ (iprovalicarb)、ベンチアパリカルブイソプロピル (benthiavalicarb-isopropyl)、イミノクタジンアルベシル酸塩 (iminocycladim-albesilate)

20

30

40

50

)、シフルフェナミド(cyflufenamid)、カスガマイシン(kasugamycin)、バリダマイシン(validamycin)、ストレプトマイシン(streptomycin)、オキソリニック酸(oxolinic-acid)、テブフロキン(tebufloquin)、プロベナゾール(probenazole)、チアジニル(tiadinitol)イソチアニル(isotianil)などが挙げられる。

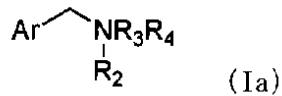
【0160】

[本発明の化合物の合成法]

(1) 次の化学式(Ia)で表される化合物は、

【0161】

【化7】



10

【0162】

[式中、Arは、置換されていてもよいフェニル基、または置換されていてもよい5~6員のヘテロ環を示し、

R2は、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルオキシカルボニル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルスルホニル基、CONR6R7(ここでR6、R7は互いに独立して、水素原子、ハロゲンにより置換されていてもよいC1~6アルキル基)、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6 0,0'-アルキルホスホリル基、シアノ基、ホルミル基またはニトロ基を示し、

20

R3は、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~8アルキレン基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC2~8アルケニレン基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC2~8アルキニレン基、置換されていてもよいフェニレン基、置換されていてもよい5~6員のヘテロ環二価基を示し、

R4は、水素原子、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい3~8員の炭素およびヘテロ環、ハロゲン原子、OR5、OCOR5、OCOR5、COR5、COOR5、SR5、SOR5、SO₂R5(ここでR5はハロゲンにより置換されていてもよいC1~6アルキル基、アリール基、アラールキル基を示す)、N-CO-OR8、N-CO-SR8、N-CS-OR8、N-CS-SR8、N-O-CO-R8、O-CO-R8、O-CO-OR8、O-CO-SR8、O-CS-OR8、O-CS-SR8、S-CS-OR8、S-CS-SR8、S-CO-OR8、S-CO-SR8(ここでR8は、置換されていてもよいC1~6アルキル基を示し、置換基は、ハロゲン、C1~4アルキルオキシカルボニル基、C1~4アルキルカルボニル基、ハロゲンまたはハロゲンにより置換されていてもよいC1~4アルキル基に置換されていてもよいベンゾイル基、C1~4アルキルオキシ基、C1~4アルキルチオ基である)、NR9R10(ここでR9、R10は互いに独立して、水素原子、ハロゲンにより置換されていてもよいC1~6アルキル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニル基、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニルオキシ基を示す)を示す。

30

40

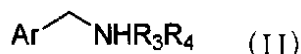
【0163】

ただし、Arが2,6-ジクロル-4-ピリジル基を示すとき、R2はアルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルオキシカルボニル基を示さない。]

次の化学式(II)で表される化合物に、R2[R2は上記化学式(I)で定義されている意味と同じ]のハロゲン化物、無水物、エステルなどを、塩基存在下あるいは非存在下で反応させて得ることができる。

【0164】

【化 8】



【0165】

[式中のAr、R3、R4は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ]

R2のハロゲン化物、無水物、エステルとしては、カルボン酸ハライド、カルボアルキルオキシハライド、スルホニルハライド、0,0'-アルキルホスホリルハライド、無水カルボン酸、ジアルキルジカーボネート、カルボン酸エステル、炭酸エステルなどを用いることができるが、具体的には、アセチルクロリド、クロロギ酸エチル、メタンスルホニルクロリド、クロロリン酸ジエチル、無水トリフルオロ酢酸、ギ酸エチルなどを用いることが好ましい。

10

【0166】

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば、水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換、または置換基を有するピリジン類を用いることができる。

【0167】

反応は、無溶媒もしくは反応に影響しない溶媒を用いて行うことができる。溶媒を用いる場合は、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類、水などの溶媒を1種類または2種類以上組み合わせて用いることができるが、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、エーテル類、ジクロロメタン、クロロホルムなどを用いることが好ましい。

20

【0168】

反応は、通常-80~100で行うことができ、20~50の範囲で行うことが好ましい。

30

【0169】

上記化学式(1a)のR2が、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニル基であるとき、化学式(II)で表される化合物に、R2'-COOH[ここでR2'は、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキル基]で表されるカルボン酸を、脱水縮合剤存在下で反応させて得ることもできる。

【0170】

脱水縮合剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩などのカルボジイミド系化合物などを用いることができる。

40

【0171】

反応は、溶媒を用いて行うことが好ましく、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類を1種類または2種類以上組み合わせて用いることができるが、ジクロロメタン、クロロホルムなどを用いるのが好ましい。

【0172】

50

反応は、通常-80～100で行うことができ、20～50の範囲で行うことが好ましい。

【0173】

上記化学式(1a)のR₂が、シアノ基であるとき、式(II)で表される化合物に、既知のシアノ化試薬を、塩基存在下あるいは非存在下で反応して得ることができる。

【0174】

シアノ化試薬としては、プロモシアン、ヨードシアン、1-シアノイミダゾール、1-シアノベンゾトリアゾール、置換、無置換ベンゼンスルホニルシアニドなどを用いることができる。

【0175】

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、酢酸ナトリウムなどアルカリ金属酢酸塩、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの置換または無置換のピリジン類を用いることができる。

10

【0176】

反応は、無溶媒もしくは反応に影響しない溶媒を用いて行うことができ、溶媒を用いる場合は、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類、水などの溶媒を1種類または2種類以上組み合わせる用いることができるが、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン炭化水素類を用いることが好ましい。反応は、通常0～100で行うことができ、0でシアノ化試薬を加え、ゆっくりと20～50程度に昇温させることが好ましい。

20

【0177】

上記化学式(II)で表される化合物は、次の化学式(IIIa)または化学式(IIIb)で表される化合物から合成することができる。

【0178】

30

【化9】

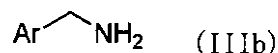


【0179】

[ここで、XはハロゲンまたはOTs、OMs等を示す]

【0180】

【化10】



40

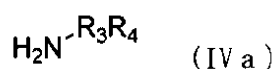
【0181】

[式中のArは上記化学式(1)で定義されている意味と同じ]

(IIIa)で表される化合物から合成する場合、(IIIa)で表される化合物に、次の化学式(IVa)で表される化合物を、塩基存在下または非存在下で反応させて得ることができる。

【0182】

【化11】



【0183】

50

[式中、R3、R4は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ]

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換または置換基を有するピリジン類などを用いることができる。

【0184】

反応は、無溶媒もしくは反応に影響しない溶媒を用いて行うことができ、溶媒を用いる場合は、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類などの溶媒を1種類または2種類以上組み合わせを用いることができるが、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、エーテル類、ジクロロメタン、クロロホルムなどを用いることが好ましい。

10

【0185】

反応は、通常0~200 °Cで行うことができ、0 °Cで試薬を加え、ゆっくりと20~50 °Cに昇温し、反応の進行具合によりそれ以上の温度に昇温させることが好ましい。

20

【0186】

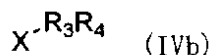
(IVa)で表される化合物に対する(IIIa)で表される化合物の添加量は、(IVa)で表される化合物の1倍モルに対して、1倍モル以下であることが好ましい。

【0187】

(IIIb)で表される化合物から合成する場合、(IIIb)で表される化合物に、次の化学式(IVb)で表される化合物を、塩基存在下または非存在下で反応させて得ることができる。

【0188】

【化12】



30

【0189】

[式中R3、R4は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ、Xはハロゲン原子またはOTs、OMs等を表す]

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換または置換基を有するピリジン類を用いることができる。

【0190】

40

反応は、無溶媒もしくは反応に影響しない溶媒を用いて行うことができ、溶媒を用いる場合は、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類、水などの溶媒を1種類または2種類以上組み合わせを用いることができるが、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、エーテル類、ジクロロメタン、クロロホルムなどを用いることが好ましい。

50

【0191】

反応は、通常0 から200 で行うことができ、0 で試薬を加え、ゆっくりと20~50 に昇温し、反応の進行具合によりそれ以上の温度に昇温させることが好ましい。

【0192】

(IIIb)で表される化合物に対する(IVb)で表される化合物の添加量は、(IIIb)で表される化合物の1倍モルに対して、1倍モル以下であることが好ましい。

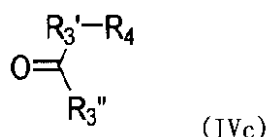
【0193】

また、上記(II)で表される化合物は、(IIIb)で表される化合物に、酸存在下または非存在下、次の化学式(IVc)で表される化合物を加えてイミンを形成させた後、還元反応を実施することによって得ることができる。

10

【0194】

【化13】



【0195】

[式中、R3'、R3" は同一、または異なってもよく、それぞれ水素原子またはC1~7のアルキル基を示し、またR3'とR3" は一緒になって環を形成してもよい。ただしR3'とR3" は同時に水素原子を示すことはなく、R3'とR3" が有する炭素原子の数の和は7よりも小さい。R4は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ]

20

反応は、溶媒を用いることが好ましく、溶媒はメタノール、エタノールなどの低級アルコール、アセトニトリル、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどを用いることができるが、メタノール、エタノールなどを用いることが好ましい。

【0196】

酸を用いる場合は、例えば塩酸、置換、無置換ベンゼンスルホン酸、酢酸などを用いることができる。

【0197】

還元反応は、ナトリウムボロヒドリド、ナトリウムシアノボロヒドリド、ナトリウムトリアセトキシボロヒドリドなどのヒドリド還元試薬を用いて行うことができる。

30

【0198】

または、還元反応は、金属触媒を用いた接触水素付加反応によっても行うことができる。金属触媒としては、パラジウム、白金、ロジウム、ニッケル、鉄などを用いることができる。

【0199】

反応は、通常20~100 で行うことができる。

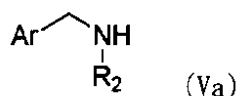
【0200】

(2)(1a)で表される化合物は、次の化学式(Va)で表される化合物から合成することもできる。

40

【0201】

【化14】



【0202】

[式中のAr、R2は上記化学式(1a)で定義されている意味と同じ]

(Va)で表される化合物と、X-R3R4[R3R4は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ、Xはハロゲン原子を表す]を、塩基存在下または非存在下で反応させて得ることができる。

50

【0203】

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換または置換基を有するピリジン類を用いることができるが、水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物を用いることが好ましい。

【0204】

反応は、無溶媒もしくは反応に影響しない溶媒を用いて行うことができ、溶媒を用いる場合は、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類、水などの溶媒を1種類または2種類以上組み合わせて用いることができるが、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、エーテル類、ジクロロメタン、クロロホルムなどを用いることが好ましい。

10

【0205】

(Va) で表される化合物は、(IIIb) で表される化合物に、R₂[R₂は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ]のハロゲン化物、無水物、エステルなどを、塩基存在下あるいは非存在下で反応させて得ることができる。

20

【0206】

R₂のハロゲン化物、無水物、エステルとしては、例えばカルボン酸ハライド、カルボアルキルオキシハライド、スルホニルハライド、O,O'-アルキルホスホリルハライド、無水カルボン酸、ジアルキルジカーボネート、カルボン酸エステル、炭酸エステル、シアノハライドなどを用いることができる。

【0207】

反応は溶媒を用いることが好ましく、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類、水などの溶媒を1種類または2種類以上組み合わせて用いることができるが、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることが好ましい。

30

【0208】

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換または置換基を有するピリジン類を用いることができる。

40

【0209】

また、(Va) で表される化合物は、(IIIa) で表される化合物に、R₂-NH₂[R₂は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ]で表される化合物を、塩基存在下または非存在下で反応させて得ることもできる。

【0210】

反応は溶媒を用いることが好ましく、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブ

50

チルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類、水などの溶媒を1種類または2種類以上組み合わせる用いることができるが、アセトニトリルなどを用いることが好ましい。

【0211】

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換または置換基を有するピリジン類を用いることができる。

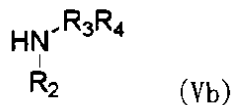
10

【0212】

(3)(1a)で表される化合物は、次の化学式(Vb)で表される化合物から合成することもできる。

【0213】

【化15】



20

【0214】

[式中のR2、R3、R4は上記化学式(1)で定義されている意味と同じと同じ]

(Vb)で表される化合物と、Ar-CH2-X[Arは上記化学式(1)で定義されている意味と同じ、Xはハロゲン原子またはOTs、OMs等を表す]で表される化合物を、塩基存在下または非存在下で反応させて得ることができる。

【0215】

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換または置換基を有するピリジン類を用いることができるが、水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物を用いることが好ましい。

30

【0216】

反応は、無溶媒もしくは反応に影響しない溶媒を用いて行うことができ、溶媒を用いる場合は、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類、水などの溶媒を1種類または2種類以上組み合わせる用いることができるが、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、エーテル類、ジクロロメタン、クロロホルムなどを用いることが好ましい。

40

【0217】

(Vb)で表される化合物は、(1Va)で表される化合物に、R2[R2は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ]のハロゲン化物、無水物、エステルなどを、塩基存在下あるいは非存在下で反応させて得ることができる。

【0218】

R2のハロゲン化物、無水物、エステルとしては、例えばカルボン酸ハライド、カルボアルキルオキシハライド、スルホン酸ハライド、O,O'-アルキルホスホリルハライド、カル

50

ボン酸無水物、ジアルキルオキシジカーボネート、カルボン酸エステル、カルボニル酸エステル、シアノハライドなどを用いることができる。

【0219】

反応は溶媒を用いることが好ましく、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類、水などの溶媒を1種類または2種類以上組み合わせる用いることができるが、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることが好ましい。

10

【0220】

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換または置換基を有するピリジン類を用いることができる。

【0221】

また、(Vb)で表される化合物は、X-R3R4[R3、R4は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ、Xはハロゲン原子を表す]に、R2-NH2[R2は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ]で表される化合物を、塩基存在下または非存在下で反応させて得ることもできる。

20

【0222】

反応は溶媒を用いることが好ましく、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類、水などの溶媒を1種類または2種類以上組み合わせる用いることができるが、アセトニトリルやテトラヒドロフランなどを用いることが好ましい。

30

【0223】

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換、または置換基を有するピリジン類を用いることができる。

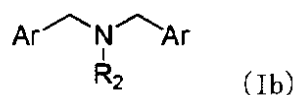
【0224】

(4) 次の化学式(1b)で表される化合物は、R2NH2[R2は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ]で表される化合物に、ArCH2X[Xはハロゲン原子を表す]で表される化合物を、塩基存在下または非存在下で反応させて得ることができる。

40

【0225】

【化16】



【0226】

[式中のAr,R2は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ]

50

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換または置換基を有するピリジン類を用いることができる。

【0227】

反応は、無溶媒もしくは反応に影響しない溶媒を用いて行うことができ、溶媒を用いる場合は、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類などの溶媒を1種類または2種類以上組み合わせて用いることができるが、アセトニトリルなどを用いることが好ましい。

10

【0228】

反応は、通常0~200 °Cで行うことができ、20~40 °Cで試薬を加え、60~80 °Cで反応を行うことが好ましい。

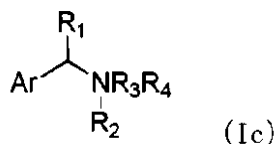
【0229】

(5) 次の化学式(Ic)で表される化合物は、

20

【0230】

【化17】



【0231】

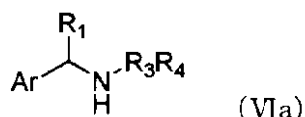
[ここでR1はC1~6アルキル基を示し、Ar, R2, R3, R4は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ]

30

次の化学式(VIa)で表される化合物に、R2[R2は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ]の、ハロゲン化物、無水物、エステルなどを、塩基存在下あるいは非存在下で反応させて得ることができる。

【0232】

【化18】



【0233】

[ここでR1はC1~6アルキル基を示し、Ar, R3, R4は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ]

40

R2のハロゲン化物、無水物、エステルとしては、カルボン酸ハライド、カルボアルキルオキシハライド、スルホニルハライド、O,O'-アルキルホスホリルハライド、無水カルボン酸、ジアルキルジカーボネート、カルボン酸エステル、炭酸エステルなどを用いることができるが、例えばアセチルクロリド、クロロギ酸エチル、メタンスルホニルクロリド、クロロリン酸ジエチル、無水トリフルオロ酢酸、ギ酸エチルなどを用いることが好ましい。

【0234】

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば水素化ナトリウムなどのアルカリ

50

金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換または置換基を有するピリジン類を用いることができる。

【0235】

反応は、無溶媒もしくは反応に影響しない溶媒を用いて行うことができ、溶媒を用いる場合は、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類、水などの溶媒を1種類または2種類以上組み合わせる用いることができるが、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、エーテル類、ジクロロメタン、クロロホルムなどを用いることが好ましい。

10

【0236】

反応は、通常-80~100℃で行うことができるが、20~50℃の範囲で行うことが好ましい。

【0237】

(Ic)で表される化合物のR2が、アルキル部分がハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキルカルボニル基であるとき、(VIa)で表される化合物に、R2'-COOH[ここでR2'は、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1~6アルキル基]で表されるカルボン酸を、脱水縮合剤存在下で反応させて得ることもできる。

20

【0238】

脱水縮合剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩などのカルボジイミド系化合物などを用いることができる。

【0239】

反応は、溶媒を用いて行うことが好ましく、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類を1種類または2種類以上組み合わせる用いることができるが、ジクロロメタン、クロロホルムなどを用いることが好ましい。

30

【0240】

反応は、通常-80~100℃で行うことができ、20~50℃の範囲で行うことが好ましい。

【0241】

(Ic)で表される化合物のR2がシアノ基であるとき、(IVa)で表される化合物に、既知のシアノ化試薬を、塩基存在下あるいは非存在下で反応させて得ることができる。

40

【0242】

シアノ化試薬としては、プロモシアン、ヨードシアン、1-シアノイミダゾール、1-シアノベンゾトリアゾール、置換、無置換ベンゼンスルホニルシアニドなどを用いることができる。

【0243】

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、酢酸ナトリウムなどアルカリ金属酢酸塩、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの置換、または無置換ピリジン類を用いることができる。

50

【0244】

反応は、無溶媒もしくは反応に影響しない溶媒を用いて行うことができ、溶媒を用いる場合は、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類、水などの溶媒を1種類または2種類以上組み合わせる用いることができるが、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン炭化水素類を用いることが好ましい。

10

【0245】

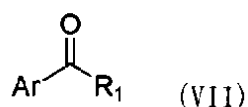
反応は、通常0~100 °Cで行うことができ、0 °Cでシアノ化試薬を加え、ゆっくりと20~50 °C程度に昇温させることが好ましい。

【0246】

(VIa)で表される化合物は、次の化学式(VII)で表される化合物に、

【0247】

【化19】



20

【0248】

[R1は上記に同じ]

酸存在下、または非存在下で、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_3\text{R}_4$ [R3、R4は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ]で表される化合物を加えてイミンを形成させたのち、還元反応を実施することによって得ることができる。

【0249】

反応は、溶媒を用いることが好ましく、溶媒はメタノール、エタノール等の低級アルコールや、ジクロロメタン、クロロホルム等を用いるのが好ましいが、アセトニトリル等を用いることもできる。

30

【0250】

酸を用いる場合は、例えば塩酸、置換、無置換ベンゼンスルホン酸、酢酸等を用いることができる。

【0251】

還元反応は、ナトリウムボロヒドリド、ナトリウムシアノボロヒドリド、あるいはナトリウムトリアセトキシボロヒドリド等のヒドリド還元試薬を用いて行うことができる。

【0252】

または、還元反応は、金属触媒を用いた接触水素付加反応によっても行うことができる。金属触媒としては、パラジウム、白金、ロジウム、ニッケル、鉄等を用いることができる。

40

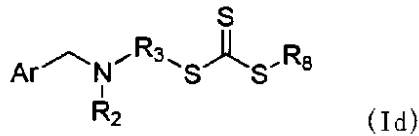
反応温度は、通常20 °Cから100 °Cの範囲で行うことができる。

【0253】

(6) 次の化学式(Id)で表される化合物は、

【0254】

【化20】



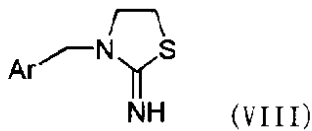
【0255】

[Ar, R2, R3, R8は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ]

文献(Journal of Medicinal Chemistry 1999, 42(12), 2227-2234)に記載の方法で合成できる次の化学式(VIII)で表される化合物に、塩基存在下、二硫化炭素、R8-X
10
で表される化合物[R8は上記化学式(1)で定義されている意味と同じ、Xはハロゲン原子を表す]を反応させることで得ることができる。

【0256】

【化21】



【0257】

[Arは上記化学式(1)で定義されている意味と同じ]

塩基としては、水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸銅
20
などの炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、酸化銅
や酸化マグネシウムなどの金属酸化物、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、
4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換または置換基を有するピリジン類を用いること
ができるが、カリウムt-ブチレートなどの強塩基を用いることが好ましい。

【0258】

反応は、無溶媒もしくは反応に影響しない溶媒を用いて行うことができ、溶媒を用いる
場合は、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニ
30
トリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテ
ル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、
ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロ
パノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン
、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロ
ベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類、水などの溶媒を1種類または2種
類以上組み合わせる用いることができるが、テトラヒドロフランなどエーテル類を用いる
ことが好ましい。

【0259】

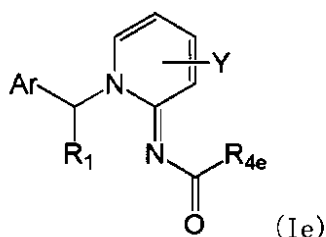
反応は、通常-80~100 °Cで行うことができるが、20~50 °Cで行うことが好ましい。

【0260】

化学式(Ie)で示される化合物は、

【0261】

【化22】



【0262】

10

20

30

40

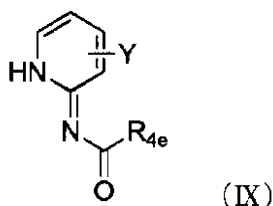
50

[式中、Ar、R1、Y、R4eの定義は前述と同じ]

次の式中 (IX) で表される化合物と、ArCH(R1)X[Ar、R1の定義は前述と同じ、XはハロゲンまたはOTs、OMs等を示す]で表される化合物とを、塩基存在下、または非存在下で反応させることで得ることができる。

