

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4041853号
(P4041853)

(45) 発行日 平成20年2月6日(2008.2.6)

(24) 登録日 平成19年11月22日(2007.11.22)

(51) Int.Cl.		F I	
AO1N 25/32	(2006.01)	AO1N 25/32	
AO1N 43/42	(2006.01)	AO1N 43/42	
AO1N 43/54	(2006.01)	AO1N 43/54	A
CO7D 215/24	(2006.01)	CO7D 215/24	
CO7D 215/28	(2006.01)	CO7D 215/28	

請求項の数 4 (全 58 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-190178
 (22) 出願日 平成5年7月30日(1993.7.30)
 (65) 公開番号 特開平6-206847
 (43) 公開日 平成6年7月26日(1994.7.26)
 審査請求日 平成12年7月27日(2000.7.27)
 審判番号 不服2005-7378(P2005-7378/J1)
 審判請求日 平成17年4月25日(2005.4.25)
 (31) 優先権主張番号 P42 25 493:0
 (32) 優先日 平成4年8月1日(1992.8.1)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 590000145
 ヘキスト・ゲゼルシャフト・ミト・ベシユ
 レンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、65926 フランク
 フルト・アム・マイン(番地なし)
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100092244
 弁理士 三原 恒男
 (72) 発明者 ツェニア・ホルトグリユン
 ドイツ連邦共和国、クリフテル/タウヌス
 、ハーゼンブファット、1-3
 (72) 発明者 ロタール・ウイلمス
 ドイツ連邦共和国、ヒルシヤイト、リンデ
 ンストラーセ、17

最終頁に続く

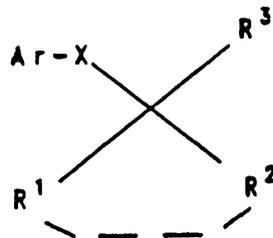
(54) 【発明の名称】置換(ヘテロ)アリアル化合物、それらの製造方法、それらを含む薬剤および毒性緩和剤としてのそれらの用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 I

【化1】



(1)

〔上式中、R¹ は式

- C O O R

で表される基であり、

R² は、R¹ と独立に、式

- C O O R

で表される基、または式

- C O R

で表される基であり、

R³ は H であり、

XはOであり、

A rはキノリニルまたはピリミジニルであり、これらの各々は、非置換でも、または1~3個のハロゲン原子によって置換されていてもよく、

RはH、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_2 \sim C_8$ -アルケニルまたは $C_2 \sim C_8$ -アルキニルである。]

で表される1種以上の化合物またはそれらの塩を、除草剤の植物毒性副作用に対して栽培植物を保護するための毒性緩和剤として使用する方法。

【請求項2】

RがH、 $C_1 \sim C_8$ -アルキルまたは $C_2 \sim C_8$ -アルケニルである

請求項1に記載の方法。

10

【請求項3】

R^1 および R^2 が互いに無関係に式 $CO-OR$ で表される基であり、そして

RがHまたは $C_1 \sim C_8$ -アルキルである

請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

A rがキノリン-8-イルまたは5-クロロ-キノリン-8-イルである、請求項1~3のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

20

本発明は、作物保護剤、特に有用植物の作物中に共生する雑草に対する使用に極めて好適な有効成分/解毒剤の組合せの技術分野に関する。

【0002】

【従来の技術】

作物処理剤の使用、特に除草剤の使用は、処理された栽培植物に対して望ましくない損傷をもたらす。多くの除草剤は、トウモロコシ、イネまたは穀物のような若干の重要な栽培植物と十分には相容性(選択的)ではないので、それらの使用は、非常に限定される。従って、それらは、場合によっては全く使用され得ないかまたは雑草に対する所望の広範な除草活性が保証されないような低い施用割合でしか使用され得ない。かくして、例えば後記の物質群(A)の多くの除草剤は、トウモロコシ、イネまたは穀物において十分には選択的に使用され得ない。特に、除草剤の発芽後使用の場合には、栽培植物に対する植物毒性副作用が生ずるので、この植物に対する毒性を防止するかまたは減少せしめることが望まれる。

30

【0003】

栽培植物における除草剤の植物に対する毒性を、雑草に対する除草活性をそれ相当に低下させることなく、減少せしめる化合物と組合せて除草剤を使用することがすでに開示されている。そのような組合せ成分は、「毒性緩和剤」または「解毒剤」として知られている。

【0004】

ヨーロッパ特許出願公開第31,938号には、フェノキシフェノキシカルボン酸エステル、クロロアセトアニリドおよびジメドン誘導体よりなる群から選択された除草剤のための毒性緩和剤としてのアリーロキシカルボニトリルおよびアリーロキシカルボキシアミドオキシムの使用が開示されている。ヨーロッパ特許出願公開第170,906号には、なかんずくフェノキシカルボン酸エステルオキシムが記載されており、そしてヨーロッパ特許出願公開第154,153号には、フェノキシフェノキシおよびヘテロアリーロキシフェノキシ系除草剤のための毒性緩和剤としてのアリーロキシ化合物が記載されている。

40

【0005】

ヨーロッパ特許出願公開第112,799号は、2-[4-(3,5-ジクロロピリジル-2-オキシ)フェノキシ]プロピオン酸プロパルギルのための毒性緩和剤として4-クロ