【0263】

【化23】



10

【0264】

[式中、Y、R4eの定義は前述と同じ]

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換または置換基を有するピリジン類を用いることができる。

【0265】

20

反応は、無溶媒もしくは反応に影響しない溶媒を用いて行うことができ、溶媒を用いる場合は、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類などの溶媒を1種類または2種類以上組み合わせて用いることができるが、アセトニトリルなどを用いることが好ましい。

30

【0266】

反応は、通常0~200 °Cで行うことができ、20~40 °Cで試薬を加え、60~80 °Cで反応を行うことが好ましい。

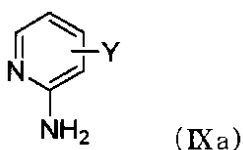
【0267】

上記化学式 (IX) で表される化合物は、次の式中 (IXa) で表される化合物に、R4e-C(=O)X、R4e-C(=O)OC(=O)R4e、R4eC(=O)OR' [Xはハロゲン原子またはOTs、OMs等、R'はC1~C6アルキル基を表し、R4eの定義は前述と同じ]等で表される化合物とを、塩基存在下、または非存在下で反応させることで得ることができる。

【0268】

【化24】

40



【0269】

[式中Yの定義は前述と同じ]

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば、水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリ

50

ジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換、または置換基を有するピリジン類を用いることができる。

【0270】

反応は、無溶媒もしくは反応に影響しない溶媒を用いて行うことができる。溶媒を用いる場合は、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類、水などの溶媒を1種類または2種類以上組み合わせて用いることができるが、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、エーテル類、ジクロロメタン、クロロホルムなどを用いることが好ましい。

10

【0271】

反応は、通常-80~100で行うことができ、20~50の範囲で行うことが好ましい。

【0272】

上記反応式(IX)で表される化合物は、前述の(IXa)で表される化合物と、R4e-COOH[R4e-の定義は前述と同じ]で表されるカルボン酸とを、脱水縮合剤を用い、塩基存在下または非存在下で反応させて得ることもできる。

20

【0273】

脱水縮合剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩などのカルボジイミド系化合物などを用いることができる。

【0274】

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換、または置換基を有するピリジン類等を用いることができる。

【0275】

反応は、溶媒を用いて行うことが好ましく、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類を1種類または2種類以上組み合わせて用いることができるが、ジクロロメタン、クロロホルムなどを用いるのが好ましい。

30

【0276】

反応は、通常-80~100で行うことができ、20~50の範囲で行うことが好ましい。

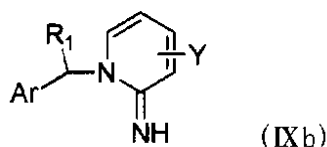
【0277】

上記式(1e)で表される化合物は、次の化学式(IXb)で表される化合物またはその塩に、R4e-C(=O)X、R4e-C(=O)OC(=O)R4e、R4e-C(=O)OR' [Xはハロゲン原子、R'はC1~C6アルキル基を表し、R4eの定義は前述と同じ]等で表される化合物とを、塩基存在下、または非存在下で反応させることでも得ることができる。

40

【0278】

【化25】



50

【0279】

[式中、Ar、R1、Yの定義は前述と同じ]

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば、水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換、または置換基を有するピリジン類を用いることができる。

【0280】

反応は、無溶媒もしくは反応に影響しない溶媒を用いて行うことができる。溶媒を用いる場合は、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類、水などの溶媒を1種類または2種類以上組み合わせて用いることができるが、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、エーテル類、ジクロロメタン、クロロホルムなどを用いることが好ましい。

10

【0281】

反応は、通常-80~100で行うことができ、20~50の範囲で行うことが好ましい。

20

【0282】

上記反応式(1e)で表される化合物は、前述の(1Xb)で表される化合物またはその塩と、R4e-COOH[R4eの定義は前述と同じ]で表されるカルボン酸とを、脱水縮合剤を用い、塩基存在下または非存在下で反応させて得ることもできる。

【0283】

脱水縮合剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩などのカルボジイミド系化合物などを用いることができる。

【0284】

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換、または置換基を有するピリジン類等を用いることができる。

30

【0285】

反応は、溶媒を用いて行うことが好ましく、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類を1種類または2種類以上組み合わせて用いることができるが、ジクロロメタン、クロロホルムなどを用いるのが好ましい。

40

【0286】

反応は、通常-80~100で行うことができ、20~50の範囲で行うことが好ましい。

【0287】

上記(1Xb)で表される化合物は、前述の(1Xa)で表される化合物と、ArCH(R1)X[Ar、R1、Xの定義は前述と同じ]で表される化合物とを、塩基存在下または非存在下で反応させることで得ることができる。

【0288】

塩基存在下で反応を行う場合、塩基としては、例えば、水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化

50

ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミンなどの第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの無置換、または置換基を有するピリジン類を用いることができる。

【0289】

反応は、無溶媒もしくは反応に影響しない溶媒を用いて行うことができる。溶媒を用いる場合は、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサ 10
ン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン炭化水素類、水などの溶媒を1種類または2種類以上組み合わせる用いることができるが、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、エーテル類、ジクロロメタン、クロロホルムなどを用いることが好ましい。

【0290】

反応は、通常-80~100で行うことができ、20~50の範囲で行うことが好ましい。

【0291】

化学式(IXa)で示される化合物から、(IX)を経て、(Ie)を合成する場合、あるいは化学式(IXa)で示される化合物から、(IXb)を経て、(Ie)を合成する場合、(IX)ある 20
いは(IXb)を取り出さず、連続的に反応することもでき、また(IXa)から(Ie)までを同一容器内で同時に進めることもできる。

【実施例】

【0292】

次に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に制限されるものではない。

【0293】

参考例1：2-クロロ-5-[N-(2-メチルチオエチル)]アミノメチルピリジン(化合物23)

2-メチルチオ-エチルアミン3.0g(33mmol)を無水ジメチルホルムアミド25mlに溶かし、2-クロロ-5-クロロメチルピリジン5.3g(33mmol)、水素化ナトリウム(60%)1.6g(正味 30
950mg,40mmol)の順に加え、70で90分攪拌した。反応液を0に冷却し、水約30mlを少量ずつ加えて反応を終了し、ジクロロメタン約50mlで2回抽出した。ジクロロメタン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=1:1 酢酸エチルジクロロメタン：メタノール=1:19ジクロロメタン：メタノール=1:10)で精製した。収量4.6g(収率64%)

【0294】

合成例1：2-クロロ-5-[N-シアノ-N-(2-メチルチオエチル)]アミノメチルピリジン(化合物1)

プロモシアン123mg(1.16mmol)に無水ジエチルエーテル4mlを加え、0に冷却した。これに、無水ジエチルエーテル3mlに溶解した2-クロロ-5-[N-(2-メチルチオエチル)]アミノメチルピリジン(参考例1)(250mg;1.16mmol)、酢酸ナトリウム95mg(1.16mmol)の順に加え 40
、室温で一晩攪拌した。反応液に1%水酸化ナトリウム水溶液約10mlを加えて1時間攪拌し、ジエチルエーテル約20mlを加えて分液した。ジエチルエーテル層を水約10ml、1%塩酸、約10mlの順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮した。収量209mg(収率75%)。

【0295】

合成例2：2-クロロ-5-[N-ホルミル-N-(2-メチルチオエチル)]アミノメチルピリジン(化合物29)

2-クロロ-5-[N-(2-メチルチオ)エチル]アミノメチルピリジン(参考例1)132mg(0.61mmol)に、ギ酸エチル10mlを加え、3時間還流した。反応液を室温に戻したのち、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=7:3 1:1)で精 50

製して目的物を得た。収量159mg(収率81%)。

【0296】

合成例3：2-クロロ-5-[N-トリフルオロアセチル-N-エチル]アミノメチルピリジン(化合物21)

無水トリフロオ酢酸(140mg;0.67mmol)を5mlの無水ジクロロメタンに溶かした溶液を、US2009306041に記載の方法で合成したエチル-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)アミン(120mg;0.70mmol)とトリエチルアミン(101mg;1mmol)を5mlの無水ジクロロメタンに溶かした溶液に、氷冷しながら滴下した。滴下後室温で一晩攪拌した後、反応液を氷冷した1%水酸化ナトリウム水溶液、水、1%塩酸、つづいて水の順序で洗浄し無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去することにより目的物が得られた。収量107mg(収率78%)

【0297】

合成例4：2-クロロ-5-(N-シアノ-N-2-イソプロピル)アミノメチルピリジン(化合物15)

2-クロロ-5-アミノエチルピリジン50mg(0.26mmol)にアセトン2ml、メタノール1mlを加え、酢酸ナトリウム43mg(0.52mmol)を加えて、室温で4時間攪拌した。続いて水素化ホウ素ナトリウム30mg(0.78mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。反応液をろ過後濃縮し、酢酸エチルと水を加えて分液した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、分取用TLCプレートで精製し、2-クロロ-5-[N-(2-イソプロピルアミノメチル)]ピリジンを得た。収量17mg(収率36%)

得られた2-クロロ-5-[N-(2-イソプロピルアミノメチル)]ピリジン57mgを用いて、合成例1に記載の方法で目的物が得られた。収量54mg(収率47%)。

【0298】

合成例5：2-クロロ-5-[N-シアノ-N-(2-プロパルギル)]アミノメチルピリジン(化合物42)

2-クロロ-5-アミノエチルピリジン1.50g(10.6mmol)を無水ジメチルホルムアミド10mlに溶かし、水素化ナトリウム(60%)486mg(正味292mg,12.7mmol),プロパルギルプロミド1.25g(10.6mmol)の順に加え、70℃で3時間半攪拌した。反応液を室温に戻し、水をゆっくり加えて反応を停止し、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=1:1)で精製して2-クロロ-5-[N-(2-プロパルギル)]アミノメチルピリジンを得た。収量892mg(収率47%)

得られた2-クロロ-5-[N-(2-プロパルギル)]アミノメチルピリジン60mgを用いて、合成例1に記載の方法で目的物が得られた。収量20mg(収率30%)。

【0299】

合成例6：2-クロロ-5-[N-シアノ-N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)]アミノメチルピリジン(化合物17)

6-クロロ-3-クロロメチルピリジン(648mg,4mmol),50%アンモニウムシアニド水溶液(100mg),炭酸カリウム(590mg,5mmol)をアセトニトリル(20ml)に懸濁し、40時間加熱還流した。熱時濾過し、濾液を濃縮し、残渣をエーテルと水で洗った。粘稠な混合物を少量のメタノールから結晶化することにより、目的物を得た。収量28mg

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}) : 4.17(4\text{H}, \text{s}), 7.40(2\text{H}, \text{d}), 7.68(2\text{H}, \text{dd}), 8.31(2\text{H}, \text{d})$

IR : 2207(CN)

MS : $m/z=293(\text{M}+\text{H})$

【0300】

合成例7：4-クロロ-[N-シアノ-N-(4-クロロベンジル)]アミノメチルベンゼン(化合物55)

合成例6と同様の方法で、4-クロロベンジルクロリド1.61gより標記化合物を得た。収量450mg(収率15%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}) : 4.10(2\text{H}, \text{s}), 7.23(2\text{H}, \text{d}), 7.36(2\text{H}, \text{d})$

MS : m/z=291(M+H)

【 0 3 0 1 】

合成例 8 : N-[1-(6-クロロ-3-ピリジル)エチル]-N-シアノエチルアミン(化合物 1 8)

6-クロロ-3-アセチルピリジン(1.03g,0.3mmol)と30%エチルアミンメタノール溶液(1.0ml)を8mlのクロロホルムに混ぜ、還流した。8時間後に30%エチルアミンメタノール溶液を1ml追加し、さらに12時間同温度で攪拌を続けた。クロロホルムを留去し、残渣を10mlのメタノール溶かし、氷冷した。水素化ホウ素ナトリウム(1g)を少しづつ加え、一晚攪拌した。メタノールを留去し、残渣をアセトニトリルで抽出した。抽出液を減圧濃縮した。アセトニトリル抽出と減圧濃縮をさらに2回繰り返した後、残渣をクロロホルムに溶かし、1% NaOHaqで洗浄し、クロロホルム相を固体KOHで乾燥した。クロロホルムを減圧留去し、N-[1-(6-クロロ-3-ピリジル)エチル]-N-エチルアミンの粗生成物(純度薬80%)が790mg得られた。

得られたN-[1-(6-クロロ-3-ピリジル)エチル]-N-エチルアミンの粗生成物100mgを用いて、合成例1に記載の方法で目的物が得られた。収量55mg(収率60%)

¹H-NMR(CDCl₃, ppm) : 1.25(3H, t), 1.66(3H, d), 2.91(2H, m), 4.14(1H, q), 7.37(1H, d), 7.73(1H, dd), 8.30(1H, d)

IR : 2211(CN) : 2206(CN)

【 0 3 0 2 】

合成例 9 : 2-[N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)シアナミド]エチル メチルカルボノトリチオエート(化合物 6)

文献(Journal of Medicinal Chemistry 1999, 42(12), 2227)に記載の方法で合成した(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-イミノ-1,3-チアゾリジン(228mg,1mmol)を15mlのテトラヒドロフランに溶かした溶液に、カリウムt-ブチレート(112mg,1mmol)を加え、30分間室温で攪拌した後、二硫化炭素(228mg,3mmol)を少しずつ加えてからさらに1時間攪拌を続けた。ヨウ化メチル(142mg,1mmol)を滴下し、2時間攪拌した。不溶固体を、セライトを通して濾去し、濾液を減圧で濃縮した。粘稠な残渣から、酢酸エチル/ヘキサン(1:1,容量比)を展開溶媒に用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、黄色油状の目的物を単離した。収量130mg(41%)

¹H-NMR(CDCl₃, ppm) : 2.76(3H, s), 3.31(2H, t), 3.63(2H, t), 4.28(2H, s), 7.38(1H, d), 7.73(1H, dd), 8.35(1H, d)

IR : 2211(CN)

【 0 3 0 3 】

合成例 10 : 2-クロロ-5-[N-トリフルオロスルホニル-N-(2-プロピニル)]アミノメチルピリジン(化合物 1 5 2)

合成例5に記載の方法で得られた2-クロロ-5-[N-(2-プロピニル)]アミノメチルピリジン104mg(0.58mmol)を無水ジクロロメタン10mlに溶解し、無水トリフルオロスルホン酸191μl(1.16mmol,326mg)を加えて室温で2時間攪拌した。反応終了後、反応液にジクロロメタンを加えて薄め、1%水酸化ナトリウム水溶液、1%塩酸水溶液の順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=2:8)で精製して目的物を得た。収量55mg(収率30%)

【 0 3 0 4 】

合成例 11 : 2-クロロ-5-[N-シアノ-N-(シクロプロピルメチル)]アミノメチルピリジン(化合物 7 1)

比較例の方法で合成したN-[(6-クロロピリジン-3-イル)メチル]シアナミド30mg(0.18mmol)を無水DMF3mlに溶解し、水素化ナトリウム(60%)10mg(正味6mg,0.26mmol)を加えて室温で20分攪拌した。続いて(クロロメチル)シクロプロパン52μg(0.57mmol)、ヨウ化カリウム5mgの順に加えて、室温で20時間攪拌した。反応終了後、反応液に少量の水を加えて反応を停止し、1%塩酸と酢酸エチルで分液した。有機層を1%塩酸で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮し、分取用TLCプレート(0.5mmプレート1枚、ヘキサン:酢酸エチル=1:1で展開)で精製して目的物を得た。

5mmプレート1枚、ヘキサン:酢酸エチル=1:1で展開)で精製して目的物を得た。

収量18mg (収率45%)

【0305】

合成例 12 : 2 - [N - (6 - クロロ-3-ピリジルメチル)シアナミド]エチル O - エチルカルボノジチオエート(化合物 86)

1、2 - ビス(トシルオキシ)エタン8.86g (24.0mmol)を無水DMF 100mlに溶解し、氷冷下で比較例の方法で合成したN - [(6 - クロロピリジン - 3 - イル)メチル]シアナミド2.00g (12.0mmol)、NaH (60%) 500mg (正味300mg, 13.2mmol)、KI 44mgの順に加えて、室温で80分攪拌した。反応終了後、0 でメタノールを少しずつ加え、続いて水を加えて反応を停止した。これに酢酸エチルと1%塩酸を加えて分液を行い、有機層を1%塩酸で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=2:8 6:4)で精製した。目的物を含むフラクションを集めて濃縮したところ、DMFが残っていたため、少量の酢酸エチルを加えて、1%塩酸で2回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮することによってDMFを除き、2 - [N - (6 - クロロ-3-ピリジルメチル)シアナミド]エチル 4 - メチルベンゼンスルホネート(化合物 84)を得た。収量1.43g (収率33%)。

10

【0306】

エチルキサントゲン酸カリウム45mg (0.28mmol)に無水アセトニトリル3mlを加え、前述の方法で合成した2 - [N - (6 - クロロ-3-ピリジルメチル)シアナミド]エチル 4 - メチルベンゼンスルホネート50mg (0.14mmol)をアセトニトリル2mlに溶解したものを加え、50 で50分攪拌した。反応終了後、反応液を減圧濃縮し、酢酸エチルと1%塩酸を加えて分液した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後減圧濃縮し、分取用TLCプレート(0.5mmプレート1枚、ヘキサン:酢酸エチル=2:3で分液)で精製して目的物を得た。収量23mg (収率18%)。

20

【0307】

合成例 13 : 2 - [N - (6 - クロロ-3-ピリジルメチル)シアナミド]エチル ベンジル(エチル)カルバモジチオエート(化合物 85)

ベンジルエチルアミン55mg (0.41mmol)を無水THF 5mlに溶解し、カリウムt-ブチレート46mg (0.41mmol)を加えて室温で20分攪拌した。続いて二硫化炭素49µg (62mg, 0.41mmol)、合成例12の方法で合成した2 - [N - (6 - クロロ-3-ピリジルメチル)シアナミド]エチル 4 - メチルベンゼンスルホネート(化合物 84) 50mg (0.14mmol)を無水THF 3mlに溶かしたものを、ヨウ化カリウム5mgの順に加え、40 で1時間攪拌した。反応終了後、少量の水を加えて反応を停止し、セライトを用いて反応液をろ過し、ろ液を濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=7:3)で精製して目的物を得た。収量41mg (収率72%)。