50

ロフェノキシ- および 4-クロロ - 2-メチルフエノキシ酢酸を記載している。

【0006】

ヨーロッパ特許出願公開第293,062号には、シクロヘキサジオン系除草剤のための毒性緩和剤としてのアリールオキシの使用が記載されており、そしてヨーロッパ特許出願公開第88,066号には、特にアセトアミド、特にトリアレートのための毒性緩和剤としての3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシカルボン酸誘導体の使用が記載されている。

【0007】

ヨーロッパ特許出願公開第86,750号には、フェノキシフェノキシアルカンカルボン酸エステルおよびスルホニル尿素のための毒性緩和剤としてのキノリン - 8 - オキシアルカンカルボニトリルおよびキノリン - 8 - オキシアルカンカルボキシアミドオキシムが記載されている。ヨーロッパ特許出願公開第94,349号には、各種の構造群よりの除草剤のための毒性緩和剤としての対応するカルボン酸エステルの使用が開示されている。

10

【0008】

ドイツ特許第2,637,886号は、すでにトリアジン、カーバメートおよびハロアセトアニリドよりなる群から選択された除草剤のための毒性緩和剤としての3-ピリジルオキシアルカンカルボキシアミドの使用を開示している。

【0009】

【課題を解決しようとする手段】

本発明者らは、驚くべきことには、下記の式Iで表される一群のアリールおよびヘテロアリール誘導体は、攻撃的な農薬、特に除草剤の有害な作用に対して栽培植物を保護するために極めて好適であることを見出した。

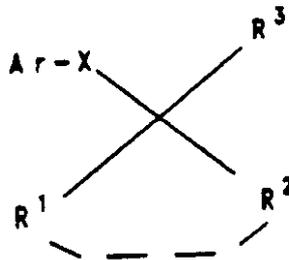
20

【0010】

攻撃的な農薬の有害な作用に対して栽培植物を保護するために適したアリールおよびヘテロアリール誘導体は、式I

【0011】

【化10】



30

【0012】

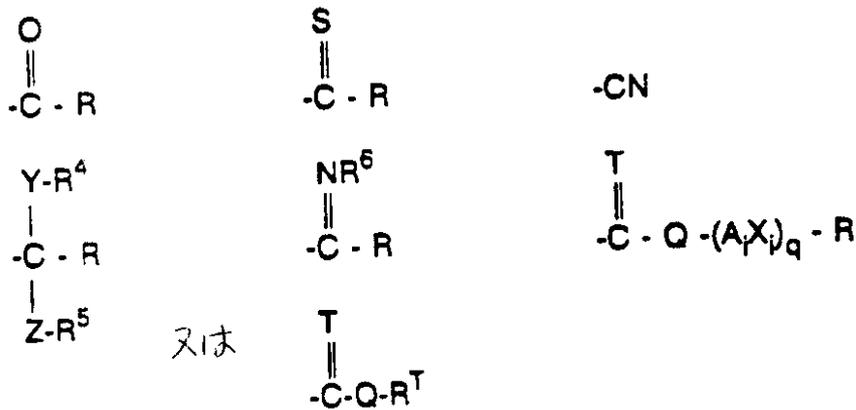
〔上式中、

R¹ および R² は互いに独立的に式

【0013】

【化11】

40



10

【0014】

(上記各式中、 R 、 R^T 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Y 、 T 、 Z 、 Q 、 A_i 、 X_i および q は以下に定義する意味を有する) で表される基であるか、または

R^1 および R^2 は互いに結合しており、そして一緒に式



{ 上式中、

Q^1 および Q^2 は互いに独立的に Q について定義された意味を有し、そして

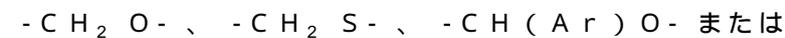
D は式 $\text{C R}' \text{R}''$ または $\text{C}=\text{O}$ (ここに R' および R'' は互いに独立的に水素または C_1 - C_4 -アルキルである) で表される2価の基である} で表される基であり、

20

R^3 は水素、ハロゲン、 C_1 - C_{18} -アルキル、 C_2 - C_8 -アルケニル、 C_2 - C_8 -アルキニル、 C_1 - C_{18} -アルコキシ、 C_2 - C_8 -アルケニルオキシ、 C_2 - C_8 -アルキニルオキシ、 C_1 - C_{18} -アルキルチオ、 C_2 - C_8 -アルケニルチオ、 C_2 - C_8 -アルキニルチオ(ここで最後に挙げた9種の基のおのおのは未置換であるかまたはハロゲン、ニトロおよびシアノよりなる群からの1個またはそれ以上の基によって置換されている) または C_3 - C_{12} -シクロアルキル(これは未置換であるかまたは C_1 - C_4 -アルキル、ハロゲン、ニトロおよびシアノよりなる群からの1個またはそれ以上の基によって置換されている)、または $\text{Si R}^a \text{R}^b \text{R}^c$ (ここに R^a 、 R^b および R^c は互いに独立的に C_1 - C_4 -アルキル、 C_2 - C_4 -アルケニル、 C_2 - C_4 -アルキニルまたは置換または未置換のフェニルである)、または式 $\text{Ar}' \text{X}'$ (ここに Ar' および X' は Ar および X と同様な意味を有する) であり、

30

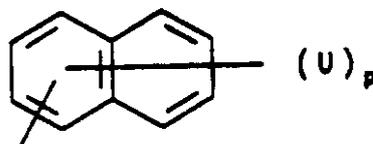
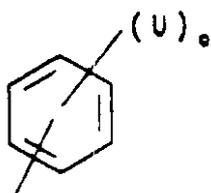
X は O 、 S 、 $\text{NH}-\text{NH}$ または NR^d (ここに R^d は R^4 と同様な意味を有する) または



Ar は芳香族基、例えば未置換または置換フェニル、ナフチルまたはヘテロアリール基、好ましくは式

【0015】

【化12】



40

【0016】

{ 上式中、

(U) は同一または相異なる基であって、互いに独立的に、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノまたは C_1 - C_8 -ハロアルキル、 C_1 - C_8 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_8 -アル

50

キル、 C_1-C_8 -アルコキシ、モノ- (C_1-C_4 -アルキル) アミノ、ジ- (C_1-C_4 -アルキル) アミノ、 C_1-C_9 -アルキルチオまたは C_1-C_8 -アルキルスルホニル {ここで最後に挙げた 8 種の基は未置換またはハロゲン、 C_1-C_8 -ハロアルコキシ、ニトロ、シアノ、ヒドロキシ、 C_1-C_8 -アルコキシ (ここで 1 個またはそれ以上の、好ましくは 3 個までの CH_2 基は酸素によって置換されてもよい)、 C_1-C_8 -アルキルチオ、 C_1-C_6 -アルキルスルフィニル、 C_1-C_6 -アルキルスルホニル、 C_2-C_8 -アルケニルチオ、 C_2-C_8 -アルキニルチオ、 C_2-C_8 -アルケニルオキシ、 C_2-C_8 -アルキニルオキシ、 C_3-C_7 -シクロアルキル、 C_3-C_7 -シクロアルコキシ、モノ- およびジ- (C_1-C_4 -アルキル) アミノおよび C_1-C_8 -アルコキシカルボニルよりなる群からの 1 個またはそれ以上、好ましくは 3 個までの同一または相異なる置換基によって置換されている} であり、そして好ましくは、水素、ハロゲン、 C_1-C_6 -ハロアルキル、例えばトリフルオロメチル、 C_1-C_6 -ハロアルコキシ、例えばジフルオロメトキシ、 C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -アルコキシ、 C_1-C_6 -アルキルチオ、 C_1-C_6 -アルキルスルホニル、ニトロ、アミノ、(C_1-C_2 -アルキル) アミノ、ジ- (C_1-C_2 -アルキル) アミノまたはシアノであり、

o は 1 ないし 5、好ましくは 1 ないし 3 の整数であり、

p は 1 ないし 7、好ましくは 1 ないし 3 の整数であるか、または

Ar はフリル、チエニル、ピロリル、ピラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、ピリジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニルおよびキノリニルよりなる群からの単環または二環式ヘテロアリール基であり、これらの基のそれぞれは未置換であるかまたは上記の基 U の 1 種またはそれ以上、好ましくは 1 種ないし 3 種によって置換されており、
 R は水素または 1 ないし 30 個の炭素原子を有し、そして所望ならば 1 個またはそれ以上の官能基を有する脂肪族、芳香族、ヘテロ芳香族、芳香脂肪族またはヘテロ芳香脂肪族基であり、

例えば R は水素、 C_1-C_{18} -アルキル、 C_3-C_{12} -シクロアルキル、 C_2-C_8 -アルケニル、 C_2-C_8 -アルキニル、ヘテロシクリル、フェニルまたはヘテロアリールであり、(ここで上記の C -含有基のそれぞれは互いに独立的に未置換であるかまたはハロゲン、シアノ、チオ、ニトロ、ヒドロキシ、 C_1-C_8 -アルキル (これは環状基の場合のみ)、 C_1-C_8 -ハロアルキル、 C_1-C_8 -アルコキシ、 C_2-C_8 -アルケニルオキシ、 C_2-C_8 -アルキニルオキシ、 C_1-C_8 -ハロアルコキシ、 C_1-C_8 -アルキルチオ、 C_2-C_8 -アルケニルチオ、 C_2-C_8 -アルキニルチオ、 C_3-C_7 -シクロアルキル、 C_3-C_7 -シクロアルコキシ、式 $-NR^*R^{**}$ および $-CO-NR^*R^{**}$ および $-O-CO-NR^*R^{**}$ (ここで最後に挙げた 3 種の基における R^* および R^{**} は互いに独立的に水素、 C_1-C_8 -アルキル、 C_2-C_8 -アルケニル、 C_2-C_8 -アルキニル、ベンジ