30

【0308】

合成例1~13で得られた化合物および同様の方法で得られた化合物のスペクトルデータを表6から9に示す。

【0309】

なお、表中の合成法は以下のように記した。

A : 合成例1~5、10と同様の方法

B : 合成例6、7と同様の方法

C : 合成例8と同様の方法

D : 合成例9と同様の方法

E : 合成例11と同様の方法

F : 合成例12、13と同様の方法

40

【0310】

【表 6】

化合物番号	合成法	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ, ppm)	IR (KBr, v, cm ⁻¹) or MS
1	A	2.40 (3H, s), 2.89 (2H, s), 3.35 (2H, s), 4.27 (2H, s), 7.40 (1H, d), 7.75 (1H, dd)	2211 (CN)
2	A	1.32 (3H, t), 2.68 (2H, q), 2.87 (2H, t), 3.34 (2H, t), 4.27 (2H, s), 7.41 (1H, d), 7.74 (1H, dd), 8.37 (1H, d)	2211 (CN)
3	A	0.99 (3H, t), 1.69 (2H, m), 2.65 (2H, t), 2.86 (2H, t), 3.34 (2H, t), 4.27 (2H, s), 7.40 (1H, d), 7.74 (1H, dd), 8.36 (1H, d)	2211 (CN)
4	A	0.97 (3H, t), 1.69 (2H, m), 2.92 (2H, t), 4.19 (2H, s), 7.39 (1H, d), 7.71 (1H, dd)	2208 (CN)
5	A	1.96 (2H, m), 2.11 (3H, s), 2.58 (2H, t), 3.11 (2H, t), 4.21 (2H, s), 7.39 (1H, d), 7.71 (1H, dd), 8.35 (1H, d)	2210 (CN)
6	E	2.76 (3H, s), 3.31 (2H, t), 3.63 (2H, t), 4.28 (2H, s), 7.38 (1H, d), 7.73 (1H, dd), 8.35 (1H, d)	2211 (CN), m/z = 318 (M+H)
7	E	1.36 (3H, t), 3.30 (2H, t), 3.36 (2H, q), 3.61 (2H, t), 4.27 (2H, s), 7.39 (1H, d), 7.73 (1H, dd), 8.36 (1H, d)	m/z = 332 (M+H)
8	E	1.02 (3H, t), 1.73 (2H, m), 3.30 (2H, t), 3.34 (2H, t), 3.61 (2H, t), 4.27 (2H, s), 7.38 (1H, s), 7.73 (1H, dd), 8.36 (1H, d)	m/z = 346 (M+H)
9	E	1.37 (3H, t), 2.33 (2H, t), 3.38 (2H, q), 4.42 (2H, s), 7.51 (1H, s)	2213 (CN), m/z = 338 (M+H)
10	E	1.03 (3H, t), 1.75 (2H, q), 3.32 (2H, t), 3.36 (2H, t), 3.62 (2H, t), 4.42 (2H, s), 7.51 (1H, s)	2214 (CN), m/z = 352 (M+H)
11	A	3.19 (2H, t), 3.38 (3H, s), 3.61 (2H, t), 4.30 (2H, s), 7.38 (1H, d), 7.72 (1H, dd), 8.35 (1H, d)	2212 (CN)
12	A	0.93 (3H, t), 1.39 (2H, m), 1.65 (2H, m), 2.96 (2H, t), 4.19 (2H, s), 7.38 (1H, d), 7.71 (1H, dd), 8.33 (1H, d)	2210 (CN)
13	A	2.83 (3H, s), 4.17 (2H, s), 7.41 (1H, d), 7.71 (1H, dd), 8.34 (1H, d)	2208 (CN)
14	A	1.30 (3H, t), 3.03 (2H, q), 4.20 (2H, s), 7.39 (1H, d), 7.71 (1H, dd), 8.34 (1H, d)	2210 (CN)
15	A	1.29 (6H, d), 3.15 (1H, sept), 4.20 (2H, s), 7.39 (1H, d), 7.70 (1H, dd), 8.34 (1H, d)	2210 (CN)
16	A	2.23 (6H, s), 2.54 (2H, t), 3.06 (2H, t), 4.26 (2H, s), 7.37 (1H, d), 7.73 (1H, dd), 8.34 (1H, d)	2211 (CN)
17	B	1.66 (1H, m), 1.82 (2H, m), 2.20 (1H, m), 3.03 (1H, m), 3.17 (1H, m), 4.13 (1H, t), 7.22 (1H, m), 7.68 (1H, d), 8.45 (1H, d), 8.57 (1H, s)	2207 (CN)
18	C	1.24 (3H, t), 1.65 (3H, d), 2.91 (2H, m), 4.13 (1H, q), 7.36 (1H, d), 7.72 (1H, dd)	2206 (CN)
19	A	1.28 (3H, t), 3.03 (2H, q), 4.32 (2H, s), 7.47 (1H, s)	2213 (CN)
20	A	1.12, 1.17 (3H, t), 2.12, 2.17 (3H, s), 3.29, 3.41 (2H, q), 4.53, 4.55 (2H, s), 7.29, 7.35 (1H, d), 7.41, 7.63 (2H, dd), 8.27 (1H, d)	1635 (C=O)
21	A	1.13, 1.26 (3H, t), 3.36, 3.44 (2H, q), 4.60, 4.61 (2H, s), 7.31, 7.38 (1H, d), 7.54, 7.61 (1H, dd), 8.28, 8.30 (1H, d)	1691 (C=O)
22	A	1.10 (3H, m), 3.25 (2H, m), 3.74 (3H, m), 4.44 (2H, m), 7.29 (1H, m), 7.58 (1H, m), 8.28 (1H, m)	1702 (C=O)
24	A	2.12, 2.13 (3H, s), 2.14, 2.21 (3H, s), 2.62, 2.67 (2H, t), 3.46, 3.54 (2H, t), 4.60, 4.63 (2H, s), 7.30, 7.36 (1H, d), 7.51, 7.63 (1H, dd), 8.27 (1H, d)	m/z = 259 (M+H)
25	A	2.12, 2.13 (3H, s), 2.72 (3H, t), 3.57, 3.58 (3H, t), 4.58, 4.69 (2H, s), 7.07-7.43 (6H, m), 7.68 (1H, dd), 8.37 (1H, d)	m/z = 337 (M+H)
26	A	1.98 (3H, s), 2.44 (2H, t), 3.29 (2H, t), 4.37 (2H, s), 7.33 (1H, d), 7.56 (2H, dd), 7.63 (1H, td), 7.74 (1H, dd), 7.84 (2H, dd), 8.23 (1H, d)	m/z = 357 (M+H)
27	A	2.10 (3H, s), 2.63 (2H, m), 3.43 (2H, m), 3.76 (3H, m), 4.52 (2H, s), 7.30 (1H, m), 7.60 (1H, m), 8.30 (1H, m)	m/z = 275 (M+H)
28	A	2.07 (3H, s), 2.58 (2H, t), 3.01 (3H, s), 3.38 (2H, t), 4.42 (2H, s), 7.36 (1H, d), 7.80 (1H, dd), 8.34 (1H, d)	m/z = 295 (M+H)
29	A	2.09, 2.10 (3H, s), 2.57, 2.61 (2H, t), 3.37, 3.42 (2H, t), 4.52, 4.55 (2H, s), 7.32, 7.37 (1H, d), 7.56, 7.64 (1H, dd), 8.31, 8.32 (1H, d)	m/z = 245 (M+H)
30	A	1.80 (3H, m), 2.60 (2H, m), 3.50 (2H, m), 4.74 (2H, m), 7.32 (1H, d), 7.42 (5H, m), 7.53, 7.68 (1H, dd), 8.16 (1H, d)	m/z = 321 (M+H)
31	A	2.11, 2.13 (3H, s), 2.67 (2H, t), 3.50, 3.58 (2H, t), 4.67, 4.74 (2H, s), 7.34, 7.38 (1H, d), 7.55, 7.62 (1H, dd), 8.30, 8.32 (1H, d)	m/z = 313 (M+H)
33	A	1.33 (6H, t), 2.06 (3H, s), 2.56 (2H, t), 3.09 (2H, m), 4.08 (4H, m), 4.25 (2H, m), 7.32 (1H, d), 7.72 (1H, dd), 8.33 (1H, d)	m/z = 353 (M+H)
34	A	2.13 (3H, s), 2.90 (2H, t), 3.14 (2H, t), 4.19 (2H, s), 7.44 (1H, d), 8.17 (1H, dd), 8.47 (1H, d)	m/z = 361 (M+H)
35	A	1.26 (3H, t), 2.98 (2H, q), 4.19 (2H, s), 7.35 (5H, m)	m/z = 161 (M+H)
36	A	1.29 (3H, t), 3.02 (2H, q), 4.22 (2H, s), 7.36 (1H, dd), 7.73 (1H, dd), 8.56 (1H, d), 8.62 (1H, dd)	m/z = 162 (M+H)
37	A	1.27 (3H, t), 3.00 (2H, q), 4.16 (2H, s), 7.27 (2H, d), 7.35 (2H, d)	m/z = 195 (M+H)
39	A	1.12 (3H, t×2), 2.11, 2.18 (3H, s), 3.28, 3.43 (2H, t), 4.51, 4.59 (2H, s), 7.29 (5H, m)	
40	A	1.07 (3H, m), 3.25 (2H, m), 3.74 (3H, s), 4.47 (2H, s), 7.28 (5H, m)	
41	A	1.25 (3H, t), 2.99 (2H, q), 4.20 (2H, s), 7.11 (1H, m), 7.25 (1H, m), 7.36 (1H, m)	m/z = 167 (M+H)
42	A	2.54 (1H, t), 3.81 (2H, d), 4.30 (2H, s), 7.40 (1H, d), 7.73 (1H, dd), 8.39 (1H, d)	m/z = 206 (M+H)
43	A	3.62 (2H, dd), 4.19 (2H, s), 5.37 (2H, dd×2), 5.85 (1H, tdd), 7.39 (1H, d), 7.71 (1H, dd), 8.33 (1H, d)	m/z = 208 (M+H)
44	A	4.10 (2H, s), 4.17 (2H, s), 7.33 (6H, m), 7.65 (1H, dd), 8.23 (1H, d)	m/z = 258 (M+H)
45	A	1.32 (3H, t), 3.03 (2H, q), 4.23 (2H, s), 7.53 (1H, m), 7.64 (3H, m)	m/z = 186 (M+H)
46	A	1.32 (3H, t), 3.06 (2H, q), 4.31 (2H, s), 7.75 (1H, d), 7.93 (1H, dd), 8.68 (1H, d)	m/z = 230 (M+H)
47	A	2.14 (3H, s), 2.78 (2H, t), 3.25 (2H, t), 4.38 (2H, s), 7.76 (1H, d), 7.97 (1H, dd), 8.72 (1H, d)	m/z = 276 (M+H)

10

20

30

40

【 0 3 1 1 】

【表 7】

48	A	1.26 (3H, t), 2.56 (2H, m), 2.81 (2H, q), 3.24 (2H, t), 4.38 (2H, s), 7.75 (1H, d), 7.96 (1H, d), 8.71 (1H, s)	m/z = 290 (M+H)
49	A	2.75 (2H, t), 3.05 (2H, t), 3.73 (2H, s), 4.20 (2H, s), 6.18 (1H, d), 6.31 (1H, dd), 7.35 (1H, d), 7.38 (1H, d), 7.71 (1H, dd), 8.31 (1H, d)	m/z = 308 (M+H)
50	A	2.65 (2H, t), 2.99 (2H, t), 3.72 (2H, s), 4.11 (2H, s), 7.30 (6H, m), 7.64 (1H, dd)	m/z = 318 (M+H)
51	A	3.44 (2H, m), 3.48 (2H, m), 4.23 (2H, s), 7.37 (1H, d), 7.61 (2H, m), 7.70 (2H, m), 7.91 (2H, m), 8.33 (1H, d)	m/z = 336 (M+H)
52	A	3.12 (2H, td), 3.17 (2H, td), 4.18 (2H, s), 7.31 (6H, m), 7.68 (1H, dd), 8.25 (1H, m)	m/z = 304 (M+H)
53	A	3.43 (2H, t), 4.19 (2H, t), 4.35 (2H, s), 6.88 (2H, d), 7.02 (1H, m), 7.31 (3H, m), 7.72 (1H, dd), 8.36 (1H, d)	m/z = 288 (M+H)
54	A	2.01 (3H, s), 3.17 (2H, t), 3.50 (2H, q), 4.24 (2H, s), 5.92 (1H, br s), 7.39 (1H, d), 7.69 (1H, dd), 8.36 (1H, d)	m/z = 253 (M+H)
55	B	4.08 (4H, s), 7.23 (4H, d), 7.36 (4H, d)	m/z = 291 (M+H)
57	E	2.96 (2H, t), 3.20 (2H, t), 4.07 (2H, s), 7.17 (2H, m), 7.29 (4H, m), 7.48 (1H, dd), 8.18 (1H, d)	m/z = 272 (M+H)
58	E	3.43 (2H, t), 4.98 (2H, s), 4.53 (2H, t), 7.33 (1H, d), 7.47 (1H, m), 7.60 (1H, m), 7.71 (1H, dd), 8.03 (2H, m), 8.35 (1H, d)	m/z = 316 (M+H)
59	E	3.98 (2H, s), 4.36 (2H, s), 7.45 (1H, d), 7.74 (1H, dd), 8.42 (1H, d)	m/z = 207 (M+H)
61	E	2.11 (3H, s), 3.28 (2H, t), 4.27 (4H, m), 7.40 (1H, d), 7.71 (1H, dd), 8.36 (1H, d)	m/z = 254 (M+H)
62	E	2.25 (3H, s), 4.17 (2H, s), 4.33 (2H, s), 7.39 (1H, d), 7.72 (1H, dd), 8.37 (1H, d)	m/z = 228 (M+H)
68	E	2.21 (1H, dd), 2.58 (1H, dd), 3.08 (2H, m), 3.32 (1H, dd), 4.31 (2H, dd), 7.39 (1H, d), 7.72 (1H, dd), 8.36 (1H, d)	
69	E	2.60 (1H, dd), 2.88 (2H, m), 3.21 (1H, m), 3.49 (1H, dd), 4.31 (2H, s), 7.38 (1H, d), 7.74 (1H, dd), 8.39 (1H, d)	
70	E	2.70 (2H, t), 3.30 (2H, t), 3.73 (3H, s), 4.25 (2H, s), 7.38 (1H, d), 7.72 (1H, dd), 8.35	
71	E	0.27 (2H, m), 0.66 (2H, m), 1.06 (1H, m), 2.88 (2H, d), 4.26 (2H, s), 7.40 (1H, d), 7.75 (1H, dd), 8.34 (1H, d)	m/z = 222 (M+H)
72	A	2.14 (3H, s), 2.77 (2H, t), 3.23 (2H, t), 4.28 (2H, s), 7.87 (1H, d), 8.28 (1H, d)	m/z = 276 (M+H)
73	C	1.69 (3H, d), 2.90 (3H, s), 2.77 (2H, m), 3.08 (2H, m), 4.23 (1H, q), 7.38 (1H, d), 7.76 (1H, dd), 8.33 (1H, d)	m/z = 256 (M+H)
74	A	2.15 (3H, s), 2.75 (2H, t), 3.23 (2H, t), 4.24 (2H, s), 7.51 (1H, s)	m/z = 248 (M+H)
75	A	1.27 (3H, s), 2.58 (2H, q), 2.78 (2H, t), 3.21 (2H, t), 4.42 (2H, s), 7.51 (1H, s)	m/z = 262 (M+H)
76	A	2.22 (2H, m), 2.92 (4H, m), 3.63 (1H, m), 4.26 (2H, s), 7.39 (1H, d), 7.73 (1H, dd), 8.36 (1H, d)	m/z = 254 (M+H)
77	A	1.36 (3H, d), 2.11 (3H, d), 2.62 (1H, dd), 2.79 (1H, dd), 3.15 (1H, m), 4.29 (1H, d), 4.32 (1H, d), 7.38 (1H, d), 7.76 (1H, dd), 8.37 (1H, d)	m/z = 256 (M+H)
78	A	2.11 (3H, s), 2.75 (2H, t), 3.21 (2H, t), 4.27 (2H, s), 7.00 (1H, dd), 7.89 (1H, td)	m/z = 226 (M+H)
79	A	2.14 (3H, s), 2.78 (2H, t), 3.23 (2H, t), 4.30 (2H, s), 7.59 (1H, dd), 8.21 (1H, s)	m/z = 260 (M+H)
80	A	1.30 (3H, t), 3.01 (2H, q), 4.21 (2H, s), 7.54 (1H, d), 8.19 (1H, s)	m/z = 214 (M+H)
81	A	3.60, 3.68, 3.70 (2H, dt x 2), 4.60, 4.69 (2H, t x 2), 4.77, 4.78 (2H, s x 2), 7.33, 7.39 (1H, d x 2), 7.55, 7.63 (1H, dd x 2), 8.30, 8.33 (1H, d x 2)	m/z = 285 (M+H)
82	A	3.30 (2H, dt), 4.31 (2H, s), 4.31-4.73 (2H, m), 7.39 (1H, d), 7.73 (1H, dd), 8.36 (1H, d)	m/z = 214 (M+H)
83	E	4.18 (2H, s), 4.32 (2H, s), 7.40 (1H, d), 7.48 (1H, s), 7.69 (1H, dd), 8.33 (1H, d)	m/z = 299 (M+H)
84	E	2.47 (3H, s), 3.31 (2H, t), 4.21 (2H, t), 4.23 (2H, s), 7.37 (3H, m), 7.68 (1H, dd), 7.79 (2H, d), 8.30 (1H, d)	m/z = 366 (M+H)
85	F	1.22 (3H, t x 2), 3.36 (2H, t x 2), 3.60 (2H, t x 2), 3.71 (2H, q), 4.02 (2H, q), 4.28, 4.32 (2H, s x 2), 4.94, 5.31 (2H, s x 2), 7.32 (6H, m), 7.74 (1H, m), 8.38 (1H, m)	m/z = 405 (M+H)
86	F	1.42 (3H, t), 3.31 (2H, t), 3.38 (2H, t), 4.28 (2H, s), 4.63 (2H, q), 7.38 (1H, d), 7.72 (1H, dd), 8.37 (1H, d)	m/z = 316 (M+H)
88	F	3.25, 3.47 (3H, s x 2), 3.36 (2H, t x 2), 3.60 (2H, t x 2), 4.29, 4.32 (2H, s x 2), 4.98, 5.33 (2H, s x 2), 7.18-7.37 (6H, m), 7.73 (2H, m), 8.41 (1H, m)	m/z = 391 (M+H)
89	C	1.74 (3H, m), 3.19 (1H, m), 3.37-3.62 (1H, m), 4.31-4.66 (2H, m), 5.33 (1H, m), 7.37 (1H, d x 2), 7.67, 7.70 (1H, dd x 2), 8.35, 8.38 (1H, d x 2)	m/z = 299 (M+H)
90	F	1.39 (6H, e), 3.30-3.40 (4H, m), 5.73 (1H, m), 7.38 (1H, d), 7.73 (1H, dd), 8.37 (1H, d)	m/z = 330 (M+H)
91	F	0.92 (3H, t), 1.37 (4H, m), 1.79 (2H, m), 3.31 (2H, t), 3.38 (2H, t), 4.29 (2H, s), 4.57 (2H, t), 7.38 (1H, d), 7.73 (1H, dd), 8.37 (1H, d)	m/z = 358 (M+H)
92	C	1.70 (3H, d), 3.22 (2H, m), 4.29 (1H, q), 4.64 (2H, m), 7.39 (1H, d), 7.74 (1H, dd), 8.33 (1H, d)	m/z = 228 (M+H)
93	F	1.00 (3H, t), 1.38 (2H, m), 3.31 (2H, t), 3.38 (2H, t), 4.29 (2H, s), 4.53 (2H, t), 7.38 (1H, d), 7.73 (1H, dd), 8.37 (1H, d)	m/z = 330 (M+H)
94	F	0.96 (3H, t), 1.41 (2H, m), 1.80 (2H, m), 3.31 (2H, t), 3.38 (2H, t), 4.28 (2H, s), 4.58 (2H, t), 7.38 (1H, d), 7.73 (1H, dd), 8.36 (1H, d)	m/z = 344 (M+H)
95	A	3.68, 3.76 (2H, td x 2), 4.78, 4.88 (2H, s x 2), 5.85-6.15 (1H, m), 7.52, 7.56 (1H, s x 2)	m/z = 309 (M+H)
96	C	1.73 (3H, d), 3.16, 3.49 (2H, m x 2), 5.27, 5.37 (1H, q x 2), 7.33, 7.40 (1H, d x 2), 7.56, 7.70 (1H, d x 2), 8.36 (1H, d)	m/z = 317 (M+H)
97	A	3.60, 3.71 (2H, td x 2), 4.79 (2H, s), 5.85-6.18 (1H, m), 7.36, 7.40 (1H, d x 2), 7.53, 7.60 (1H, dd x 2), 8.30, 8.36 (1H, d x 2)	m/z = 303 (M+H)