ル、フェニルまたは置換フェニルであるかまたは窒素原子と一緒に更に N 、 O および S よりなる群からの 2 個までのヘテロ原子を含有してもよくそして C_1-C_4 -アルキルによって置換されている) もよい 3- ないし 8 員の複素環である)、および (C_1-C_8 -アルコキシ) カルボニル、(C_1-C_8 -アルコキシ) チオカルボニル、(C_2-C_8 -アルケニルオキシ) カルボニル、(C_1-C_8 -アルキルチオ) カルボニル、(C_2-C_8 -アルケニルチオ) カルボニル、(C_2-C_8 -アルキニルチオ) カルボニル、(C_2-C_8 -アルキニルオキシ) カルボニル、ホルミル、(C_1-C_8 -アルキル) カルボニル、(C_2-C_8 -アルケニル) カルボニル、(C_2-C_8 -アルキニル) カルボニル、 C_1-C_4 -アルキルイミノ、 C_1-C_4 -アルコキシイミノ、(C_1-C_8 -アルキル) カルボニルアミノ、(C_2-C_8 -アルケニル) カルボニルアミノ、(C_2-C_8 -アルキニル)-カルボニルアミノ、(C_1-C_8 -アルコキシ) カルボニルアミノ、(C_2-C_8 -アルケニルオキシ) カルボニルアミノ、(C_2-C_8 -アルキニルオキシ) カルボニルアミノ、(C_1-C_8 -アルキル) アミノカルボニルアミノ、(C_1-C_6 -アルキル) カルボニルオキシ (これは未置換であるかまたはハロゲン、 NO_2 、 C_1-C_4 -アルコキシまたは置換または未置換のフェニルによって置換されている)、(C_2-C_6 -アルケニル) カルボニルオキシ、(C_2-C_6 -アルキニル) カルボニルオキシ、(C_1-C_8 -アルコキシ) カルボニルオキシ

10

20

30

40

50

、(C₂-C₈-アルケニルオキシ)カルボニルオキシ、(C₂-C₈-アルキニルオキシ)カルボニルオキシ、C₁-C₈-アルキルスルホニル、フェニル、フェニル-C₁-C₆-アルコキシ、フェニル-(C₁-C₆-アルコキシ)カルボニル、フェノキシ、フェノキシ-C₁-C₆-アルコキシ、フェノキシ-(C₁-C₆-アルコキシ)-カルボニル、フェノキシカルボニル、フェニルカルボニルオキシ、フェニルカルボニルアミノ、フェニル-(C₁-C₆-アルキル)-カルボニルアミノおよびフェニル-(C₁-C₆-アルキル)-カルボニルオキシ(ここで最後に挙げた11種の基は未置換であるかまたはフェニル環上でハロゲン、C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-アルコキシ、C₁-C₄-ハロアルキル、C₁-C₄-ハロアルコキシおよびニトロよりなる群からの1種またはそれ以上の基によって置換されている)、および式-SiR'₃、-O-SiR'₃、(R')₃-SiC₁-C₆-アルコキシ、-CO-O-NR'₂、-O-N=CR'₂、-N=CR'₂、-O-NR'₂、-CH(OR')₂、および-O-CH₂)_m-CH(OR')₂{ここで上記の各式中のR'は互いに独立的に水素、C₁-C₄-アルキルまたはフェニル(これは未置換であるかまたはハロゲン、C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-アルコキシ、C₁-C₄-ハロアルキル、C₁-C₄-ハロアルコキシおよびニトロよりなる群からの基によってモノ置換またはポリ置換されている)であるかまたは対をなしてC₂-C₆-アルキレン鎖を形成し、そしてmは0ないし6である}、または式R''-O-CHR''-CH(OR'')-C₁-C₆-アルキル(ここでR''は互いに独立的にC₁-C₄-アルキルであるかまたは一緒にC₁-C₆-アルキレン基であり、そしてR'''は水素またはC₁-C₄-アルキルである)よりなる群からの1個またはそれ以上の基によって置換されている}である} 10

R^Tは式-CO-R、-CS-R、-NR^fR^g、-N=CR^hRⁱまたはSiR^aR^bR^c(ここにRは前記の意味を有し、そしてR^f、R^g、R^hおよびRⁱは互いに独立的に水素、C₁-C₄-アルキル、C₂-C₄-アルケニル、C₂-C₄-アルキニル、ベンジル、フェニルまたは置換フェニルであるか、またはR^fおよびR^gは窒素原子と一緒にN、OおよびSよりなる群からの更に2個までのヘテロ原子を有してもよくそしてC₁-C₄-アルキルによって置換されてもよい5-または6員の複素環を構成し、そしてR^a、R^bおよびR^cは互いに独立的にC₁-C₄-アルキル、C₂-C₄-アルケニル、C₂-C₄-アルキニル、フェニルまたは置換フェニルであり、 20

YおよびZは互いに独立的に酸素、種々の酸化状態にある硫黄、好ましくはS、SOまたはSO₂、または-NR^e(ここにR^eはR⁴と同様の意味を有する)であり、 30