10

20

30

40

【 0 3 1 2 】

【表 8】

98	F	3.59, 3.87 (2H, td×2), 4.76, 4.85 (2H, s×2), 5.86-6.17 (1H, m), 7.37, 7.41 (1H, d×2), 7.55, 7.62 (1H, d×2), 8.31, 8.32 (1H, s×2)	m/z = 319 (M+H)
99	A	3.59 (2H, m), 5.11 (2H, m), 6.10 (1H, m), 7.37 (1H, d), 7.60 (1H, d), 8.32 (1H, s)	m/z = 351 (M+H)
100	F	2.03 (2H, m), 2.47 (3H, s), 3.09 (2H, t), 4.12 (2H, t), 4.18 (2H, s), 7.38 (3H, m), 7.70 (1H, dd), 7.78 (1H, d), 8.33 (1H, d)	m/z = 380 (M+H)
101	F	1.43 (3H, t), 2.10 (2H, m), 3.10 (2H, t), 3.20 (2H, t), 4.21 (2H, s), 4.66 (2H, q), 7.39 (1H, d), 7.71 (1H, dd), 8.34 (1H, d)	m/z = 330 (M+H)
102	F	1.00 (2H, t), 1.83 (2H, q), 2.11 (2H, q), 3.09 (2H, t), 3.19 (2H, t), 4.21 (2H, s), 4.55 (2H, t), 7.38 (1H, d), 7.71 (1H, dd), 8.34 (1H, d)	m/z = 344 (M+H)
103	F	1.25 (3H, m), 2.12 (2H, m), 3.06, 3.12 (2H, t×2), 3.36, 3.40 (2H, t×2), 3.71, 4.05 (2H, q×2), 4.19, 4.23 (2H, s×2), 4.94, 5.33 (2H, s×2), 7.33 (7H, m), 7.72 (1H, m)	m/z = 419 (M+H)
104	A	3.58 (2H, m), 4.67 (2H, m), 5.77-6.07 (1H, m), 7.41 (1H, d), 7.72 (1H, dd), 8.37 (1H, s)	
105	C	1.01, 1.17 (3H, t×2), 1.72 (3H, d×2), 3.02-3.54 (2H, m), 5.28, 5.38 (1H, q×2), 7.34, 7.38 (1H, d×2), 7.57, 7.66 (1H, dd×2), 8.37 (1H, m)	m/z = 281 (M+H)
107	C	1.02 (3H, t), 1.72 (3H, d), 3.28 (2H, m), 5.26 (1H, q), 7.37 (1H, d), 7.77 (1H, d), 8.44 (1H, s)	m/z = 317 (M+H)
108	C	1.70, 1.75 (3H, d×2), 3.16-3.58 (2H, m), 5.30 (1H, q), 5.61-5.96 (1H, m), 7.38, 7.41 (1H, d×2), 7.73 (1H, dd), 8.41, 8.44 (1H, d×2)	m/z = 353 (M+H)
109	C	1.01 (3H, m), 2.03, 2.24 (2H, m×2), 3.32, 3.72 (2H, m×2), 5.03 (1H, q), 5.60-6.20 (1H, m), 7.37, 7.41 (1H, d×2), 7.60, 7.76 (1H, dd×2), 8.39 (1H, d)	m/z = 331 (M+H)
110	C	0.97(3H, t), 2.04-2.32 (2H, m), 3.30-3.60 (2H, m), 5.72-6.00 (1H, m), 7.41 (1H, d), 7.72 (1H, m), 8.44 (1H, s)	m/z = 367 (M+H)
111	C	1.02 (3H, m), 2.00-2.30 (2H, m), 3.14-3.38 (2H, m), 4.94-5.12 (1H, m), 7.26-7.34 (1H, m), 7.60-7.76 (1H, m), 8.38 (1H, m)	m/z = 295 (M+H)
112	C	0.98, 1.05 (3H, t), 2.06, 2.24 (2H, m×2), 3.32 (2H, m), 4.90 (1H, q), 7.38 (1H, d), 7.75 (1H, m), 8.45 (1H, s)	m/z = 331 (M+H)
114	C	1.03 (3H, t), 1.78 (3H, d), 3.20-3.45 (2H, m), 5.32 (1H, q), 7.73 (1H, d), 7.98 (1H, d), 8.82 (1H, s)	m/z = 351 (M+H)
115	C	1.03, 1.23 (3H, t×2), 1.78 (3H, d×2), 3.00-3.60 (2H, m), 5.34 (1H, q), 7.69, 7.73 (1H, d×2), 7.80, 7.88 (1H, d×2), 8.70, 8.71 (1H, d×2)	m/z = 315 (M+H)
119	E	3.63 (2H, d), 4.33 (2H, s), 5.38 (2H, m), 5.83 (1H, m), 7.47 (1H, s)	m/z = 214 (M+H)
120	E	2.55 (1H, t), 3.83 (2H, d), 4.46 (2H, s), 7.55 (1H, s)	m/z = 212 (M+H)
121	E	2.86 (3H, s), 4.31 (2H, s), 7.50 (1H, s)	m/z = 188 (M+H)
122	E	0.98 (3H, t), 1.69 (2H, m), 2.95 (2H, t), 4.33 (2H, s), 7.49 (1H, s)	m/z = 216 (M+H)
124	C	0.95 (3H, m), 1.73 (3H, d), 3.47 (2H, m), 5.22 (1H, m), 7.25 (2H, m), 7.71 (1H, td), 8.58 (1H, d)	m/z = 283 (M+H)
128	A	2.50 (1H, t), 4.23 (2H, m), 4.71 (2H, m), 7.41 (1H, d), 7.75 (1H, dd), 8.41 (1H, d)	m/z = 313 (M+H)
129	A	3.96 (2H, m), 4.55 (2H, m), 7.44 (1H, d), 7.74 (1H, dd), 8.44 (1H, d)	m/z = 314 (M+H)
130	A	1.23 (3H, t×2), 3.48 (2H, q×2), 4.86 (2H, s×2), 7.56 (1H, d×2), 8.58 (1H, s×2), 8.74 (1H, d×2)	m/z = 301 (M+H)
131	A	1.20 (3H, t), 3.42 (2H, m), 4.64 (2H, m), 7.74 (1H, d), 7.96 (1H, dd), 8.70 (1H, d)	m/z = 337 (M+H)
132	C	1.04, 1.16, 1.31 (3H, t×3), 1.70 (3H, d×2), 2.90-3.58 (2H, m), 5.25, 5.40 (1H, q×2), 7.22, 7.34 (2H, d×2), 8.60, 8.65 (2H, d×2)	m/z = 247 (M+H)
133	C	0.97, 1.10 (3H, t×2), 1.73 (3H, d), 3.07-3.52 (2H, m), 5.32, 5.52 (1H, q×2), 7.34 (1H, m), 7.62, 7.70 (1H, d×2), 8.56, 8.60 (1H, d×2)	m/z = 247 (M+H)
134	C	0.92, 1.08 (3H, t×2), 1.71 (3H, d), 3.18-3.58 (2H, m), 5.28, 5.53 (1H, q×2), 7.20-7.36 (2H, m), 7.69 (1H, m), 8.57, 8.62 (1H, d×2)	m/z = 247 (M+H)
135	A	2.94 (3H, s), 4.52 (2H, m), 7.39 (1H, d), 7.71 (1H, dd), 8.34 (1H, d)	m/z = 289 (M+H)
136	E	2.47 (3H, s), 3.33 (2H, t), 4.22 (2H, t), 4.39 (2H, s), 7.38 (2H, d), 7.48 (1H, s), 7.81 (1H, s)	m/z = 372 (M+H)
137	F	1.43 (3H, t), 3.37 (4H, m), 4.43 (2H, s), 4.67 (2H, q), 7.51 (1H, s)	m/z = 322 (M+H)
138	F	1.26 (3H, t), 3.40 (2H, t×2), 3.60 (2H, t×2), 3.74, 4.06 (2H, q×2), 4.43, 4.48 (2H, s×2), 4.95, 5.30 (2H, s×2), 7.20-7.40 (5H, m), 7.53, 7.56 (1H, s×2)	m/z = 411.0286 (M+H)
139	A	2.70 (3H, s), 2.97 (1H, m), 3.10 (1H, m), 3.51 (2H, m), 4.31 (2H, dd), 7.40 (1H, d), 7.76 (1H, dd), 8.40 (1H, d)	m/z = 258 (M+H)
140	A	1.53 (6H, d), 4.24 (1H, m), 4.54 (2H, m), 7.35 (1H, d), 7.81 (1H, dd), 8.37 (1H, d)	m/z = 317 (M+H)
141	A	0.83 (3H, t), 1.22 (2H, m), 1.55 (2H, m), 3.28 (2H, m), 4.61 (2H, m), 7.40 (1H, d), 7.74 (1H, dd), 8.34 (1H, d)	m/z = 331 (M+H)
142	A	3.23 (2H, m), 3.70 (2H, m), 4.60 (2H, m), 7.24 (2H, m), 7.24-7.83 (7H, m), 8.32 (1H, s)	m/z = 443 (M+H)
143	A	3.70 (2H, m), 4.11 (2H, m), 4.74 (2H, m), 6.81 (2H, m), 7.26 (1H, d), 7.34 (3H, m), 7.75 (1H, d), 8.41 (1H, s)	m/z = 395 (M+H)
144	A	1.16 (3H, t), 3.39 (2H, m), 4.74 (2H, m), 7.39 (1H, d), 7.75 (1H, dd), 8.35 (1H, d)	m/z = 303 (M+H)
145	A	0.84 (3H, t), 1.53 (2H, m), 3.25 (2H, t), 4.55 (2H, m), 7.37 (1H, d), 7.76 (1H, dd), 8.32 (1H, d)	m/z = 317 (M+H)
146	A	3.99 (2H, m), 4.72 (2H, m), 5.22 (1H, dd), 5.36 (1H, dd), 5.71 (1H, m), 7.39 (1H, d), 7.72 (1H, dd), 8.29 (1H, d)	m/z = 315 (M+H)
147	A	4.44 (4H, m), 7.18 (2H, m), 7.25 (1H, d), 7.33 (2H, m), 7.53 (1H, dd), 8.03 (1H, d)	m/z = 365 (M+H)
148	A	1.30 (3H, t), 3.05 (2H, q), 4.21 (2H, s), 7.00 (1H, dd), 7.66 (1H, td), 8.18 (1H, d)	m/z = 180 (M+H)
149	A	1.29 (3H, t), 3.02 (2H, q), 4.18 (2H, s), 7.53 (1H, d), 7.61 (1H, dd), 8.32 (1H, d)	m/z = 240 (M+H)

10

20

30

40

【 0 3 1 3 】

【表9】

150	A	2.15 (6H, s), 3.36 (2H, t), 4.60 (4H, m), 7.38 (1H, d), 7.76 (1H, dd), 8.36 (1H, d)	m/z = 346 (M+H)
151	A	1.04 (3H, t), 3.37 (2H, q), 4.52 (2H, s), 7.37 (1H, d), 7.80 (1H, dd), 8.32 (1H, d)	m/z = 401 (M+H)
152	A	2.07 (1H, t), 2.43 (2H, m), 3.48 (2H, t), 4.69 (2H, m), 7.40 (1H, d), 7.76 (1H, dd), 8.36 (1H, d)	m/z = 327 (M+H)
153	A	1.32 (3H, t), 3.06 (2H, q), 4.21 (2H, s), 7.23 (1H, dd), 7.31 (1H, d), 8.42 (1H, d)	m/z = 196 (M+H)
154	A	1.30 (3H, t), 3.14 (2H, q), 4.31 (2H, s), 7.30 (1H, d), 7.38 (1H, d), 7.72 (1H, dd)	m/z = 196 (M+H)
155	A	3.29 (3H, s), 3.45 (4H, m), 4.66 (2H, m), 7.36 (1H, d), 7.74 (1H, dd), 8.37 (1H, d)	m/z = 333 (M+H)
157	A	1.17, 1.31 (3H, t x 2), 3.48, 3.63 (2H, q x 2), 7.52 (1H, d), 7.60 (1H, d)	m/z = 268 (M+H)
158	A	1.30 (3H, t), 3.01 (2H, q), 4.13 (2H, s), 7.23 (2H, s), 7.35 (1H, s)	m/z = 229 (M+H)
159	A	2.58 (2H, m), 3.81 (2H, t), 4.52 (2H, m), 7.43 (1H, d), 7.78 (1H, dd), 8.41 (1H, d)	m/z = 328 (M+H)
160	A	3.75 (3H, s), 3.94 (2H, m), 4.71 (2H, m), 7.39 (1H, d), 7.72 (1H, dd), 8.29 (1H, d)	m/z = 347 (M+H)
161	A	4.03 (2H, m), 4.74 (2H, m), 7.40 (1H, d), 7.73 (1H, dd), 8.31 (1H, d)	m/z = 333 (M+H)
163	A	4.26 (2H, m), 4.82 (2H, m), 7.63 (1H, s)	m/z = 320 (M+H)
165	A	4.02 (2H, m), 4.84 (2H, m), 7.79 (1H, d), 8.00 (1H, dd), 8.78 (1H, d)	m/z = 348 (M+H)
167	A	4.20 (2H, m), 4.64 (2H, m), 7.58 (1H, dd), 8.27 (1H, d)	m/z = 332 (M+H)
170	C	1.90 (3H, d), 3.83 (1H, d), 4.27 (1H, d), 5.42 (1H, q), 7.43 (1H, d), 7.76 (1H, dd)	m/z = 328 (M+H)
171	C	1.86 (3H, d), 2.28 (1H, t), 3.78 (1H, d), 4.17 (1H, d), 5.34 (1H, q), 7.37 (1H, d), 7.76 (1H, d), 8.47 (1H, d)	m/z = 327 (M+H)
172	A	2.51 (1H, t), 4.25 (2H, m), 4.81 (2H, m), 7.56 (1H, s)	m/z = 319 (M+H)
176	A	1.62 (3H, t), 3.40 (2H, m), 4.03 (2H, m), 7.24 (2H, d), 7.36 (1H, d)	m/z = 335 (M)
177	A	1.12 (3H, t), 3.36 (2H, m), 4.57 (2H, m), 7.38 (5H, m)	
178	A	1.10 (3H, m), 3.31 (2H, m), 3.81 (2H, m), 4.43 (2H, s), 7.38 (1H, d), 7.78 (1H, dd), 8.33 (1H, d)	m/z = 317 (M+H)
179	A	2.51 (1H, t), 3.97 (4H, m), 4.52 (2H, s), 7.37 (1H, d), 7.75 (1H, dd), 8.37 (1H, d)	m/z = 327 (M+H)
180	A	1.14 (3H, t), 3.39 (2H, m), 4.50 (2H, m), 7.26 (2H, m), 7.34 (3H, m)	m/z = 301 (M)
181	A	1.12 (3H, t), 3.36 (2H, m), 4.60 (2H, m), 7.30 (2H, d), 7.36 (2H, d)	m/z = 301 (M)
182	A	1.15 (3H, t), 3.39 (2H, m), 4.50 (2H, m), 7.54 (1H, m), 7.67 (3H, m)	m/z = 292 (M)
183	A	1.16 (2H, t), 3.42 (2H, m), 4.50 (2H, m), 7.54 (2H, d), 8.27 (2H, d)	m/z = 312 (M)
184	A	2.50 (1H, t), 4.00 (2H, m), 4.65 (2H, m), 7.27 (2H, m), 7.38 (1H, m)	m/z = 345 (M)
185	A	1.11 (3H, t), 2.36 (3H, t), 3.34 (2H, m), 4.49 (2H, m), 7.20 (2H, d), 7.24 (2H, d)	m/z = 281 (M)
186	A	1.14 (3H, t), 3.39 (2H, m), 4.62 (2H, m), 7.48 (2H, d), 7.69 (2H, d)	m/z = 292 (M)
187	A	1.11 (3H, t), 3.34 (2H, m), 3.82 (3H, s), 4.40 (2H, m), 6.88 (2H, d), 7.26 (2H, d)	m/z = 297 (M)
188	A	1.12 (3H, t), 3.36 (2H, m), 4.51 (2H, m), 7.07 (2H, m), 7.33 (2H, m)	m/z = 285 (M)
189	A	1.16 (3H, t), 3.40 (2H, m), 4.50 (2H, m), 7.43 (2H, d), 7.66 (1H, d)	
190	A	1.12 (3H, t), 3.36 (2H, m), 4.56 (2H, m), 7.24 (2H, d), 7.52 (2H, d)	m/z = 345 (M)
191	A	1.12 (3H, t), 2.32 (6H, s), 3.36 (2H, m), 4.51 (2H, m), 6.94 (2H, s), 6.97 (1H, s)	m/z = 295 (M)
192	A	1.17 (3H, t), 3.42 (2H, m), 4.63 (2H, m), 7.62 (1H, m), 7.75 (1H, d), 8.20 (1H, s)	m/z = 312 (M)
193	A	1.17 (3H, t), 3.43 (2H, m), 4.62 (2H, m), 7.37 (1H, d), 7.52 (1H, dd), 7.74 (1H, d)	m/z = 423 (M)
194	A	1.92 (3H, t), 3.45 (2H, m), 4.60 (2H, m), 7.87 (1H, s), 8.14 (1H, s), 8.38 (1H, s)	m/z = 390 (M)
195	A	1.19 (3H, t), 3.43 (2H, m), 4.68 (2H, m), 7.81 (2H, s), 7.89 (1H, s)	m/z = 403 (M)
196	E	3.32 (2H, t), 3.63 (2H, t), 3.76 (3H, s), 4.19 (2H, s), 4.27 (2H, s), 7.39 (1H, d), 7.73 (1H, dd), 8.35 (1H, d)	1740(C=O), 2212 (CN)
198	E	3.32 (2H, t), 3.40 (3H, s), 3.63 (2H, t), 4.28 (2H, s), 5.46 (2H, s), 7.39 (1H, d), 7.73 (1H, dd), 8.36 (1H, d)	2212 (CN)
199	E	2.22 (3H, s), 3.31 (2H, t), 3.63 (2H, t), 4.27 (2H, s), 4.46 (2H, s), 7.39 (1H, d), 7.73 (1H, dd), 8.36 (1H, d)	2212 (CN)
200	E	2.44 (3H, s), 3.31 (2H, t), 3.62 (2H, t), 4.26 (2H, s), 4.89 (2H, s), 7.30 (2H, d), 7.39 (1H, d), 7.72 (1H, dd), 7.90 (2H, d), 8.34 (1H, d)	1684(C=O), 2211 (CN)
201	A	1.29 (3H, t), 1.63 (1H, m), 2.13 (1H, m), 2.63 (1H, m), 2.99 (2H, m), 3.08 (2H, m), 3.57 (1H, m), 3.76 (1H, q), 3.87 (2H, m)	2209 (CN)
202	A	1.64 (1H, m), 2.15 (4H, m), 2.75 (2H, t), 3.04 (2H, m), 3.24 (2H, t), 3.69 (1H, dd), 3.76 (1H, q), 3.86 (2H, m)	2207 (CN)
203	A	1.12 (3H, m), 3.25 (2H, m), 4.56 (2H, m), 7.32 (1H, d), 7.75 (1H, m), 8.37 (1H, m)	1632, 1458, 1388
204	A	1.16, 1.24 (3H, t x 2), 3.31, 3.45 (2H, q x 2), 4.58, 4.66 (2H, s x 2), 6.16 (2H, td), 7.31, 7.36 (1H, d x 2), 7.56, 7.61 (1H, dd x 2), 8.30 (1H, d)	
205	A	1.14 (3H, t), 3.23 (2H, q), 4.48 (2H, s), 5.08 (2Hm br s), 7.29 (1H, d), 7.62 (1H, dd), 8.27 (1H, s)	
206	A	1.13 (3H, t), 2.83 (3H, s), 3.20 (2H, q), 4.44 (1H, br s), 4.49 (2H, s), 7.27 (1H, d), 7.64 (1H, dd), 8.27 (1H, s)	
207	A	1.14 (3H, t), 2.84 (6H, s), 3.14 (2H, m), 4.29 (2H, s), 7.25 (1H, d), 7.63 (1H, d), 8.30	
208	A	1.19 (3H, t), 3.85 (2H, q), 5.06 (2H, s), 7.35 (1H, d), 7.73 (1H, dd), 8.27 (1H, d)	m/z = 216 (M+H)
211	C	1.70 (3H, d), 2.81 (3H, s), 5.33 (1H, q), 7.38 (1H, d), 7.71 (1H, dd), 8.41 (1H, d)	1463, 1380, 1237

10

20

30

40

50

【0314】

合成例 14 : N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド (化合物 2 1 2)

(1) 2 - アミノピリジン 25g (270mmol) を無水ジクロロメタン 200ml に溶解し、トリエチルアミン 41ml (30g, 300mmol) を加えて 0 に冷却した。ここに無水トリフルオロ酢酸 38ml (57g, 270mmol) を 15 分間かけて滴下し、室温で 2 時間攪拌した。反応終了後、反応液を約 100ml の氷水に注ぎ込み、10 分間攪拌した。分液ロートに移して分液を行い、有機層を 150ml の水で 2 回、150ml の 1% HCL 水溶液で 2 回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮して 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - N - (ピリジン - 2 (1 H) - イリデン) アセタミド 36g (収率 71%) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) : 7.20 (1H, ddd), 7.83 (1H, td), 8.20 (1H, d), 8.35 (1H, d), 10.07 (1H, br s)

¹³C-NMR(CDCl₃, , ppm) : 115.3, 115.5(q), 121.6, 139.1, 147.9, 149.5, 155.3(q)

MS:m/z=191(M+H)

(2) 2 - クロロ - 5 - クロロメチルピリジン20g (126mmol) を無水アセトニトリル200mlに溶解し、前述の方法で得られた 2, 2, 2 - トリフルオロ - N - (ピリジン - 2 (1H) - イリデン) アセタミド24g (126mmol)、炭酸カリウム21g (151mmol) を加えて、6時間加熱還流したのち、室温で10時間攪拌した。反応終了後、反応液をろ過し、ろ液を減圧濃縮した。これにジエチルエーテルを加えて結晶化し、得られた結晶をろ集し、ジエチルエーテルと水でよく洗浄した。得られた結晶を60℃で1時間減圧乾燥し、目的物を得た。収量26g (収率66%)。

¹H-NMR(CDCl₃, , ppm) : 5.57(2H, s), 6.92(1H, td), 7.31(1H, d), 7.80(1H, td), 7.87(1H, dd), 7.99(1H, dd), 8.48(2H, m)

¹³C-NMR(CDCl₃, , ppm) : 53.8, 115.5, 117.2(q), 122.1, 124.7, 130.0, 139.2, 140.0, 142.5, 149.7, 151.8, 158.9, 163.5(q)

MS:m/z=316(M+H)

(3) 粉末X線結晶解析

粉末X線回折においては、以下の条件で測定した。

装置名 : R I N T - 2 2 0 0 (株式会社リガク)

X線 : C u - K (40kV、20mA)

走査範囲 : 4 ~ 40° サンプリグ幅 : 0.02° 走査速度 : 1° / 分

結果は、以下の通りである (図1)。

回折角 (2θ) 8.7°、14.2°、17.5°、18.3°、19.8°、22.4°、30.9°、35.3°

(4) 示差走査熱量分析 (DSC)

示差走査熱量分析においては、以下の条件で測定した。

装置名 : D S C - 6 0

試料セル : アルミニウム

温度範囲 : 50 ~ 250 (昇温 : 10 / 分)

結果を、図2に示した。

【0315】

(5) また、以下の (i) から (iv) に記載の方法 (第二~五の製法) で再結晶することによって同等の結晶を得た。これら結晶に対し、上記と同様の測定条件で、粉末X線結晶解析および示差走査熱量分析を行った。

【0316】

(i) 第二の製法

化合物 212 (700mg) にヘキサン約25ml、酢酸エチル約25mlを加えて、湯浴で65℃に加熱して完全に溶解させた。これをゆっくり室温に戻して一晩放置した。析出した結晶をろ集し、少量のヘキサン : 酢酸エチル = 95 : 5の溶液で結晶を洗浄した。これをデシケータに入れて2時間減圧下で乾燥させて、白色結晶349mgを得た。

【0317】

粉末X線結晶解析結果は、以下の通りである (図3)。

回折角 (2θ) 8.5°、14.0°、17.3°、18.1°、19.6°、22.2°、30.8°、35.2°

示差走査熱量分析の結果は、図4に示した。

【0318】

(ii) 第三の製法

化合物 212 (1.0g) に 2 - プロパノール28mlを加え、湯浴で65℃に加熱して完全に溶解させた。これをゆっくり室温に戻して一晩放置した。析出した結晶をろ集し、少量の 2 - プロパノールで洗浄後、デシケータに入れて2時間減圧下で乾燥させて、白色結晶695mgを得た。

【0319】

示差走査熱量分析の結果は、図5に示した。

【0320】

10

20

30

40

50

(iii) 第四の製法

化合物 2 1 2 (700mg) にトルエン約30mlを加え、湯浴で65 に加熱して完全に溶解させた。これをゆっくり室温に戻して一晩放置した。析出した結晶をろ集し、少量のトルエンで洗浄後、デジケータに入れて2時間減圧下で乾燥させて、白色結晶440mgを得た。

【0321】

粉末X線結晶解析結果は、以下の通りである(図6)。

回折角(2 θ) 8.6°、14.2°、17.5°、18.3°、19.7°、22.3°、30.9°、35.3°

示差走査熱量分析の結果は、図7に示した。

【0322】

(iv) 第五の製法

化合物 2 1 2 (50mg) にメタノール約2ml、水約2mlを加え、湯浴で65 に加熱して溶解させた。これを室温に戻して一晩放置した。析出した結晶をろ集して白色結晶16mgを得た。

【0323】

示差走査熱量分析の結果は、図8に示した。

【0324】

合成例 1 4 工程(1)の別法

2-アミノピリジン1.0g(10.6mmol)を酢酸エチル10mlに溶解し、トリエチルアミン1.78ml(1.2eq)を加えて、氷冷下、無水トリフルオロ酢酸1.62ml(1.1eq)を添加した。その後室温で2時間攪拌後、酢酸エチル10mlと水10mlを加えて攪拌後分液した。酢酸エチル層をさらに水10mlで二回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して、2,2,2-トリフルオロ-N-(ピリジン-2(1H)-イリデン)アセタミド 1.56g(77.2%)を得た。

【0325】

合成例 1 4 工程(1)の別法 2

2-アミノピリジン0.94g(10mmol)をTHF 20mLに溶解した。これにトリフルオロ酢酸エチルエステル2.84g(20mmol)及びジメチルアミノピリジン1.22g(10mmol)を加え、22時間還流した。THFを留去後、シリカゲルカラム(展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル 4/1)で精製し、2,2,2-トリフルオロ-N-(ピリジン-2(1H)-イリデン)アセタミド0.26g(収率13.7%)を得た。

【0326】

合成例 1 4 の別法

2-クロロ-5-クロロメチルピリジン3.00g(18.6mmol)を無水DMF 20mlに溶解し、2-アミノピリジン1.75g(18.6mmol)を加えて80 で8時間、室温で5時間攪拌した。反応終了後、DMFを減圧留去し、アセトニトリルを加えたところ固体が析出したので、ろ集し、アセトニトリルでよく洗浄後乾燥して1-[(6-クロロピリジン-3-イル)メチル]ピリジン-2(1H)-イミン塩酸塩2.07g(収率44%)を得た。
1H-NMR(DMSO-d₆, ppm): 5.65(2H, s), 6.96(1H, t), 7.23(1H, m), 7.57(1H, d), 7.80(1H, m), 7.91(1H, m), 8.28(1H, m), 8.49(1H, d), 9.13(2H, brs)

前述の方法で得られた1-[(6-クロロピリジン-3-イル)メチル]ピリジン-2(1H)-イミン塩酸塩50mg(0.20mmol)を無水ジクロロメタン5mlに溶解し、氷冷下でDMAP122mg(1.00mmol)、無水トリフルオロ酢酸50mg(0.24mmol)の順に加えて、室温で1時間攪拌した。反応終了後、反応液をジクロロメタンで薄め、1%塩酸で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ジクロロメタンを減圧留去することで目的物を得た。収量42mg(収率67%)。NMRは前述の方法のものと一致した。

【0327】

合成例 1 5 : 2, 2 - ジブロモ - N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - アセタミド (化合物 2 4 1)

合成例 1 4 の別法に記載の方法で得られた1-[(6-クロロピリジン-3-イル)メチル]ピリジン-2(1H)-イミン塩酸塩200mg(0.78mmol)、DMAP238mg(1.95mmol)、EDC-HCl224mg(1.17mmol)を無水ジクロロメタン10mlに溶解し、ジブロモ酢酸101 μ l(

10

20

30

40

50

202mg, 1.17mmol) を加えて室温で一晩攪拌した。反応終了後、反応液をジクロロメタンで薄め、水で1回、1% HCl 水溶液で2回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮して目的物を得た。収量50mg (収率15%)

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) : 5.56 (2H, s), 5.99 (1H, s), 6.78 (1H, td), 7.33 (1H, d), 7.69 (1H, td), 7.76 (1H, dd), 7.93 (1H, dd), 8.39 (1H, d), 8.50 (1H, d)

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm) : 44.6, 53.1, 113.7, 121.9, 124.8, 130.1, 138.2, 139.7, 141.2, 149.5, 152.0, 159.4, 172.2

【0328】

合成例 16 : N - [1 - ((6 - クロロ - 5 - フルオロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド (化合物 2 2 7)

2 - クロロ - 3 - フルオロ - 5 - メチルピリジン 4.00g (27.6mmol) を四塩化炭素 80ml に溶かし、N - プロモスクシンイミド 7.37g (41.4mmol)、過酸化ベンゾイル 20mg を加えて一晩加熱還流した。反応終了後、反応液を室温に戻して減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 19 : 1) で精製して 5 - (プロモメチル) - 2 - クロロ - 3 - フルオロピリジン 3.06g (収率51%) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) : 4.45 (2H, s), 7.54 (1H, dd), 8.23 (1H, s)

上記の方法で得た 5 - (プロモメチル) - 2 - クロロ - 3 - フルオロピリジン 50mg (0.22mmol) を無水アセトニトリル 5ml に溶かし、合成例 14 の (1) に記載の方法で得られた 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - N - (ピリジン - 2 (1 H) - イリデン) アセタミド 42mg (0.22mmol)、炭酸カリウム 36mg (0.26mmol) の順に加えて 7 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温に戻して不溶物をろ過し、ろ液を減圧濃縮した。これにジエチルエーテルを加えたところ固体が析出したので、ろ集し、ジエチルエーテルで洗浄後デシケータで減圧乾燥して目的物を得た。収量 29mg (収率40%)。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) : 5.54 (2H, s), 6.89 (1H, td), 7.76 (1H, dd), 7.80 (1H, td), 7.85 (1H, d), 8.29 (1H, d), 8.57 (1H, d)

MS : m/z=334 (M+H)

【0329】

合成例 17 : N - [1 - ((6 - フルオロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド (化合物 2 2 9)

2 - フルオロ - 5 - メチルピリジン 500mg (4.50mmol) を四塩化炭素 50ml に溶解し、N - プロモスクシンイミド 1.20g (6.76mmol)、過酸化ベンゾイル 20mg を加えて 2.5 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温に戻して溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 19 : 1) で精製して 5 - プロモメチル - 2 - フルオロピリジン 300mg (収率35%) を得た。

【0330】

上記の方法で得た 5 - プロモメチル - 2 - フルオロピリジン 57mg (0.30mmol) を無水アセトニトリル 10ml に溶解し、合成例 14 の (1) に記載の方法で合成した 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - N - (ピリジン - 2 (1 H) - イリデン) アセタミド 57mg (0.30mmol)、炭酸カリウム 69mg (0.50mmol) の順に加えて 6 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温に戻して不溶物をろ過し、ろ液を減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 1 : 1 3 : 1) で精製して目的物を得た。収量 21mg (収率23%)。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) : 5.56 (2H, s), 6.89 (1H, td), 6.94 (1H, d), 7.79 (1H, td), 7.87 (1H, d), 8.03 (1H, m), 8.31 (1H, s), 8.54 (1H, d)

MS : m/z=300 (M+H)

【0331】

合成例 18 : N - [1 - ((6 - プロモピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド (化合物 2 3 1)

2 - プロモ - 5 - メチルピリジン 500mg (2.92mmol) を四塩化炭素 15ml に溶解し、N -

ブロモスクシンイミド623mg (3.50mmol)、過酸化ベンゾイル10mgを加えて19時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温に戻して減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン; 酢酸エチル = 19 : 1)で精製して2-ブロモ-5-ブロモメチルピリジン143mg(収率20%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 4.42(2H, s), 7.47(1H, d), 7.59(1H, dd), 8.38(1H, d)

上記の方法で得た2-ブロモ-5-ブロモメチルピリジン70mg(0.28mmol)を無水アセトニトリル10mlに溶かし、合成例14の(1)に記載の方法で合成した2,2,2-トリフルオロ-N-(ピリジン-2(1H)-イリデン)アセタミド54mg(0.28mmol)、炭酸カリウム46mg(0.34mmol)の順に加えて、6時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温に戻して不溶物をろ過し、ろ液を減圧濃縮した。これにジエチルエーテルを加えたところ固体が析出したので、ろ集し、ジエチルエーテルで洗浄後デシケーターで減圧乾燥して目的物を得た。収量81mg(収率82%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 5.52(2H, s), 6.88(1H, t), 7.48(1H, d), 7.78(2H, m), 7.84(1H, d), 8.44(1H, d), 8.53(1H, d)

MS : $m/z=360$ (M+H)

【0332】

合成例19 : 2-クロロ-N-[1-(6-クロロピリジン-3-イル)メチル]ピリジン-2(1H)-イリデン]アセタミド(化合物236)

合成例14の別法に記載の方法で得られた1-[1-(6-クロロピリジン-3-イル)メチル]ピリジン-2(1H)-イミン塩酸塩70mg(0.27mmol)を無水ジクロロメタン4mlに溶解し、DMAP82mg(0.67mmol)、クロロ酢酸25mg(0.27mmol)、EDC-HCl 62mg(0.32mmol)の順に加えて、室温で一晩攪拌した。反応終了後、ジクロロメタンを加えて薄め、水、1% HCl aq.で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮して目的物を得た。収量4mg(収率5%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 4.17(2H, s), 5.46(2H, s), 6.64(1H, td), 7.31(1H, d), 7.60(1H, td), 7.64(1H, dd), 7.80(1H, dd), 8.32(1H, d), 8.45(1H, d)

MS : $m/z=296$ (M+H)

【0333】

合成例20 : N-[1-(1-(6-クロロピリジン-3-イル)エチル)ピリジン-2(1H)-イリデン]-2,2,2-トリフルオロアセタミド(化合物237)

合成例14の(1)に記載の方法で得られた2,2,2-トリフルオロ-N-(ピリジン-2(1H)-イリデン)アセタミド44mg(0.23mmol)を無水アセトニトリル8mlに溶解し、Biosci. Biotechnol. Biochem., 67(5), 980-988, 2003に記載の方法で合成した1-(6-クロロピリジン-3-イル)エチル 4-メチルベンゼンスルホネート72mg(0.23mmol)、炭酸カリウム38mgを加えて、100分加熱還流した。反応終了後、反応液を室温に戻して不溶物をろ過して取り除き、ろ液を減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン: 酢酸エチル = 3 : 1)で精製して目的物を得た。収量24mg(収率32%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 1.89(3H, d), 6.89(1H, td), 7.08(1H, q), 7.32(1H, d), 7.66(1H, dd), 7.76(2H, m), 8.44(1H, d), 8.50(1H, d)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 19.2, 55.1, 115.1, 117.4(q), 122.0, 124.8, 133.7, 135.2, 138.4, 141.4, 148.6, 151.9, 159.1, 163.9(q)

MS : $m/z=330$ (M+H)

【0334】

合成例21 : N-[1-(6-クロロピリジン-3-イル)メチル]ピリジン-2(1H)-イリデン]-2,2-ジフルオロアセタミド(化合物238)

2-アミノピリジン400mg(4.26mmol)を無水ジクロロメタン10mlに溶解し、ジフルオロ酢酸322 μl (490mg, 5.11mmol)、EDC-HCl 982mg(5.10mmol)、DMAP 622mg(5.11mmol)を加えて、室温で61時間攪拌した。反応終了後、反応液をジクロロメタンで薄め、水で1回、1% HCl aq.で2回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮して2,2

10

20

30

40

50

- ジフルオロ - N - (ピリジン - 2 (1H) - イリデン) アセタミド 102mg (収率 14%) を得た。

¹H-NMR(CDCl₃, ppm) : 6.03(1H, t), 7.15(1H, m), 7.78(1H, td), 8.20(1H, d), 8.34(1H, dd), 8.72(1H, brs)

上記の方法で得られた 2, 2 - ジフルオロ - N - (ピリジン - 2 (1H) - イリデン) アセタミド 100mg (0.58mmol) を無水アセトニトリル 10ml に溶解し、2 - クロロ - 5 - クロロメチルピリジン 94mg (0.58mmol) を無水アセトニトリル 5ml に溶解して加え、続いて炭酸カリウム 84mg (0.63mmol) を加えて 140 分加熱還流した。反応終了後、反応液を室温に戻し、不溶物をろ過して取り除いて減圧濃縮した。これにエーテルを加えると固体が析出したので、ろ集し、よく乾燥して目的物を得た。収量 63mg (収率 37%)。

¹H-NMR(CDCl₃, ppm) : 5.52(2H, s), 5.90(1H, t), 6.79(1H, td), 7.33(1H, d), 7.71(1H, m), 7.77(1H, dd), 7.85(1H, dd), 8.45(1H, d), 8.50(1H, d)

¹³C-NMR(DMSO-d₆, ppm) : 53.0, 111.0(t), 115.2, 120.7, 124.7, 131.7, 140.6, 141.6, 143.2, 150.4, 150.9, 158.3, 169.4(t)

MS : m/z=298(M+H)

【0335】

合成例 22 : 2 - クロロ - N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1H) - イリデン] - 2 , 2 - ジフルオロアセタミド (化合物 239)

2 - アミノピリジン 200mg (2.13mmol) をジクロロメタン 5ml に溶解し、EDC-HCl 491mg (2.55mmol)、DMAP 311mg (2.55mmol)、クロロジフルオロ酢酸 187 μl (2.23mmol、290 mg) の順に加えて一晩攪拌した。反応終了後、反応液をジクロロメタンで薄め、水、1% 塩酸で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥して 2 - クロロ - 2 , 2 - ジフルオロ - N - (ピリジン - 2 (1H) - イリデン) アセタミド 105mg (収率 24%) を得た。

¹H-NMR(CDCl₃, ppm) : 7.19(1H, dd), 7.82(1H, m), 8.18(1H, d), 8.36(1H, d), 9.35(1H, brs)

上記の方法で合成した 2 - クロロ - 2 , 2 - ジフルオロ - N - (ピリジン - 2 (1H) - イリデン) アセタミド 68mg (0.33mmol) に、無水アセトニトリル 6ml に溶解した 2 - クロロ - 5 - クロロメチルピリジン 53mg (0.33mmol) を加え、続いて炭酸カリウム 50mg (0.36mmol) を加えて 1 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温に戻してから減圧濃縮した。これにジエチルエーテルを加えたところ固体が析出したので、ろ集し、乾燥することで目的物を得た。収量 49mg (収率 45%)。

¹H-NMR(CDCl₃, ppm) : 5.56(2H, s), 6.92(1H, t), 7.33(1H, d), 7.82(1H, m), 7.91(1H, dd), 8.02(1H, d), 8.45(1H, d), 8.48(1H, d)

¹³C-NMR(CDCl₃, ppm) : 53.8, 115.2, 120.1(t), 122.1, 124.8, 139.0, 140.0, 142.3, 150.0, 151.9, 159.1, 159.1, 165.8(t)

MS : m/z=332(M+H)

【0336】

合成例 23 : 2 , 2 , 2 - トリクロロ - N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1H) - イリデン] アセタミド (化合物 235)

合成例 14 の別法に記載の方法で得られた 1 - [(6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル] ピリジン - 2 (1H) - イミン塩酸塩 70mg (0.27mmol) を無水ジクロロメタン 4ml に溶解し、トリエチルアミン 94 μl (0.68mmol、68mg)、トリクロロアセチルクロリド 33 μg (0.27mmol、49mg) の順に加えて室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、水を加えて反応停止し、ジクロロメタンと水で分液した。有機層を水で 1 回、1% 塩酸で 2 回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮した。これにジエチルエーテルを加えたところ、固体が析出したので、ろ集、乾燥して目的物を得た。収量 61mg (収率 62%)。

¹H-NMR(CDCl₃, ppm) : 5.59(2H, s), 6.86(1H, t), 7.32(1H, d), 7.78(1H, td), 7.91(2H, m), 8.43(1H, d), 8.50(1H, d)

MS : m/z=364(M+H)

【0337】

合成例 24 : N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1

H) - イリデン] - 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパナミド (化合物 2 4 2)

2 - アミノピリジン300mg (3.19mmol) を無水ジクロロメタン15ml に溶解し、EDC-HCl 919mg (4.78mmol)、DMAP 583mg (4.78mmol)、ペンタフルオロプロピオン酸397 μ l (628mg、3.83mmol) の順に加えて室温で一晩攪拌した。反応終了後、反応液をジクロロメタンで薄め、水で1回、1%塩酸で2回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮して2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - N - (ピリジン - 2 (1H) - イリデン) プロパナミド85mg (収率11%) を得た。

【0338】

上記の方法で得た2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - N - (ピリジン - 2 (1H) - イリデン) プロパナミド77mg (0.32mmol) に、無水アセトニトリル8ml に溶解した2 - クロロ - 5 - クロロメチルピリジン52mg (0.32mmol)、炭酸カリウム49mg (0.35mmol) を加え、11時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温に戻して不溶物をろ過し、ろ液を減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 1 : 3) で精製して目的物を得た。収量12mg (収率10%)。

¹H-NMR(CDC13, , ppm) : 5.56(2H, s), 6.90(1H, td), 7.32(1H, d), 7.79(2H, m), 7.84(1H, d), 8.43(1H, d), 8.56(1H, d)

MS : m/z=366(M+H)

【0339】

合成例 2 5 : N - [1 - ((2 - クロロピリミジン - 5 - イル)メチル)ピリジン - 2 (1H) - イリデン] - 2, 2, 2 - トリフルオロアセタミド (化合物 2 4 3)

2 - クロロ - 5 - メチルピリミジン1.04g (8.13mmol) を四塩化炭素30ml に溶かし、N - プロモスクシンイミド1.73g (9.75mmol)、過酸化ベンゾイル20mgを加えて、6時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温に戻して減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 3 : 1) で精製して5 - プロモメチル - 2 - クロロピリジン641mg (収率38%) を得た。

¹H-NMR(CDC13, , ppm) : 4.42(2H, s), 8.66(2H, s)

上記の方法で得た5 - プロモメチル - 2 - クロロピリジン104mg (0.50mmol) を無水アセトニトリル6ml に溶解し、合成例 1 4 の (1) に記載の方法で得られた2, 2, 2 - トリフルオロ - N - (ピリジン - 2 (1H) - イリデン) アセタミド96mg (0.50mmol)、炭酸カリウム76mg (0.55mmol) を加えて1時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温に戻して不溶物をろ過して取り除き、ろ液を減圧濃縮した。これにジエチルエーテルを加えたところ固体が析出したので、ろ集し、ジエチルエーテルで洗浄後デシケーターに入れて減圧乾燥して目的物を得た。収量92mg (収率58%)。

¹H-NMR(CDC13, , ppm) : 5.54(2H, s), 6.98(1H, m), 7.87(1H, m), 8.18(1H, m), 8.48(1H, m), 8.83(2H, m)

¹³C-NMR(CDC13, , ppm) : 60.0, 115.6, 117.1(q), 122.1, 127.5, 139.2, 142.9, 158.8, 160.3(2C), 161.4, 163.8(q)

MS : m/z=317(M+H)

合成例 1 4 ~ 2 5 と同様の方法で得られた化合物のスペクトルデータを表 1 0 から 1 1 に示す。

【0340】

10

20

30

40

【表 10】

番号	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ, ppm)	IR (KBr, ν, cm ⁻¹) or MS
212	5.57 (2H, s), 6.92 (1H, td), 7.31 (1H, d), 7.80 (1H, td), 7.87 (1H, dd), 7.99 (1H, dd), 8.48 (2H, m)	m/z = 318 (M+H)
213	5.61 (2H, s), 6.93 (1H, dd), 7.88 (1H, s), 7.83 (1H, td), 7.97 (1H, d), 8.53 (1H, d)	m/z = 322 (M+H)
214	3.74 (3H, s), 5.40 (2H, s), 6.45 (1H, td), 7.29 (1H, d), 7.46 (2H, m), 7.73 (1H, dd), 8.12 (1H, dd), 8.40 (1H, d)	m/z = 278 (M+H)
215	5.53 (2H, s), 7.34 (1H, d), 7.71 (1H, dd), 7.87 (1H, dd), 7.94 (1H, s), 8.49 (1H, d), 8.55 (1H, s)	m/z = 350 (M+H)
216	5.54 (2H, s), 7.34 (1H, d), 7.70 (1H, m), 7.80 (1H, m), 7.88 (1H, dd), 8.48 (1H, d), 8.64 (1H, m)	m/z = 334 (M+H)
217	5.49 (2H, s), 6.85 (1H, dd), 7.35 (1H, d), 7.76 (1H, dd), 7.85 (1H, dd), 8.44 (1H, d), 8.62 (1H, s)	m/z = 350 (M+H)
218	5.56 (2H, s), 7.68 (1H, s), 7.74 (1H, dd), 7.84 (1H, d), 8.58 (1H, d)	m/z = 358 (M+H)
219	5.60 (2H, s), 7.69 (1H, s), 7.72 (1H, td), 7.86 (1H, m), 8.67 (1H, m)	m/z = 340 (M+H)
220	5.58 (2H, s), 6.90 (1H, d), 7.67 (1H, s), 7.90 (1H, d), 8.61 (1H, s)	m/z = 356 (M+H)
221	2.31 (3H, s), 5.50 (2H, s), 6.98 (1H, m), 7.34 (1H, d), 7.73 (1H, dd), 7.77 (2H, m), 8.42 (1H, d)	m/z = 330 (M+H)
222	2.40 (3H, s), 5.49 (2H, s), 6.70 (1H, dd), 7.32 (1H, d), 7.70 (1H, d), 7.86 (1H, dd), 8.37 (1H, s), 8.43 (1H, d)	m/z = 330 (M+H)
223	2.29 (3H, s), 5.52 (2H, s), 7.32 (1H, d), 7.62 (1H, s), 7.65 (1H, dd), 7.88 (1H, dd), 8.46 (1H, d), 8.50 (1H, d)	m/z = 330 (M+H)
224	5.58 (2H, s), 6.81 (1H, m), 7.37 (4H, m), 7.77 (2H, m), 8.50 (1H, d)	m/z = 281 (M+H)
225	5.52 (2H, s), 6.95 (1H, m), 7.30 (2H, d), 7.36 (2H, d), 7.75 (1H, td), 7.84 (1H, d), 8.47 (1H, d)	m/z = 315 (M+H)
226	5.57 (2H, s), 6.86 (1H, m), 7.26-7.35 (2H, m), 7.78 (1H, td), 7.86 (1H, m), 8.63 (2H, m), 8.67 (1H, d)	m/z = 282 (M+H)
227	5.54 (2H, s), 6.89 (1H, td), 7.76 (1H, dd), 7.80 (1H, td), 7.85 (1H, d), 8.29 (1H, d), 8.57 (1H, d)	m/z = 334 (M+H)
228	5.62 (2H, s), 6.90 (1H, t), 7.69 (1H, d), 7.81 (1H, t), 7.88 (1H, d), 8.06 (1H, d), 8.56 (1H, d), 8.78 (1H, s)	m/z = 350 (M+H)
229	5.56 (2H, s), 6.89 (1H, td), 6.94 (1H, d), 7.79 (1H, td), 7.87 (1H, d), 8.03 (1H, m), 8.31 (1H, s), 8.54 (1H, d)	m/z = 300 (M+H)
230	5.49 (2H, s), 6.89 (1H, t), 7.79-7.90 (2H, m), 8.04 (1H, d), 8.37 (1H, c), 8.56 (1H, m)	m/z = 350 (M+H)
231	5.52 (2H, s), 6.88 (1H, t), 7.48 (1H, d), 7.73 (2H, m), 7.84 (1H, d), 8.44 (1H, d), 8.53 (1H, d)	m/z = 360 (M+H)
232	5.52 (2H, s), 6.71 (1H, m), 7.35 (1H, d), 7.86 (1H, dd), 7.94 (1H, m), 8.33 (1H, dd), 8.44 (1H, d)	m/z = 334 (M+H)
233	5.53 (2H, s), 6.74 (1H, m), 7.33 (1H, d), 7.87 (1H, dd), 8.07 (1H, m), 8.29 (1H, dd), 8.45 (1H, d)	m/z = 334 (M+H)
234	5.54 (2H, s), 6.02 (1H, s), 6.77 (1H, t), 7.32 (1H, m), 7.69 (1H, m), 7.77 (1H, d), 7.89 (1H, m), 8.42 (1H, m), 8.49 (1H, s)	m/z = 330 (M+H)