R⁴およびR⁵は同一かまたは相異なるものであり、そして互いに独立的に、水素、C₁-C₆-アルキル、C₂-C₆-アルケニル、C₂-C₆-アルキニル、(C₁-C₆-アルキル)-カルボニル(ここに最後に挙げた4種の基のおのおのは未置換であるかまたはハロゲン、C₁-C₈-ハロアルコキシ、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、C₁-C₈-アルコキシおよび1個またはそれ以上の、好ましくは3個までの、互いに直接に結合されていないC₁H₂基が酸素によって置換されているC₁-C₈-アルコキシ、およびC₁-C₈-アルキルチオ、C₁-C₆-アルキルスルホニル、C₂-C₈-アルケニルチオ、C₂-C₈-アルキニルチオ、C₂-C₈-アルケニルオキシ、C₂-C₈-アルキニルオキシ、C₃-C₇-シクロアルキル、C₃-C₇-シクロアルコキシおよびアミノ、モノ-およびジ-(C₁-C₄-アルキル)アミノ、またはホルミル、SiR^aR^bR^c(ここにR^a、R^bおよびR^cは互いに独立的に、C₁-C₄-アルキル、C₂-C₄-アルケニル、C₂-C₄-アルキニルまたは置換または未置換のフェニルであるかまたはC₃-C₈-シクロアルキル、C₃-C₈-シクロアルケニル、3ないし7個の環原子を有する複素環、アリーール、ヘテロアリーールまたはアリーールカルボニル(ここで最後に挙げた6種の基のおのおのは未置換であるかまたはC₁-C₈-アルキル、ハロゲン、C₁-C₈-ハロアルコキシ、ニトロ、シアノ、ヒドロキシ、C₁-C₈-アルコキシおよび1個またはそれ以上の、好ましくは3個までの互いに直接には結合されていないC₁H₂基が酸素によって置換されている)C₁-C₈-アルコキシよりなる群からの1個またはそれ以上の基によって置換されている)、およびC₁-C₈-アルキルチオ、C₁-C₆-アルキルスルホニル、C₂-C₈-アルケニルチオ、C₂-C₈-アルキニルチオ、C₂-C₈-アルケニルオキシ、C₂-C₈-アルキニ 40

10

20

30

40

50

オキシ、 C_3 - C_7 -シクロアルキル、 C_3 - C_7 -シクロアルコキシ、およびアミノ、モノ
 - およびジ-(C_1 - C_4 -アルキル)アミノであるか、または
 R^4 および R^5 は一緒に未置換またはメチル、エチル、メトキシ、エトキシおよびハロゲン
 よりなる群からの1または2個の基によって置換されている C_2 - C_4 -アルキレン鎖または
 C_2 - C_4 -アルケニレン鎖を形成し、

R^6 は水素、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_2 - C_4 -アルケニル、 C_2 - C_4 -アルキニル、 C_6 - C
 $_{12}$ -アリール、ヘテロアリール、ベンジル、 C_1 - C_4 -アルコキシ、アシルオキシ、例
 えば(C_1 - C_4 -アルキル)カルボニルオキシ、または未置換または置換フェニルカル
 ボニルオキシまたはヒドロキシ、 $-NH-CO-NH_2$ 、 $-NH-CS-NH_2$ 、モノ
 - およびジ-(C_1 - C_4 -アルキル)アミノ、 $-NH$ -アシル、 $-NH-SO_2$ -(C_1 - C
 $_4$ -アルキル)、 C_6 - C_{12} -アリールオキシ、ヘテロアリールオキシ、 $NH-SO$
 $_2$ -アリール、または NH -アリール(ここに最後に挙げた4個の基におけるアリール
 またはヘテロアリールは未置換である。またはハロゲン、ニトロ、(C_1 - C_4)-アル
 キル、(C_1 - C_4)-アルコキシ、(C_1 - C_4)-ハロアルキルおよび(C_1 - C_4)-ハロ
 アルコキシよりなる群からの1個またはそれ以上の基によって置換されている)であ
 り、

TはO、S、 NR^7 、 NOR^7 または NO -アシルであり、

QはOまたはSであり、

qは0ないし4の整数であり、

iはqが零でない場合には、1ないしq(ここに上記の意味を有する)のすべての整数に
 適合する一連の数であり、

X_i は互いに独立的にO、S、 NR^7 または $N-(A_i - X_i)_q - R$ であり、 A_i は互い
 に独立的に、未置換または置換された C_1 - C_6 -アルキレン、 C_2 - C_6 -アルケニレン、
 C_2 - C_6 -アルキニレン、 C_3 - C_6 -シクロアルキレン、 C_3 - C_6 -シクロアルケニレン、
 ヘテロシクリレン、アリレンまたはヘテロアリーレンであり、そして

R^7 は互いに独立的にH、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_2 - C_4 -アルケニル、 C_2 - C_4 -アルキ
 ニル、 C_3 - C_6 -シクロアルキル、 C_3 - C_6 -シクロアルケニル、ヘテロシクリル、アリ
 ールまたはヘテロアリールである]

式(I)および以下において、炭素骨格中のアルキル、アルコキシ、ハロアルキル、ハロ
 アルコキシ、アルキルアミノおよびアルキルチオ基および対応する不飽和および/または
 置換された基は、それぞれ直鎖状または分枝鎖状である。特記しない限り、炭素骨格が1
 ないし4個の炭素原子を有するかまたは不飽和基の場合には2ないし4個の炭素原子を有
 するこれらの基が好ましい。アルキル基、またはアルコキシ、ハロアルキルその他のよう
 な複合的意味を有するアルキル基は、例えば、メチル、エチル、n- または i- プロピル
 、n-、i-、t- または 2- ブチル、ペンチル、ヘキシル、例えばn-ヘキシル、i-
 ヘキシルおよび1,3-ジメチルブチル、ヘブチル、例えばn-ヘブチル、1-メチルヘ
 キシルおよび1,4-ジメチルペンチルであり；アルケニルおよびアルキニル基は、アル
 キル基に対応する可能な不飽和基の意味を有し、アルケニルは、例えば、アリル、1-メ
 チルプロピ-2-エン-1-イル、2-メチルプロピ-2-エン-1-イル、ブト-2-
 エン-1-イル、ブト-3-エン-1-イル、1-メチル-ブト-3-エン-1-イルお
 よび1-メチル-ブト-2-エン-1-イルであり；アルキニルは、例えばプロパルギル
 、ブト-2-イン-1-イル、ブト-3-イン-1-イル、1-メチル-ブト-3-イン
 -1-イルである。ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素、好ましくはフッ素、
 塩素または臭素、特にフッ素または塩素である。ハロアルキル、-アルケニルおよび-アル
 キニルは、部分的または完全にハロゲン置換されたアルキル、アルケニルおよびアルキ
 ニルであり、それぞれ例えば CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 CF_3CF_2 、 CH_2FCH
 Cl 、 CCl_3 、 $CHCl_2$ または CH_2CH_2Cl であり；ハロアルコキシは、例えば
 OCF_3 、 $OCHF_3$ 、 OCH_2F 、 CF_3CF_2O または OCH_2CF_3 である。
 同様なことは、ハロアルケニルおよびその他のハロゲン-置換基に妥当する。

【0017】

10

20

30

40

50

アリールは、例えば、フェニル、ナフチル、テトラヒドロナフチル、インデニル、インダニル、ペンタレニル、フルオレニルおよび類似物、好ましくはフェニルであり；アリールオキシは、好ましくは上記のアリール基に対応するオキシ基、特にフェノキシである。

【0018】

ヘテロアリールおよびヘテロアリールオキシ中のヘテロアリールは、例えば、ピリジル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、フリル、ピロリル、ピラゾリルおよびイミダゾリルであるが、また二環または多環式芳香族または芳香脂肪族化合物、例えばキノリニル、ベンズオキサゾリル等である。

【0019】

置換アリールまたはアリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、フェニル、フェノキシ、ベンジル、ベンジルオキシおよび芳香族部分を有する置換二環式基は、例えば未置換の元の構造から誘導された置換基であり、ここでは置換基は、例えばハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、ヒドロキシル、アミノ、ニトロ、シアノ、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニル、ホルミル、カルバモイル、モノ- およびジアルキルアミノカルボニル、モノ- およびジアルキルアミノ、アルキルスルフィニルおよびアルキルスルホニルであり、そして炭素原子を有する基の場合には、1ないし4個の炭素原子、特に1または2個の炭素原子を有するものが好ましい。

【0020】

ハロゲン基、例えばフッ素および塩素、 C_1-C_4 -アルキル、好ましくはメチルまたはエチル、 C_1-C_4 -ハロアルキル、好ましくはトリフルオロメチル、 C_1-C_4 -アルコキシ、好ましくはメトキシまたはエトキシ、 C_1-C_4 -ハロアルコキシ、ニトロおよびシアノが一般に好ましい。特に好ましいものは、置換基メチル、メトキシおよび塩素である。

【0021】

置換または未置換のフェニルは、例えば、ハロゲン、(C_1-C_4)-アルキル、(C_1-C_4)-アルコキシ、(C_1-C_4)-ハロアルキル、(C_1-C_4)-ハロアルコキシおよびニトロよりなる群からの同一または相異なる基によってモノ置換または多置換、好ましくはトリ置換まで置換されたフェニル、例えば、*o*-、*m*- および *p*- トリル、ジメチルフェニル、2-、3- および 4- クロロフェニル、2-、3- および 4- トリフルオロ- および -トリクロロフェニル、2, 4-、3, 5-、2, 5- および 2, 3- ジクロロフェニル、および *o*-、*m*- および *p*- メトキシフェニルである。

【0022】

上記の3ないし7員の複素環基は、好ましくはベンゼンから誘導されたものであり、少なくとも1個のCHがNによって置換されておりそして/または少なくとも2個の隣接するCH対がNH、Sおよび/またはOによって置換されている。この基は、ベンゾ融合されていてよい。所望ならば、それは一部または全部水素添加されていてよく、そしてその時はまたヘテロシクリルとしても知られている。特に好適な基は、オキシラニル、ピロリジル、ペリリジル、ジオキサラニル、ピラゾリル、モルホルル、フリル、テトラヒドロフリル、インドリル、キノリニル、ピリミジル、アゼピニル、トリアゾリル、チエニルおよびオキサゾリルのような基である。

【0023】

アシルは、例えば、ホルミル、(C_1-C_4 -アルキル)カルボニルのようなアルキルカルボニル、フェニル環が、例えばフェニルについて上に示したように置換されていてよいフェニルカルボニル、またはアルコキシカルボニル、フェノキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル、アルキルスルホニルおよびその他の有機酸の基である。

【0024】

式Iで表される若干の化合物は、式Iにおいて別個には示されていない1個またはそれ以上の不斉炭素原子または二重結合を有する。しかしながら、それらの特定の空間的形狀によって決定される対掌体、ジアステレオマー、E- および Z- 異性体のような可能な立体異性体もまたすべて式Iによって包含される。