10

20

30

【 0 3 4 1 】

【表 1 1】

番号	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ, ppm)	IR (KBr, ν, cm ⁻¹) or MS
235	5.59 (2H, s), 6.86 (1H, t), 7.32 (1H, d), 7.78 (1H, td), 7.91 (2H, m), 8.43 (1H, d), 8.50 (1H, d)	m/z = 364 (M+H)
236	4.17 (2H, s), 5.46 (2H, s), 6.64 (1H, td), 7.31 (1H, d), 7.60 (1H, td), 7.64 (1H, dd), 7.90 (1H, dd), 8.32 (1H, d), 8.45 (1H, d)	m/z = 296 (M+H)
237	1.89 (3H, d), 6.89 (1H, td), 7.08 (1H, q), 7.32 (1H, d), 7.86 (1H, dd), 7.76 (2H, m), 8.44 (1H, d), 8.50 (1H, d)	m/z = 330 (M+H)
238	5.52 (2H, s), 5.90 (1H, t), 6.79 (1H, td), 7.33 (1H, d), 7.71 (1H, m), 7.77 (1H, dd), 7.85 (1H, dd), 8.45 (1H, d), 8.50 (1H, d)	m/z = 298 (M+H)
239	5.56 (2H, s), 6.92 (1H, t), 7.33 (1H, d), 7.82 (1H, m), 7.91 (1H, dd), 8.02 (1H, d), 8.45 (1H, d), 8.48 (1H, d)	m/z = 332 (M+H)
240	5.53 (1H, d), 5.58 (1H, d), 6.06 (1H, s), 6.76 (1H, td), 7.32 (1H, d), 7.69 (1H, m), 7.70 (1H, m), 7.90 (1H, dd), 8.40 (1H, d), 8.50 (1H, d)	m/z = 374 (M+H)
241	5.56 (2H, s), 5.99 (1H, s), 6.78 (1H, td), 7.33 (1H, d), 7.69 (1H, td), 7.76 (1H, dd), 7.93 (1H, dd), 8.39 (1H, d), 8.50 (1H, d)	m/z = 418 (M+H)
242	5.56 (2H, s), 6.90 (1H, td), 7.32 (1H, d), 7.79 (2H, m), 7.84 (1H, d), 8.43 (1H, d), 8.56 (1H, d)	m/z = 366 (M+H)
243	5.54 (2H, s), 6.98 (1H, m), 7.87 (1H, m), 8.18 (1H, m), 8.48 (1H, m), 8.83 (2H, m)	m/z = 317 (M+H)
244	4.17 (2H, s), 5.46 (2H, s), 6.63 (1H, td), 7.31 (1H, d), 7.60 (1H, td), 7.65 (1H, dd), 7.90 (1H, dd), 8.32 (1H, d), 8.47 (1H, d)	

10

【 0 3 4 2】

20

比較例 1 : N - [(6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル] シアナミド (特開2003-26661 化合物 1))

プロモシアン220mg (2.09mmol) を無水クロロホルム10mlに溶解し、0 に冷却した。これに、2 - クロロ - 5 - アミノメチルピリジン500mg (3.49mmol) を無水クロロホルム10mlに溶解させたものを滴下し、0 で1時間攪拌した。反応液をろ過し、水を加えて分液後、クロロホルム層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル=1 : 1) で精製して標題化合物122mg (収率35%) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) : 4.21 (2H, s), 5.74 (1H, brs), 7.36 (1H, d), 7.71 (1H, dd), 8.30 (1H, d)

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm) : 46.5, 116.1, 124.8, 131.5, 138.9, 148.9, 151.4

30

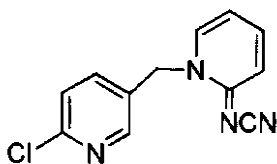
MS: m/z=166 (M-H)

【 0 3 4 3】

比較例 2 : N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] シアナミド (特許文献 6 化合物 2 0)

【 0 3 4 4】

【化 2 6】



40

【 0 3 4 5】

合成例 1 4 の別法に記載の方法で得た 1 - [(6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル] ピリジン - 2 (1 H) - イミン128mg (0.58mmol) を無水DMF 5mlに溶かし、NaH (油状、純度 6 0 %) 40mg (正味24mg, 1.04mmol) を加えて室温で 3 0 分攪拌した。これにプロモシアン60mg (0.57mmol) を加えて一晩攪拌した。反応終了後、反応液に水と酢酸エチルを加えて分液した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後減圧濃縮し、TLCプレート (0.5mmプレート 1 枚、酢酸エチル100%で展開) で精製して目的物を得た。収量14mg (収率10%) 。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) : 5.28 (2H, s), 6.55 (1H, m), 7.33 (2H, m), 7.56 (2H, m), 7.75 (1H, dd),

50

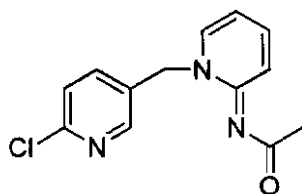
8.40(1H,d)

【0346】

比較例3：N-[1-(6-クロロピリジン-3-イル)メチル]ピリジン-2(2H)-イリデン]アセタミド(特許文献4 化合物2)

【0347】

【化27】



10

【0348】

合成例14の別法に記載の方法で得られた1-[(6-クロロピリジン-3-イル)メチル]ピリジン-2(1H)-イミン塩酸塩118mg(0.46mmol)に無水ジクロロメタン20mlを加え、トリエチルアミン159μl(1.16mmol、116mg)、アセチルクロリド33μlを加えて、室温で15分間攪拌した。反応液に水を加えて反応を停止し、クロロホルムと水で分液した。有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液で洗浄後濃縮し、ヘキサンを加えたところ固体が析出したので、ろ集、洗浄し、よく乾燥させて目的物を得た。収量21mg(収率17%)。

20

¹N-NMR(CDCl₃, ppm): 2.21(3H,s), 5.35(2H,s), 6.46(1H,m), 7.32(1H,d), 7.48(2H,m), 7.75(1H,d), 8.10(1H,dd), 8.45(1H,dd)

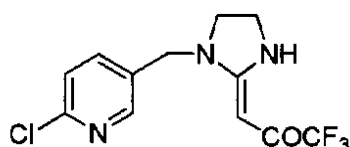
MS:m/z=262(M+H)

【0349】

比較例4：3-[1-(6-クロロピリジン-3-イル)メチル]イミダゾリジン-2-イリデン]-1,1,1-トリフルオロプロパン-2-オン(特許文献5 実施例4)

【0350】

【化28】



30

【0351】

NaH(油状、純度60%)1.30g(33.9mmol、780mg)に無水DMF15mlを加え、0に冷却した。ここに1,1,1-トリフルオロアセトン1.52ml(1.90g、17.0mmol)を滴下して、0で10分間攪拌した。これに二硫化炭素7.0ml(110mmol、8.35g)を加えて、50で1時間攪拌した。続いて、反応液を0に冷却して、ヨウ化メチル2.1ml(34.0mmol、4.81g)を加え、室温で一晩攪拌した。反応終了後、反応液を氷水に注ぎ込み、氷が溶けきるまで攪拌した。分液ロートに移し、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=95:5)で精製し、目的物を含むフラクションを集めて減圧濃縮した。これにヘキサンを加えたところ固体が析出したので、ろ集し、ヘキサンで洗浄後よく乾燥して、1,1,1-トリフルオロ-4,4-ビス(メチルチオ)3-ブテン-2-オン460mg(収率13%)を得た。

40

¹N-NMR(CDCl₃, ppm): 2.56(3H,s), 2.58(2H,s), 6.25(1H,s)

また、2-クロロ-5-クロロメチルピリジン2.0g(12.4mmol)にエチレンジアミン20mlを加えて、一晩攪拌した。反応終了後、減圧濃縮し、アセトニトリルを加えて不溶物をろ過して取り除いた。これを減圧濃縮してN-(6-クロロピリジン-3-イル)メチルエタン-1,2-ジアミン2.45g(収率:100%)を得た。

50

【0352】

上記の方法で得られた1,1,1-トリフルオロ-4,4-ビス(メチルチオ)3-ブテン-2-オン60mg(0.28mmol)に、上記の方法で得られたN-(6-クロロピリジン-3-イル)メチル)エタン-1,2-ジアミン77mg(0.42mmol)を無水アセトニトリル8mlに溶解して加え、40分間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温に戻して減圧濃縮し、酢酸エチルと水を加えて分液した。有機層を無水硫酸マグネシウムで洗浄後減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=3:1)で精製して目的物を得た。収量59mg(収率69%)。

¹N-NMR(CDCI₃, ppm): 3.49(2H, t), 3.78(2H, t), 4.40(2H, s), 5.13(1H, s), 7.37(1H, d), 7.56(1H, dd), 8.31(1H, d), 9.34(1H, brs)

m/z=306(M+H)

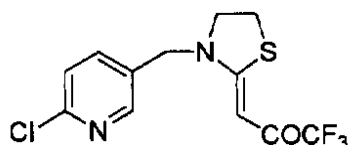
10

【0353】

比較例5: 3-[3-(6-クロロピリジン-3-イル)メチル)チアゾリジン-2-イリデン]-1,1,1-トリフルオロプロパン-2-オン(特許文献5 実施例3)

【0354】

【化29】



20

【0355】

比較例4に記載の方法で得た1,1,1-トリフルオロ-4,4-ビス(メチルチオ)3-ブテン-2-オン100mg(0.46mmol)に、エタノール10mlに溶解した2-アミノエタンチオール36mg(0.46mmol)を加え、6時間加熱還流した後、室温で13時間攪拌した。反応終了後、エタノールを減圧留去し、酢酸エチルに溶かして水で1回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後減圧濃縮して1,1,1-トリフルオロ-3-(チアゾリジン-2-イリデン)プロパン-2-オン73mg(収率81%)を得た。

¹N-NMR(CDCI₃, ppm): 3.35(2H, m), 4.02(2H, m), 5.61(1H, s), 10.40(1H, brs)

上記の方法で得た1,1,1-トリフルオロ-3-(チアゾリジン-2-イリデン)プロパン-2-オン65mg(0.33mmol)に、無水アセトニトリル8mlに溶解した2-クロロ-5-クロロメチルピリジン80mg(0.50mmol)、炭酸カリウム69mg(0.50mmol)を加え、2時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温に戻して、不溶物をろ過して取り除いた後、減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=1:11:3)で精製して目的物を得た。収量53mg(収率50%)

¹N-NMR(CDCI₃, ppm): 3.20(2H, t), 3.73(2H, t), 4.61(2H, s), 5.80(1H, s), 7.36(1H, d), 7.53(1H, dd), 8.31(1H, d)

MS: m/z=323(M+H)

30

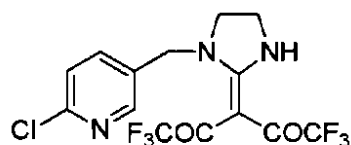
【0356】

比較例6: 3-[1-(6-クロロピリジン-3-イル)メチル)イミダゾリジン-2-イリデン]-1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロペンタン-2,4-ジオン(特許文献5 実施例5)

40

【0357】

【化30】



【0358】

50

比較例 4 に記載の方法で得られた 3 - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) イミダゾリジン - 2 - イリデン] - 1 , 1 , 1 - トリフルオロプロパン - 2 - オン 31mg (0.10mmol) を無水ジクロロメタン 2ml に溶解し、ピリジン 20 μ l (0.25mmol、20mg)、トリフルオロ酢酸無水物 28 μ l (0.20mmol、42mg) の順に加え、室温で 30 分攪拌した。TLC で反応の進行を確認したところ、原料が残っていたので、トリフルオロ酢酸無水物 84 μ l (0.60mmol、62mg) を追加して 1 時間室温で攪拌した。反応終了後、反応液を減圧濃縮して、TLC プレート (0.5mm プレート 1 枚、ヘキサン : 酢酸エチル = 2 : 8 で展開) で精製して目的物を得た。収量 30mg (収率 75%)。

$^1\text{N-NMR}$ (CD_3OD , , ppm) : 3.87(4H, m), 4.51(2H, s), 7.50(1H, d), 7.82(1H, dd), 8.35(1H, d)
MS: m/z=402(M+H)

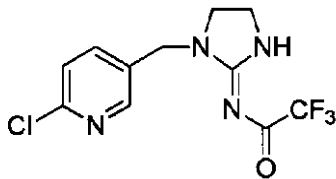
10

【 0 3 5 9 】

比較例 7 : N - [1 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) イミダゾリジン - 2 - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド (特許文献 5 実施例 7)

【 0 3 6 0 】

【 化 3 1 】



20

【 0 3 6 1 】

ジメチルカルボニミドジチオエートメタンスルホン酸塩 4.25g (18.2mmol) をピリジン 30ml に溶解し、無水トリフルオロ酢酸 3.80ml (5.73g, 27.3mmol) を滴下し、室温で一晩攪拌した。反応液を減圧濃縮し、ジクロロメタンと水で分液した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮して、ジメチル (2 , 2 , 2 - トリフルオロアセチル) カルボニミドジチオエート 5.36g (収率 100%) を得た。

比較例 4 に記載の方法で、N - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) エタン - 1 , 2 - ジアミン 4.61g (24.9mmol) を合成した。これを無水アセトニトリル 40ml に溶解し、上記の方法で得たジメチル (2 , 2 , 2 - トリフルオロアセチル) カルボニミドジチオエート 4.60g (21.3mmol) を加え、90 分間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温に戻してから溶媒を減圧留去し、析出した固体をろ集し、少量のアセトニトリルで洗浄することで目的物を得た。収量 2.17g (収率 33%)。

30

$^1\text{N-NMR}$ (CDCl_3 , , ppm) : 3.50(2H, m), 3.76(2H, m), 4.60(2H, s), 7.34(1H, d), 7.70(1H, dd), 8.33(1H, d)

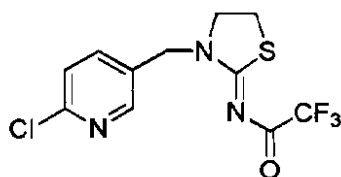
融点 ; 168-170

【 0 3 6 2 】

比較例 8 : N - [3 - ((6 - クロロピリジン - 3 - イル) メチル) チアゾリジン - 2 - イリデン] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセタミド (特許文献 5 実施例 6)

【 0 3 6 3 】

【 化 3 2 】



40

【 0 3 6 4 】

2 - アミノエタンチオール 77mg (1.0mmol) にエタノール 20ml を加え、比較例 7 に記載の方法で合成したジメチル (2 , 2 , 2 - トリフルオロアセチル) カルボニミドジチオエ

50

ート216mmol (1.0mmol) を加えて、室温で一晩攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル = 1 : 1）で精製して2, 2, 2 - トリフルオロ - N - (チアゾリジン - 2 - イリデン) アセタミド100mg (収率51%) を得た。この反応を同様の合成法で再度行い、2, 2, 2 - トリフルオロ - N - (チアゾリジン - 2 - イリデン) アセタミドを合わせて350mg得た。

【0365】

上記の方法で得た2, 2, 2 - トリフルオロ - N - (チアゾリジン - 2 - イリデン) アセタミド162mg (0.82mmol) にDMF2ml、THF18mlを加え、2 - クロロ - 5 - クロロメチルピリジン198mg (1.23mmol)、炭酸カリウム150mg (1.09mmol) を加えて20時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温に戻して不溶物をろ過し、ろ液を減圧濃縮した。これをTLCプレート (0.5mmプレート2枚、酢酸エチル100%で展開) で精製して目的物を得た。収量230mg (収率87%)。

¹N-NMR (CDCl₃, ppm) : 3.27(2H, m), 3.73(2H, m), 4.86(2H, s), 7.36(1H, d), 7.72(1H, dd), 8.36(1H, d)

融点 : 96

【0366】

[製剤例]

製剤例1 [粒剤]

化合物1	5重量%	
ベントナイト	40重量%	20
タルク	10重量%	
クレー	43重量%	
リグニンスルホン酸カルシウム	2重量%	

上記成分を均一に粉碎混合し、水を加えてよく練合した後、造粒乾燥して粒剤を得た。

【0367】

製剤例2 [粒剤]

化合物212	2重量%	
サンエキスP 252	5重量%	
結合剤	1.5重量%	
造粒性改良剤	0.5重量%	30
クレー	91重量%	

上記成分を均一に粉碎混合し、水を加えてよく練合した後、造粒乾燥して粒剤を得た。

【0368】

製剤例3 [水和剤]

化合物3	30重量%	
クレー	50重量%	
ホワイトカーボン	2重量%	
ケイソウ土	13重量%	
リグニンスルホン酸カルシウム	4重量%	
ラウリル硫酸ナトリウム	1重量%	40

上記成分を均一に混合し、粉碎して水和剤を得た。

【0369】

製剤例4 [顆粒水和剤]

化合物212	30重量%	
クレー	60重量%	
デキストリン	5重量%	
アルキルマレイン酸共重合体	4重量%	
ラウリル硫酸ナトリウム	1重量%	

上記成分を均一に粉碎混合し、水を加えてよく練合した後、造粒乾燥して顆粒水和剤を得た。

10

20

30

40

50

【 0 3 7 0 】

製剤例 5 [フロアブル剤]

化合物 8	2.5 重量%	
POEポリスチリルフェニルエーテル硫酸塩	5 重量%	
プロピレングリコール	6 重量%	
ベントナイト	1 重量%	
キサントガム 1%水溶液	3 重量%	
PRONAL EX - 300 (東邦化学工業株式会社)	0.05 重量%	
ADDAC 827 (ケイ・アイ化成株式会社)	0.02 重量%	
水	加えて 100 重量%	10

上記配合からキサントガム1%水溶液と適当量の水を除いた全量を予備混合した後、湿式粉碎機にて粉碎した。その後、キサントガム1%水溶液と残りの水を加え100重量%としてフロアブル剤を得た。

【 0 3 7 1 】

製剤例 6 [乳剤]

化合物 1	1.5 重量%	
N, N - ジメチルホルムアミド	2.0 重量%	
ソルベッソ 150 (エクソンモービル有限会社)	5.5 重量%	
ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル	1.0 重量%	

上記成分を均一に混合、溶解して乳剤を得た。

20

【 0 3 7 2 】

製剤例 7 [粉剤]

化合物 1 4	2 重量%	
クレー	60 重量%	
タルク	37 重量%	
ステアリン酸カルシウム	1 重量%	

上記成分を均一に混合して粉剤を得た。

【 0 3 7 3 】

製剤例 8 [DL粉剤]

化合物 1	2 重量%	30
DLクレー	94.5 重量%	
ホワイトカーボン	2 重量%	
ステアリン酸カルシウム	1 重量%	
軽質流動パラフィン	0.5 重量%	

上記成分を均一に混合して粉剤を得た。

【 0 3 7 4 】

製剤例 9 [微粒剤 F]

化合物 3	2 重量%	
キャリアー	94 重量%	
ホワイトカーボン	2 重量%	40
ハイゾール SAS - 296	2 重量%	

上記成分を均一に混合して粉剤を得た。

【 0 3 7 5 】

製剤例 10 [液化滴剤]

化合物 1	1.0 重量%	
ベンジルアルコール	74.9 重量%	
プロピレンカーボネート	1.5 重量%	
BHT	0.1 重量%	

上記成分を均一に攪拌、溶解して液化滴剤を得た。

【 0 3 7 6 】

50

製剤例 1 1 [液化滴剤]

化合物 2 1 2	4 8 重量 %
エタノール	5 2 重量 %

上記成分を均一に混合して液化滴剤を得た。

【 0 3 7 7 】

また本発明化合物と別の有害生物防除剤の混合組成物の例を以下に記す。

【 0 3 7 8 】

製剤例 1 2 [粒剤]

化合物 2 1 2	2 重量 %
プロペナゾール	
2 4 重量 %	
結合剤	3 . 0 重量 %
造粒性改良剤	0 . 5 重量 %
クレー	7 0 . 5 重量 %

上記成分を均一に粉碎混合し、水を加えてよく練合した後、造粒乾燥して粒剤を得た。

【 0 3 7 9 】

[試験例]

< 茎葉散布処理試験 >

試験例 1 - 1 コナガ防除試験

ポット栽培のキャベツから直径5.0cmのリーフディスクを切り抜き、これに50%アセトン水(0.05%Tween20加用)となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を散布した。風乾後、これに2令幼虫を放飼した。その後、これを25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。放飼3日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。2連制試験。

【 0 3 8 0 】

死虫率(%) = { 死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数) } × 1 0 0

【 0 3 8 1 】

その結果、500ppmの茎葉処理により、化合物9,10,49,196,211,81,82,89,92,104,107,108,109,110,111,112,114,128,131,140,141,144,145,146,152,165,167,170,171,172,176,179,180,181,183,184,186,188,189,190,193,194,212,219,226,227,229,230,234,235,237,239,240,241,242,243

が死虫率80%以上の殺虫活性を示した。

【 0 3 8 2 】

試験例 1 - 2 コナガ防除試験

ポット栽培のキャベツから直径5.0cmのリーフディスクを切り抜き、これに50%アセトン水(0.05%Tween20加用)となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を散布した。風乾後、これに2令幼虫を放飼した。その後、これを25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。放飼3日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。2連制試験。

【 0 3 8 3 】

死虫率(%) = { 死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数) } × 1 0 0

【 0 3 8 4 】

その結果、100ppmの茎葉処理により、化合物81,89,92,107,111,112,114,128,152,171,183,184,186,189,190,193,194,211,212,213,215,216,218,219,227,229,230,231,234,235,237,238,239,242,243

が死虫率80%以上の殺虫活性を示した。

【 0 3 8 5 】

試験例 2 ハスモンヨトウ防除試験

ポット栽培のキャベツから直径5.0cmのリーフディスクを切り抜き、これに50%アセトン水(0.05%Tween20加用)となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を散布

10

20

30

40

50

した。風乾後、これに3令幼虫を放飼した。その後、これを25℃の恒温室（16時間明期-8時間暗期）に放置した。放飼3日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。2連制試験。

【0386】

$$\text{死虫率}(\%) = \{ \text{死亡虫数} / (\text{生存虫数} + \text{死亡虫数}) \} \times 100$$

【0387】

その結果、500ppmの茎葉処理により、化合物46,202,68,82,89,92,96,104,108,128,140,176,184,189,190,193,212,219,227,229,230,239が死虫率80%以上の殺虫活性を示した。