【0025】

10

20

30

40

50

カルボン酸から誘導される式 I の化合物は、基 R が農業に適している 1 当量の陽イオンによって置換されている塩を形成しうる。これらの塩は、例えば、金属塩、特にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩のみならず、またアンモニウム塩または有機アミンとの塩、および陽イオンとしてスルホニウムまたはホスホニウムイオンを含有する塩である。

【 0 0 2 6 】

好適な塩形成剤は、特に金属および有機窒素塩基、特に第四アンモニウム塩基である。この場合、塩形成に適した金属は、マグネシウムまたはカルシウムのようなアルカリ土類金属であるが、特にリチウムのようなアルカリ金属、特にカリウムおよびナトリウムである。

【 0 0 2 7 】

塩形成に適している窒素塩基の例は、第一、第二または第三脂肪族および芳香族アミンであり、それらは、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、4 種の ブチルアミン異性体、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-N-ブチルアミン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、キヌクリジン、ピリジン、キノリン、イソキノリンおよびメタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミンまたはトリエタノールのよう、炭化水素基上でヒドロキシル化されてもよい。

【 0 0 2 8 】

第四アンモニウム塩基の例は、互いに独立的にアルキル基が直鎖状または分枝鎖状の C_1 - C_6 -アルキル基であるテトラアルキルアンモニウム陽イオン、例えばテトラメチルアンモニウム陽イオン、テトラエチルアンモニウム陽イオンまたはトリメチルエチルアンモニウム陽イオン、および更にトリメチルベンジルアンモニウム陽イオン、トリエチルベンジルアンモニウム陽イオンおよびトリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウム陽イオンである。

【 0 0 2 9 】

特に好ましい塩形成剤は、アルキル基が互いに独立的に直鎖状または分枝鎖状の、未置換かまたはヒドロキシル置換 (C_1 - C_6)-アルキル、例えばジメチルアンモニウム陽イオン、トリメチルアンモニウム陽イオン、トリエチルアンモニウム陽イオン、ジ-(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム陽イオンおよびトリ-(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム陽イオンである。

【 0 0 3 0 】

特に興味のあるものは、式 (I) において、

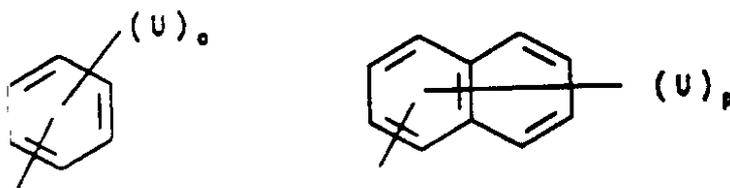
R^3 が水素、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -アルコキシ、 C_5 - C_6 -シクロアルキル、トリメチルシリル、トリエチルシリルまたは式 $Ar' X'$ - (ここに Ar' および X' はそれぞれ Ar および X と同様な意味を有する) で表される基であり、

X が O 、 S 、 NH 、 NCH_3 または NC_2H_5 であり、

Ar が式

【 0 0 3 1 】

【 化 1 3 】



【 0 0 3 2 】

上式中、

(U) が同一または相異なる基であって、互いに独立的に、水素、フッ素、塩素、臭素お

10

20

30

40

50

よびヨウ素のようなハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノまたは C_1-C_4 -ハロアルキル、 C_1-C_4 -ハロアルコキシ、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、モノ-(C_1-C_4 -アルキル)アミノ、ジ-(C_1-C_4 -アルキル)アミノ、 C_1-C_4 -アルキルチオまたは C_1-C_4 -アルキルスルホニルであり、そして o が1ないし3の整数であり、

p が1ないし3の整数であるかまたは

A_r がフリル、チエニル、ピロリル、ピラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、ピリジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニルおよびキノリニルよりなる群からの単環または二環式ヘテロアリール基であり、これらの基のそれぞれは未置換であるかまたは上記の基 U の1種ないし3種によって置換されている)で表される基である、

化合物またはそれらの塩である。

10

【0033】

特に興味のある化合物は、また式(1)において、

R が水素、 C_1-C_8 -アルキル、 C_4-C_7 -シクロアルキル、 C_2-C_8 -アルケニル、 C_2-C_8 -アルキニル、ヘテロシクリル、フェニルまたはヘテロアリールであり、[ここで最後に挙げた7種の基のそれぞれは互いに独立的に未置換であるかまたはハロゲン、シアノ、チオ、ニトロ、ヒドロキシ、 C_1-C_4 -アルキル(これは環状基の場合のみ)、 C_1-C_4 -ハロアルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、 C_2-C_4 -アルケニルオキシ、 C_2-C_4 -アルキニルオキシ、 C_1-C_4 -ハロアルコキシ、 C_1-C_4 -アルキルチオ、 C_2-C_4 -アルケニルチオ、 C_2-C_4 -アルキニルチオ、 C_5-C_6 -シクロアルキル、 C_5-C_6 -シクロアルコキシ、アミノ、モノ-およびジ-(C_1-C_4 -アルキル)アミノ、(C_1-C_6 -アルコキシ)カルボニル、式 $-SiR'_3$ 、 $-O-NR'_2$ 、 $-O-N=CR'_2$ 、 $-N=CR'_2$ (上記各式中、 R' は互いに独立的に水素、 C_1-C_2 -アルキルまたはフェニルであるかまたは対をなして C_2-C_5 -アルキレン鎖を形成している、