【0388】

試験例3-1 ワタアブラムシ防除試験

ポット栽培のキュウリから直径2.0cmのリーフディスクを切り抜き、これに50%アセトン水（0.05%Tween20加用）となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を散布した。風乾後、これに1令幼虫を放飼した。その後、これを25℃の恒温室（16時間明期-8時間暗期）に放置した。放飼3日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。2連制試験。

【0389】

$$\text{死虫率}(\%) = \{ \text{死亡虫数} / (\text{生存虫数} + \text{死亡虫数}) \} \times 100$$

【0390】

その結果、500ppmの茎葉処理により、化合物1,2,3,6,7,8,9,10,12,14,15,18,20,21,22,25,27,29,30,31,32,33,34,36,37,41,42,43,44,45,46,49,50,52,58,61,68,69,71,72,73,76,77,79,81,82,83,85,88,89,92,96,100,101,102,103,104,119,122,131,132,135,139,165,167,170,179,182,183,184,186,189,192,193,194,196,199,200,202,208,210,211,212,219,221,222,223,225,226,227,228,229,230,233,234,235,237,239,243が死虫率80%以上の殺虫活性を示した。

【0391】

一方、特許文献1（特開2003-26661号公報）に記載の化合物1（N-[(6-クロロピリジン-3-イル)メチル]シアナミド)同じ方法で試験したところ、500ppmの茎葉処理によるワタアブラムシの死虫率は65%であった。

【0392】

試験例3-2 ワタアブラムシ防除試験

ポット栽培のキュウリから直径2.0cmのリーフディスクを切り抜き、これに50%アセトン水（0.05%Tween20加用）となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を散布した。風乾後、これに1令幼虫を放飼した。その後、これを25℃の恒温室（16時間明期-8時間暗期）に放置した。放飼3日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。2連制試験。

【0393】

$$\text{死虫率}(\%) = \{ \text{死亡虫数} / (\text{生存虫数} + \text{死亡虫数}) \} \times 100$$

【0394】

その結果、100ppmの茎葉処理により、化合物1,2,3,6,7,8,9,10,14,245,18,21,34,43,49,50,71,76,83,85,86,88,89,90,91,92,93,94,96,97,102,105,113,128,131,137,138,139,140,141,145,149,152,157,163,183,186,196,199,200,204,208,212,213,214,215,216,219,222,223,225,226,227,228,229,230,232,233,234,235,236,237,238,239,240,241,242,243,244が死虫率80%以上の殺虫活性を示した。

【0395】

試験例3-3 ワタアブラムシ防除試験

ポット栽培のキュウリから直径2.0cmのリーフディスクを切り抜き、これに50%アセトン水（0.05%Tween20加用）となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を散布した。風乾後、これに1令幼虫を放飼した。その後、これを25℃の恒温室（16時間明期-8時間暗期）に放置した。放飼3日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。2連制試験。

10

20

30

40

50

【0396】

死虫率(%) = {死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数)} × 100

【0397】

その結果、20ppmの茎葉処理により、化合物1,2,3,6,7,8,14,18,21,82,86,88,89,90,91,94,95,128,137,138,157,199,200,212,213,214,219,226,227,229,230,231,233,234,235,236,237,238,239,240,241,242,243,244が死虫率80%以上の殺虫活性を示した。

【0398】

試験例4 モモアカアブラムシ防除試験

ポット栽培のキャベツから直径2.8cmのリーフディスクを切り抜き、これにアブラムシ成虫を4頭放飼した。その1日後、成虫を取り除いて、リーフディスクに産下された1令幼虫の数を10頭に調整した。その後、この孵化幼虫の寄生するリーフディスクに、50%アセトン水(0.05%Tween20加用)となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を散布した。風乾後、シャーレに蓋をして、25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。放飼3日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。2連制試験。

10

【0399】

死虫率(%) = {死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数)} × 100

【0400】

その結果、100ppmの茎葉処理により、化合物1,2,3,6,7,8,9,10,11,212が、死虫率80%以上の殺虫活性を示した。

【0401】

20

試験例5 ヒメトビウンカ防除試験

ポット栽培のイネ苗に、50%アセトン水(0.05%Tween20加用)となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を茎葉散布処理した。風乾後、これに2令幼虫を放飼した。その後、25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。放飼3日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。2連制試験。

【0402】

死虫率(%) = {死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数)} × 100

【0403】

その結果、100ppmの茎葉処理により、化合物212,213,215,216,227,229,230が、死虫率80%以上の殺虫活性を示した。

30

【0404】

試験例6 トビイロウンカ防除試験

ポット栽培のイネ苗に、50%アセトン水(0.05%Tween20加用)となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を茎葉散布処理した。風乾後、これに2令幼虫を放飼した。その後、25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。放飼6日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。2連制試験。

【0405】

死虫率(%) = {死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数)} × 100

【0406】

その結果、100ppmの茎葉処理により、化合物1,2,3,6,7,8が、死虫率80%以上の殺虫活性を示した。

40

【0407】

試験例7 セジロウンカ防除試験

ポット栽培のイネ苗に、50%アセトン水(0.05%Tween20加用)となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を茎葉散布処理した。風乾後、これに2令幼虫を放飼した。その後、25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。放飼4日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。2連制試験。

【0408】

死虫率(%) = {死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数)} × 100

【0409】

50

その結果、100ppmの茎葉処理により、化合物1が、死虫率80%以上の殺虫活性を示した。

【0410】

試験例8 ツマグロヨコバイ防除試験

ポット栽培のイネ苗に、50%アセトン水(0.05%Tween20加用)となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を茎葉散布処理した。風乾後、これに2令幼虫を放飼した。その後、25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。放飼4日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。2連制試験。

【0411】

死虫率(%) = {死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数)} × 100

10

【0412】

その結果、100ppmの茎葉処理により、化合物1,212が、死虫率80%以上の殺虫活性を示した。

【0413】

試験例9 オンシツコナジラミ防除試験

ポット栽培のキュウリにオンシツコナジラミ成虫を放飼し、1晩産卵させた。産卵開始1日後、成虫を除去し、これを25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。産卵終了3日後に、キュウリより直径2.0cmのリーフディスクを切り抜き、産卵を確認した後、これに50%アセトン水(0.05%Tween20加用)となるように調製した所定濃度の薬液を散布した。散布後、これを25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。散布14日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。2連制試験。

20

【0414】

死虫率(%) = {(産卵数 - 生存虫数) / 産卵数} × 100

【0415】

その結果、100ppmの茎葉処理により、化合物212,229,230が死虫率80%以上の高い殺虫活性を示した。

【0416】

また、20ppmの茎葉処理により、化合物213が死虫率80%以上の高い殺虫活性を示した。

【0417】

30

試験例10-1 ミカンキイロアザミウマ防除試験

ポット栽培のインゲンから直径2.8cmのリーフディスクを切り抜き、これに50%アセトン水(0.05%Tween20加用)となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を散布した。風乾後、これに1令幼虫を放飼した。その後、これを25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。放飼3日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。2連制試験。

【0418】

死虫率(%) = {死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数)} × 100

【0419】

その結果、500ppmの茎葉処理により、化合物49,50,85,86,90,91,93,94,104,107,108,114,128,131,135,137,140,141,144,145,146,147,152,167,170,171,172,176,181,182,183,184,186,189,190,193,196,199,200,208,211,212,222,226,227,229,230,231,237,240,242,243が死虫率80%以上の高い殺虫活性を示し、200ppmの茎葉処理により、化合物1,2,3,6,7,8,9,10が死虫率80%以上の高い殺虫活性を示した。

40

【0420】

試験例10-2 ミカンキイロアザミウマ防除試験

ポット栽培のインゲンから直径2.8cmのリーフディスクを切り抜き、これに50%アセトン水(0.05%Tween20加用)となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を散布した。風乾後、これに1令幼虫を放飼した。その後、これを25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。放飼3日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した

50

。2連制試験。

【0421】

死虫率(%) = {死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数)} × 100

【0422】

その結果、100ppmの茎葉処理により、化合物2,3,6,7,8,9,10,90,91,104,128,137,186,193,212,213,216,238が死虫率80%以上の高い殺虫活性を示した。

【0423】

試験例11 アカヒゲホソミドリカスミカメ防除試験

50%アセトン水(0.05%Tween20加用)となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液に、播種4日後のコムギ苗茎葉部を30秒間浸漬した。風乾後、これをガラス筒に入れて、さらに、同じガラス筒中にアカヒゲホソミドリカスミカメ2令幼虫2頭を放飼した。放虫後、筒に蓋をして25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)にて放置した。試験中コムギに給水するため、ガラス筒下からコムギに水を吸わせた。処理3日後に幼虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。

死虫率(%) = {死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数)} × 100

【0424】

その結果、50ppmの薬液へ浸漬処理により、化合物132,141,144,183,184,189,190,192,193,194,212,227,229,230,231,233,236,239,242,243が、死虫率80%以上の殺虫活性を示した。

【0425】

試験例12 チャバネアオカメムシ防除試験

野外において採集したリンゴ幼果に、50%アセトン水(0.05%Tween20加用)となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を散布した。風乾後、これをプラスチックカップに入れ、さらに、チャバネアオカメムシ成虫2頭を放飼した。放虫後、25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)にて放置した。放飼6日後に成虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。

【0426】

死虫率(%) = {死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数)} × 100

【0427】

その結果、50ppmの茎葉処理により、化合物212が、死虫率80%以上の殺虫活性を示した。

【0428】

試験例13 イネドロオイムシ防除試験

野外採集した成虫の背面に、アセトンにて所定濃度に調製した本発明化合物の薬剤液1μL(/1頭)をマイクロシリンジにより局所施用処理した。薬剤処理後、1株当たり5頭となるように、成虫をイネ苗へ移して、25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。処理48時間後に、成虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。

【0429】

死虫率(%) = {死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数)} × 100

【0430】

その結果、0.5μg/頭の処理量において、化合物1,8,212が死虫率80%以上の高い殺虫効果を示した。

【0431】

試験例14 イエバエ防除試験

室内にて飼育している雌成虫の背面に、アセトンにて所定濃度に調製した本発明化合物の薬剤液を1μL(/1頭)処理した。薬剤処理後、カップ当たり5頭となるように、成虫をプラスチックカップへ移して、25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。処理24時間後に、成虫の苦悶状況を観察し、次式に従って苦悶虫率を算出した。試験は、2連制により行った。

【0432】

10

20

30

40

50

苦悶虫率(%) = { 苦悶虫数 / (生存虫数 + 苦悶虫数) } × 100

【0433】

その結果、2 μg/頭の処理量において、化合物33,212,213,214,216が苦悶虫率80%以上の高い殺虫効果を示した。

【0434】

< 根浸漬処理試験 >

試験例 1 5 ヒメトビウンカ防除試験

播種48時間後のコムギ苗根部を、10%アセトン水となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を処理した。72時間根部より薬剤を吸収させた後、これにヒメトビウンカ2令幼虫を10頭ずつ放飼した。その後、25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。放飼4日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。試験は2連制により行った。

【0435】

死虫率(%) = { 死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数) } × 100

【0436】

その結果、20 μg/苗の処理量において、化合物212,213,215,216,222,223,226,227,228,230,231,233,234,235,237,212,213,214,215,216,222,223,227,228,229,231,233,234,235,237,238,239,240,241が、死虫率80%以上の高い殺虫活性を示した。

【0437】

< 土壌灌注処理試験 >

試験例 1 6 ヒメトビウンカ防除試験

ポット栽培のイネ苗に、10%アセトン水となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を土壌灌注処理した。処理3日後、これにヒメトビウンカ2令幼虫を10頭ずつ放飼した。その後、25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。放飼3日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。試験は2連制により行った。

【0438】

死虫率(%) = { 死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数) } × 100

【0439】

その結果、0.05mg/苗の処理量において、化合物212,227,229,231,233,237,238,239,242,243が、死虫率80%以上を、0.005mg/苗の処理量において、化合物212は死虫率95%の高い殺虫活性を示した。

【0440】

試験例 1 7 セジロウンカ防除試験

ポット栽培のイネ苗に、10%アセトン水となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を土壌灌注処理した。処理3日後、これにセジロウンカ2令幼虫を10頭ずつ放飼した。その後、25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。放飼3日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。試験は2連制により行った。

【0441】

死虫率(%) = { 死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数) } × 100

【0442】

その結果、0.05mg/苗の処理量において、化合物212,227,229,231が、死虫率80%以上の高い殺虫活性を示した。

【0443】

試験例 1 8 イネミズゾウムシ防除試験

ポット栽培のイネ苗に、10%アセトン水となるように調製した薬液を土壌灌注処理した。処理2日後、これにイネミズゾウムシ成虫を5頭ずつ放飼した。その後、25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。放飼3日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。試験は2連制により行った。

【0444】

死虫率(%) = { 死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数) } × 100

10

20

30

40

50

【0445】

その結果、0.1mg/苗の処理量において、化合物212が、死虫率80%以上の高い殺虫活性を示した。

【0446】

< 薬剤低感受性害虫に対する効果 >

試験例 19 トビイロウンカ防除試験

ポット栽培のイネ苗に、10%アセトン水となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を土壌灌注処理した。処理3日後、これに薬剤低感受性トビイロウンカ2令幼虫を10頭ずつ放飼した。その後、25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。放飼3日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。試験は2連制により行った。

10

【0447】

死虫率(%) = {死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数)} × 100

【0448】

なお、試験害虫は、長期間室内において累代飼育された虫(感受性系統)、(I)2007年熊本県内、(II)2005年福岡県内において、それぞれ採集された後、室内において累代飼育された虫(野外採集系統)を使用した。

【0449】

その結果、化合物212はいずれの系統に対しても0.05mg/苗の処理で死虫率100%、0.005mg/苗の処理で死虫率90%以上を示した。一方、イミダクロプリドは、0.05mg/苗の処理で死虫率(感受性系統)100%、(I)40%、(II)60%であった。

20

【0450】

この結果より、化合物212は、イミダクロプリド低感受性のトビイロウンカに対して、高い殺虫活性を有することが示された。

【0451】

試験例 20 ヒメトビウンカ防除試験

ポット栽培のイネ苗に、10%アセトン水となるように調製した所定濃度の本発明化合物の薬液を土壌灌注処理した。処理3日後、これに薬剤低感受性ヒメトビウンカ2令幼虫を10頭ずつ放飼した。その後、25℃の恒温室(16時間明期-8時間暗期)に放置した。放飼3日後に虫の生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。試験は2連制により行った。

30

【0452】

死虫率(%) = {死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数)} × 100

【0453】

なお、試験害虫は、長期間室内において累代飼育された虫(感受性系統)、2006年熊本県内において採集された後、室内において累代飼育された虫(野外採集系統)を使用した。

【0454】

その結果、化合物212はいずれの系統に対しても0.01mg/苗の処理で死虫率100%、0.005mg/苗の処理で死虫率90%以上を示した。一方、イミダクロプリドは、0.01mg/苗の処理で死虫率(感受性系統)100%、(野外採集系統)50%であった。また、フィプロニルは、0.01mg/苗の処理で死虫率(感受性系統)100%、(野外採集系統)70%であった。

40

【0455】

この結果より、化合物212は、イミダクロプリド、および、フィプロニル低感受性のヒメトビウンカに対して、高い殺虫活性を有することが示された。

【0456】

試験例 21 化合物212及びイミダクロプリドのイエバエ粗酵素抽出液を用いたin vitro 代謝試験

Pest Management Science(2003),59(3),347-352、およびJournal of Pesticide Science(2004),29(2),110-116に記載されているように、イミダクロプリドは酸化的な代謝を受け、不活化されることが知られており、抵抗性獲得の機構のひとつとしても考えられている。このような抵抗性を獲得した害虫に対する効果を確認するために以下の実験を行

50

った。

【0457】

イエバエ成虫(0.645g)に、10mLのリン酸カリウム緩衝液(pH7.4, 1mM EDTA含有)を添加し、ヒスコトロン(日音医理科器械製作所)により十分に磨砕した。その後、10,000g、15分間の条件にて、磨砕物を遠心分離した。得られた上清液を、さらに、100,000g、60分間の条件で遠心分離を行い、沈殿物を得た。この沈殿物を1mLのリン酸カリウム緩衝液に溶解させ、これを粗酵素液として使用した。酵素抽出作業は、全て氷上、もしくは、4の条件で行った。

【0458】

1.5mL容のチューブに以下の割合で試薬を混合し、25℃で40時間反応させた。反応後、アセトン1mLを加えて攪拌し、生じた沈殿を12000rpmで5分間遠心除去した。上清のアセトンを留去し、LC/MSに注入して分析を行った。

10

【0459】

上記粗酵素抽出液：300uL

化合物のDMSO溶液：5uL

グルコース6リン酸溶液：5uL

NADP⁺溶液：5uL

グルコース6リン酸デヒドロゲナーゼ溶液：5uL

リン酸カリウム緩衝液(pH7.4, 1mM EDTA含有)：180uL

【0460】

20

<分析条件>

カラム：カプセルパックC18MG

移動相組成：

0~3分：85%水、5%アセトニトリル、10%ギ酸水溶液(0.1v/v%)

3~30分：85%水、5%アセトニトリル、10%ギ酸水溶液(0.1v/v%)

30.1~36分：90%アセトニトリル、10%ギ酸水溶液(0.1v/v%)

カラム温度：40℃ 流速：0.35mL/分 注入量：100uL

UV波長：化合物212：325nm

：イミダクロプリド：300nm

【0461】

30

その結果、代謝物の面積%の合計は、化合物番号212が0.08であるのに対し、イミダクロプリドは2.55であり、イミダクロプリドと比較して、化合物番号212の代謝物の量は少なかった。以上の結果により、イミダクロプリドを代謝不活化する抵抗性害虫に対しても、化合物212が有効に防除できることが示された。

【0462】

<動物寄生性害虫に対する防除効果>

試験例2-1 フタトゲチマダニ防除試験

化合物の200ppm、10ppmのアセトン溶液30μLを、4mL容ガラスバイアルに入れた。これをシェーカーに載せて、回転させながら風乾してバイアル内壁に化合物のドライフィルムを形成させた。24時間以上、バイアルを乾燥させた後、これにフタトゲチマダニ幼ダニ10頭を放飼して、蓋をした。バイアルは、25℃、湿度85%、全暗条件の恒温室に静置した。放飼1日後に生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。試験は、2連制により行った。

40

【0463】

死虫率(%) = {死亡虫数 / (生存虫数 + 死亡虫数)} × 100

【0464】

その結果、200ppmの処理量において、化合物1,2,3,6,7,8,9,10,11,15,18,19,20,21,39,41,42,43,45,49,50,53,58,61,72,86,88,89,91,92,93,94,96,97,101,102,105,107,108,109,111,112,114,115,119,120,130,131,132,135,137,138,165,196,199,200,204,212,213,214が死虫率80%以上の殺ダニ効果を示した。

50

【0465】

10ppmの処理量において、化合物1,2,3,6,7,8,9,10,18,19,42,43,58,88,91,93,94,165,196,208,212,213,214が死虫率80%以上の高い殺ダニ効果を示した。

【0466】

同様の試験において、イミダクロプリドは10ppmの処理量において、死虫率4%であった。

【0467】

試験例22 マウス体表でのフタトゲチマダニ防除効果

マウス（ICR、雄、5週令）の背面体毛を直径約2cm刈り、そこに高さ約1.5cmに切取った15mLポリスチレンコニカルチューブを、瞬間接着剤を用いて接着した。

10

【0468】

製剤例11と同様にして調製した有害生物防除剤の1000倍希釈液20μLを、接着したチューブ内のマウス体表に滴下した。十分に乾燥させた後、フタトゲチマダニ幼ダニ10頭以上をチューブ内に放飼して蓋をした。放飼3日後にフタトゲチマダニの生死を観察し、次式に従って死虫率を算出した。

【0469】

吸血阻害率(%) = $100 - \{ \text{吸血ダニ数} / (\text{生存ダニ数} + \text{死亡ダニ数}) \} \times 100$

【0470】

その結果、以下の化合物212は吸血阻害率91%を示した。

20

【0471】

試験例23 犬糸状虫に対する効果

犬糸状虫のミクロフィラリアの運動性の変化により活性を評価した。化合物濃度が3.13ppmとなるようRPMI1640液体培地にて溶解後、犬糸状虫のミクロフィラリアを1培養液あたり、約20匹ずつ入れ、37℃で培養した。培養開始後48時間に、犬糸状虫ミクロフィラリアの運動性を観察し、以下の評価基準により活性を評価した。

【0472】

評価基準 A: 2/3以上の虫体が死亡
B: ほとんどの虫体に何らかの影響または1/3以上の虫体が死亡
C: 影響なし~1/3未満の虫体が死亡

30

【0473】

その結果、3.13ppmの処理量において、化合物1、2、6、7、8、9、10がB以上の高い殺虫効果を示した。

【0474】

なお、本発明における特に好ましい化合物である化合物番号212、227、229、231、237、238、239、242、243の殺虫効果のまとめを表12に示す。

【0475】

【表 1 2】

社名 登録番号	各種害虫に対する殺虫効果(死虫率)											
	コナガシメ幼虫			ハスモンヨトウ 3齢幼虫			ワタアブラムシ1齢幼虫			ヒメトビウンカ2齢幼虫		
	500	100	10	500	100	10	500	100	10	500	100	10
212	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
227	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
228	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
231	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
237	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
239	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
239	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
242	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
243	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

10

20

30

40

【0476】

また、本発明の特に好ましい化合物である化合物番号212、227、229、231、237、238、239、242、243と比較例の薬剤低感受性害虫に対する効果の比較を表13に示す。

【0477】

50

【表 13】

	ヒメトビウンカ(イネ土壌灌注)				トビイロウンカ(稲本低感受性) (イネ土壌灌注)	
	0.05mg/pot	0.01mg/pot	0.005mg/pot	0.002mg/pot	0.05mg/pot	0.005mg/pot
212	100	100	95	85	100	90
227	90	100	75			
229	100	100	30			
231	100	100	70			
237	100	75				
238	100	100	33			
239	100	80	30			
242	100					
243	100					
比較例2 (特許文献6 化合物20)	20					
比較例3 (特許文献4 化合物2)	10					
比較例4 (特許文献5 実施例4)	100	20			45	
比較例5 (特許文献5 実施例3)	95	15			25	
比較例6 (特許文献5 実施例5)	100	20			25	
比較例7 (特許文献5 実施例7)	63	5			20	
比較例8 (特許文献5 実施例6)	20					

10

20

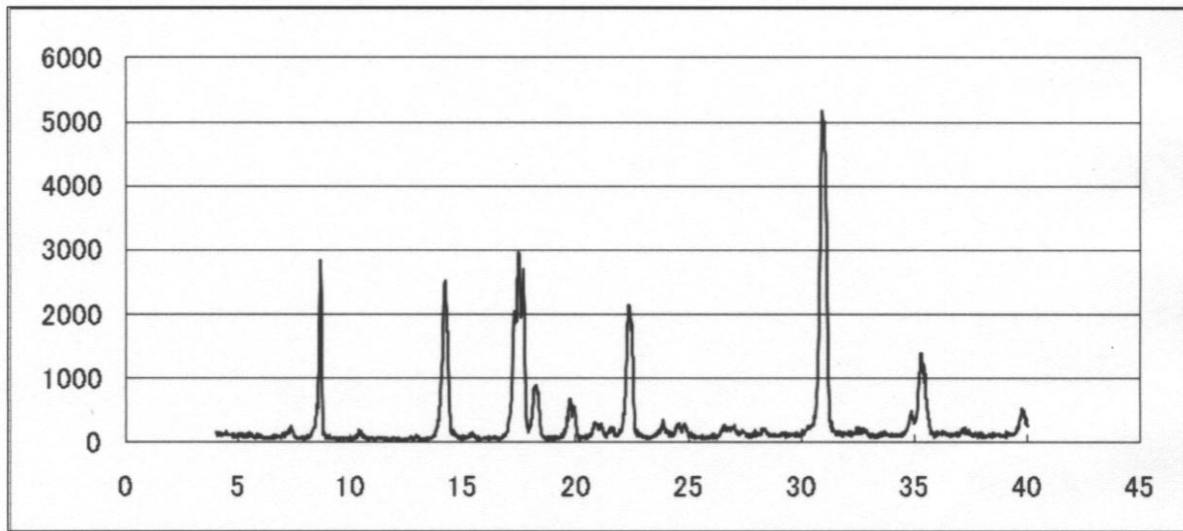
【産業上の利用可能性】

【0478】

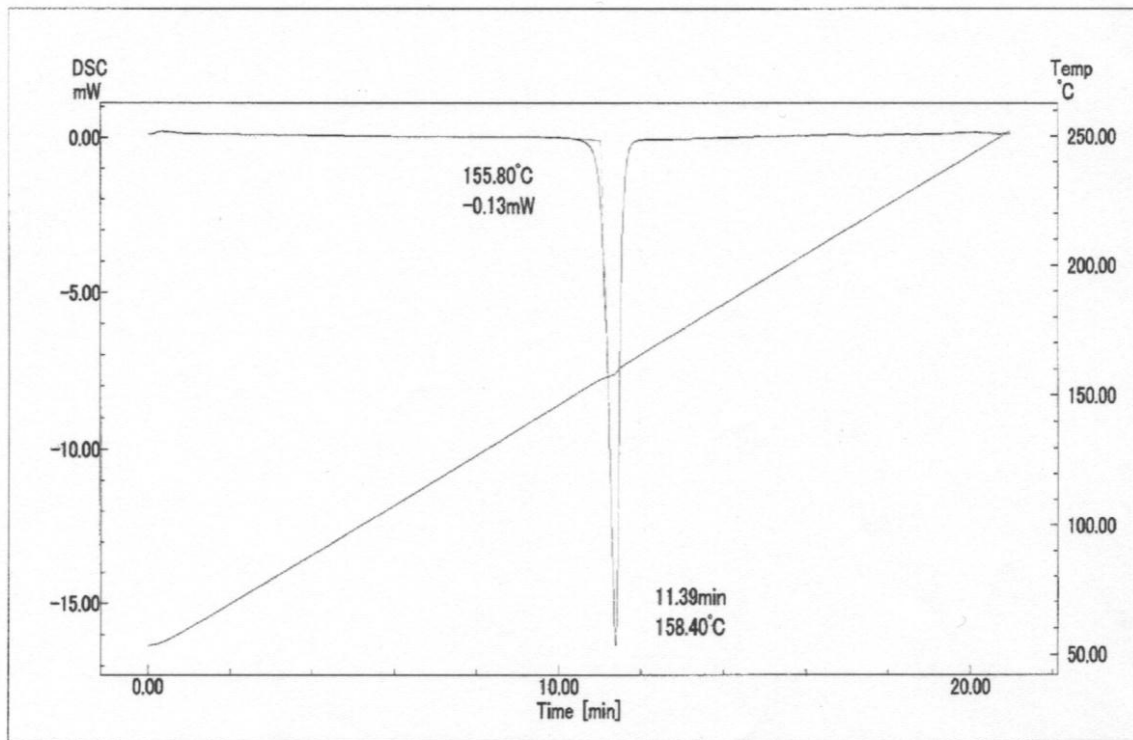
本発明のアミン誘導体は、コナガ、ハスモンヨトウ、ワタアブラムシ、ヒメトビウンカ、トビイロウンカ、ツマグロヨコバイ、フタトゲチマダニその他多くの有害生物に対して優れた死虫効果を有する。また、特にウンカ類に対しては薬剤低感受性の虫種にも高い効果を示すことができる。さらに、土壌や栽培担体に処理することでも効果を示し、作業者が薬剤に暴露する機会を軽減できることから、有害生物の防除において安全に使用できる。従って、本発明は、有害生物の防除の分野において大きく貢献しうるものである。

30

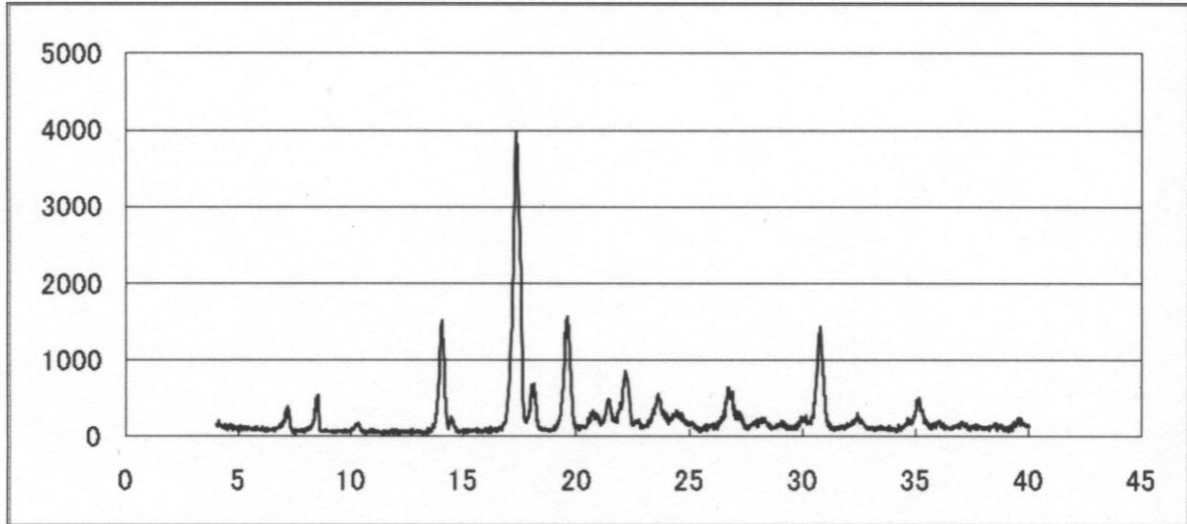
【 図 1 】



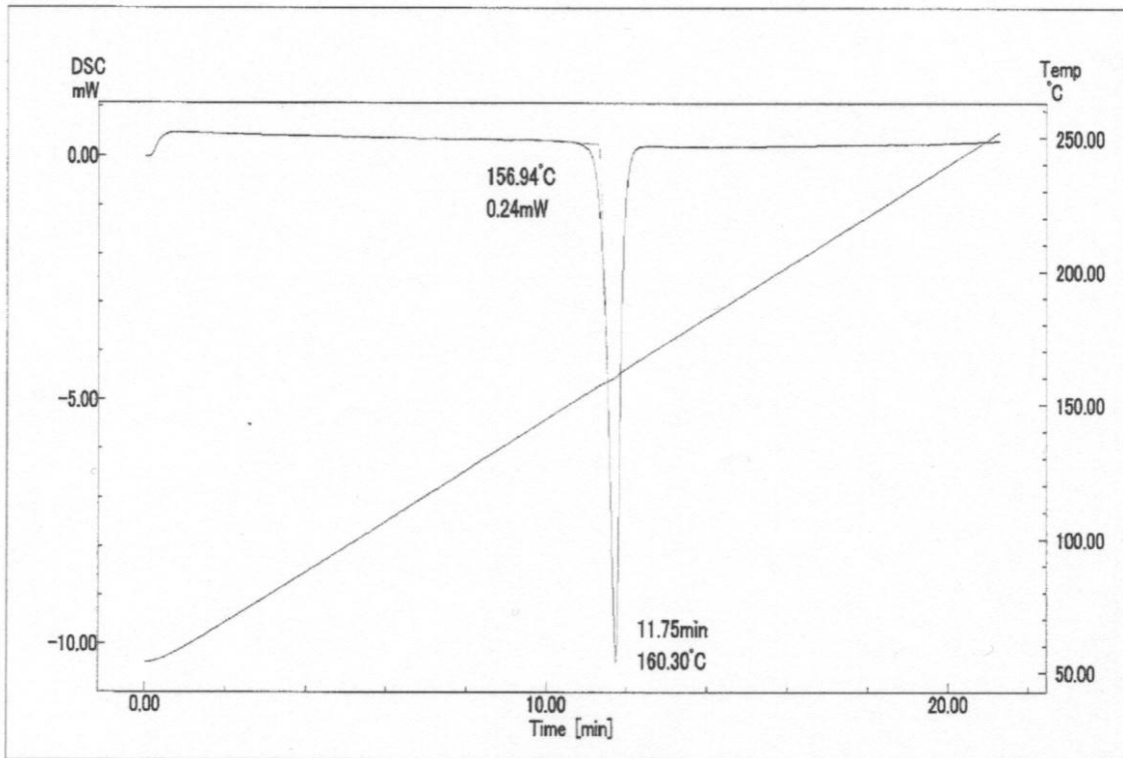
【 図 2 】



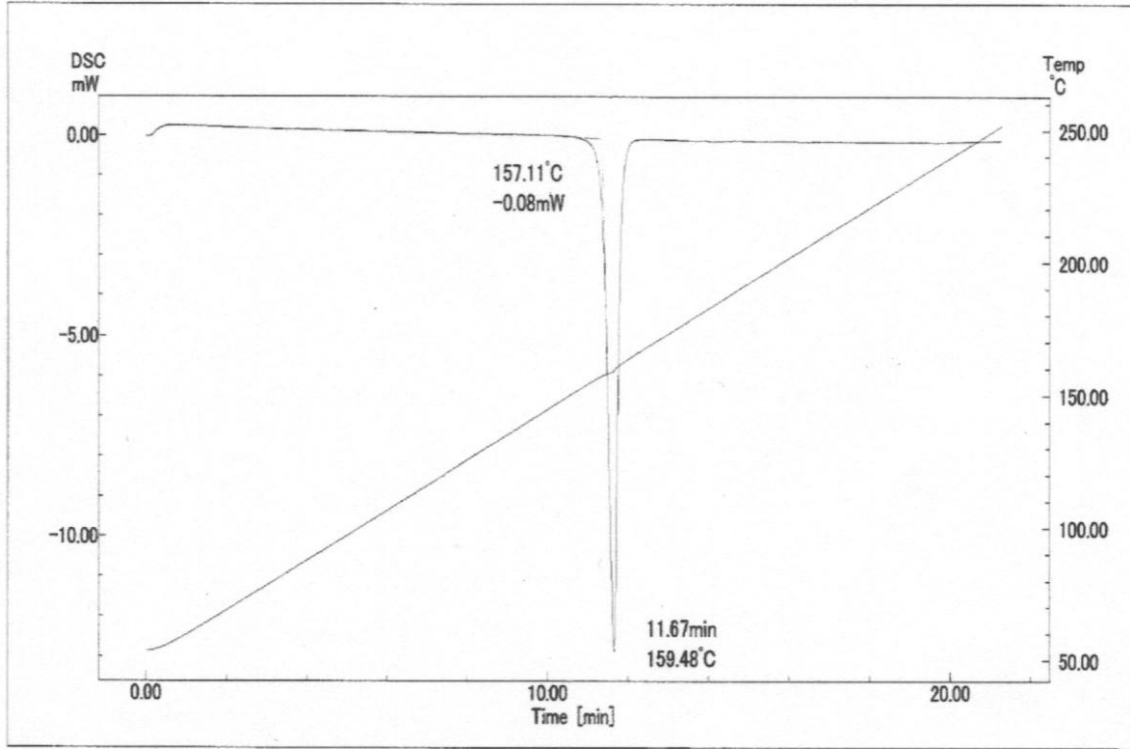
【 図 3 】



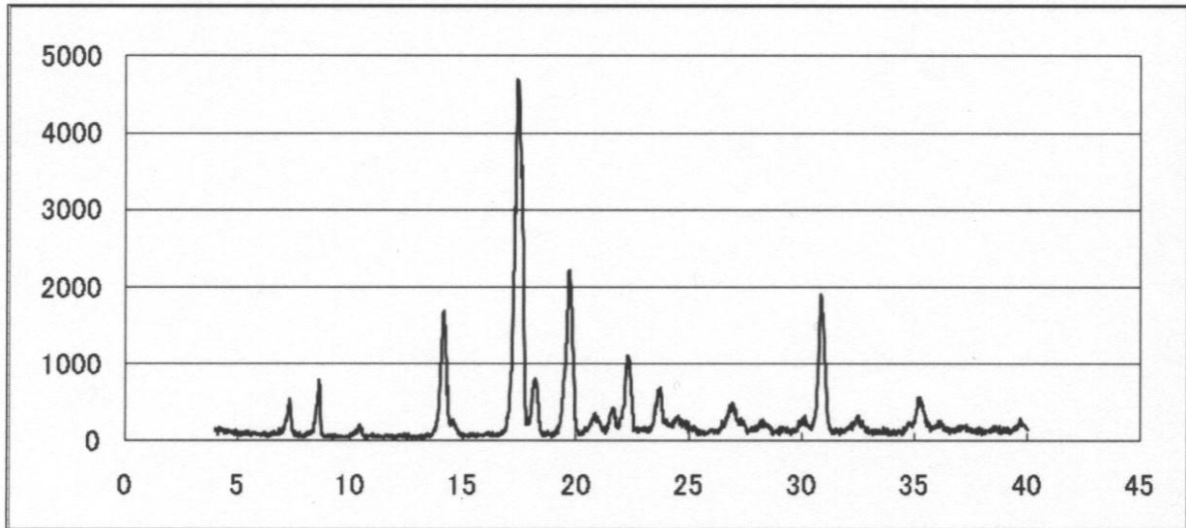
【 図 4 】



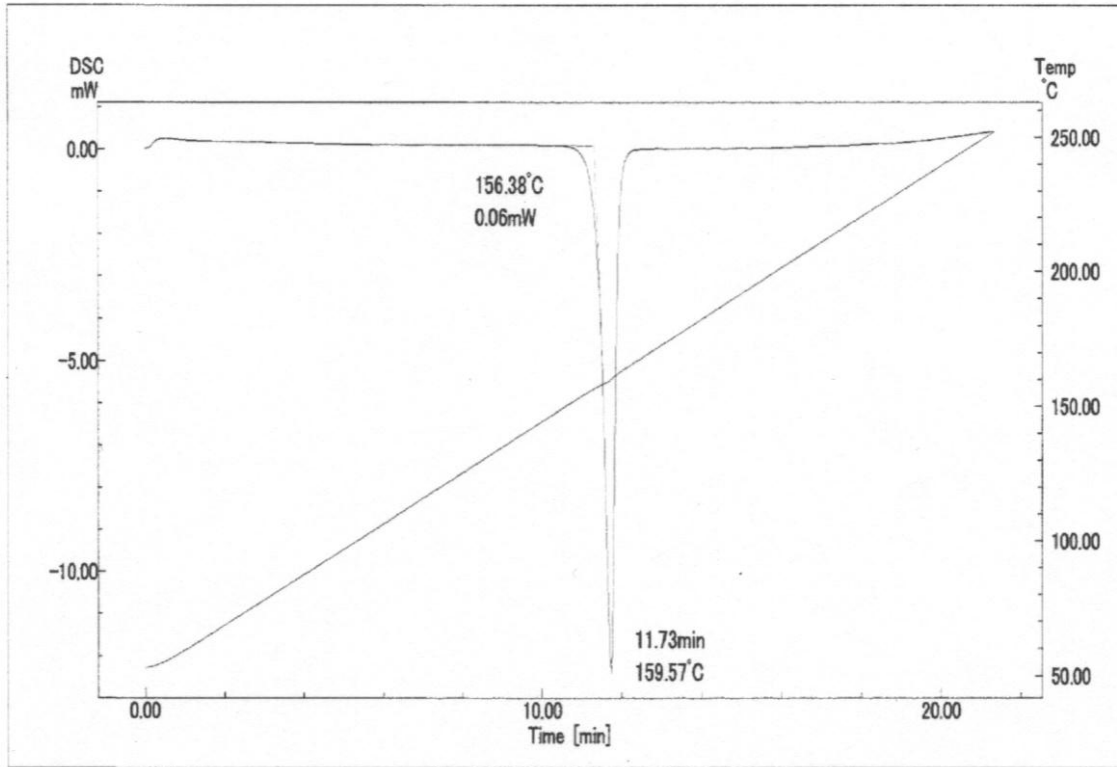
【 図 5 】



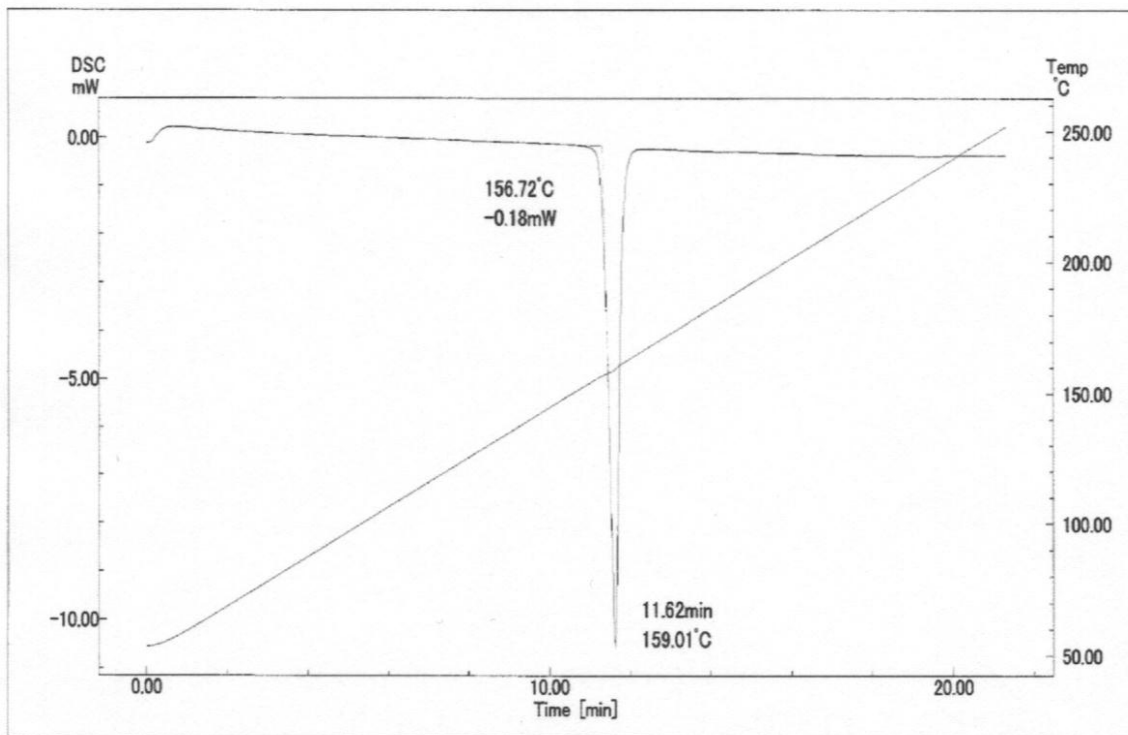
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成24年4月6日 (2012.4.6)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 請求項 1

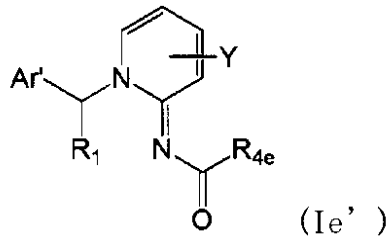
【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

下記化学式 (Ie') で示されるアミン誘導体またはその塩。

【化1】



[ここでAr' はハロゲン原子、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1～4アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいアルキルオキシ基、水酸基、シアノ基、もしくはニトロ基で置換されていてもよいピリジル基、またはハロゲン原子、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1～4アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいアルキルオキシ基、水酸基、シアノ基、もしくはニトロ基で置換されていてもよいピリミジル基を示し、R1は、水素原子、またはC1～6アルキル基を示し、Yは水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC1～6アルキルオキシ基、シアノ基、ホルミル基、ニトロ基を示し、R4eはハロゲンにより置換されたC1～6アルキル基を示す。

ただし、Ar' が 6-クロロ-3-ピリジル基 を示すとき、R1が水素原子かつYが 5-メチル基 かつR4eがトリフルオロメチル基を示さない]

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
A 0 1 N 25/00 (2006.01) A 0 1 N 25/00 1 0 2

(72)発明者 堀越 亮
 横浜市港北区師岡町760番地 Meiji Seikaファルマ株式会社内

(72)発明者 野村 昌弘
 横浜市港北区師岡町760番地 Meiji Seikaファルマ株式会社内

(72)発明者 小野崎 保道
 横浜市港北区師岡町760番地 Meiji Seikaファルマ株式会社内

Fターム(参考) 4C055 AA12 BA02 BA03 BA39 BA53 BB02 BB07 CA01 DA01 EA01
 FA01
 4H011 AC01 AC02 AC04 BA01 BB09 DA02 DA13 DA15 DA16 DC01
 DC04 DC05 DC06 DC08 DD01 DD03 DD04