20

化合物およびそれらの塩であるか、または

R^T が式 $-CO-R$ 、 $-NR^fR^g$ または $-N=CR^hR^i$ (ここに R 、 R^f 、 R^g 、 R^h および R^i は前記の意味を有する)で表される基である、

化合物である。

R は好ましくは水素、 C_1-C_8 -アルキル、 C_5-C_6 -シクロアルキル、 C_2-C_8 -アルケニルまたは C_2-C_8 -アルキニル{ここで最後に挙げた4種の基は互いに独立的に、未置換であるかまたはハロゲン、シアノ、ニトロ、 C_1-C_4 -アルコキシ、 C_2-C_4 -アルケニルオキシ、 C_2-C_4 -アルキニルオキシ、 C_5-C_6 -シクロアルキル、 C_5-C_6 -シクロアルコキシ、モノ-およびジ-(C_1-C_4 -アルキル)アミノ、式 $-SiR'_3$ 、 $-O-N=CR'_3$ 、 $-N=CR'_2$ (これらの式において R' は互いに独立的に水素、 C_1-C_2 -アルキルまたはフェニルであるかまたは対をなして C_2-C_5 -アルキレン鎖である)よりなる群からの1種またはそれ以上の基によって置換されている}である。

30

R^T は好ましくは $-CO-R$ (ここに R は前記の意味を有する)または $-NR^fR^g$ または $-N=CR^hR^i$

{上記各式中、

R^f および R^g は互いに独立的に H 、 C_1-C_2 -アルキル、ベンジルまたはフェニルまたは窒素原子と一緒にピロリジン-1-イル、ピペリジン-1-イル、モルホリン-4-イル、ピペラジン-1-イルまたはイミダゾール-1-イルであり、そして

40

R^h および R^i は互いに独立的に H 、 C_1-C_2 -アルキル、ベンジルまたはフェニルである。

【0034】

特に興味のある化合物は、また式(I)において、

R^4 および R^5 が同一または相異なるものであって、互いに独立的に水素、 C_1-C_4 -アルキル、 C_2-C_4 -アルケニル、 C_2-C_4 -アルキニル、 C_5-C_6 -シクロアルキルまたは C_5-C_6 -シクロアルケニルである、

化合物およびそれらの塩であり、そしてまた

R^6 が水素、 C_1-C_4 -アルキル、フェニル、ベンジル、ヒドロキシル、 $NH-CO-NH$

50

2、-NH-アリアルまたはC₁-C₄-アルコキシである、
化合物である。

【0035】

特に興味のあるものは、また上記式(I)において、
TがO、SまたはNR⁷、好ましくはOまたはNR⁷であり、
QがOまたはS、好ましくはOであり、
qが0ないし4の整数であり、
iがqが0でない場合には、1からq(ここにqは前記の意味を有する)までのすべての
整数をとる一連の数であり、

X_iが互いに独立的にO、S、NR⁷またはN-(A_i-X_i)_q-Rであり、
A_iが互いに独立的に、未置換または置換されたC₁-C₄-アルキレン、C₂-C₄-アルケ
ニレンまたはC₅-C₆-シクロアルキレン、好ましくはC₁-C₄-アルキレンであり、
R⁷が互いに独立的に、H、C₁-C₄-アルキル、C₂-C₄-アルケニル、C₂-C₄-アルキ
ニルまたはC₅-C₆-シクロアルキルである、
化合物およびそれらの塩である。

10

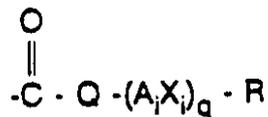
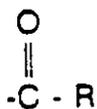
【0036】

好ましくは、式(I)において、
R¹およびR²が互いに独立的に式

【0037】

【化14】

20



又は CN

【0038】

(上記各式中、R、T、Q、A_i、X_iおよびqは前記の意味を有する)で表される基で
ある化合物およびそれらの塩である。

本発明は、また式Iで表される少なくとも1種の化合物またはその塩の有効量を植物、植
物の種子または栽培地に、前記の除草性有効化合物の前、後またはそれと同時に施用す
ることを特徴とする除草剤の植物に対する毒性副作用に対して栽培植物を保護する方法にも
関する。

30

【0039】

本発明は、更に、除草剤の植物に対する毒性副作用に対して栽培植物を保護するために式
Iの化合物またはそれらの塩を使用する方法に関する。

例えば、ジエチル2-(キノリン-8-イル-メルカプト)-マロネートおよびエチル2-(キノ
リン-8-メルカプト)アセトアセテート(G. Buchmann, J. prakt. Chem. 1965,
141参照);ジエチル4-クロロフェノキシマロネート(J. Izv. Sibirsk. Ord. Akad.
. Nauk. SSSR 1962(11), 145-8, Chem. Abstracts 59:5051g(1
963)参照)のような式Iで表される若干の化合物が公知になっている。しかしながら
、それらの毒性緩和作用は、従来知られていなかった。

40

【0040】

本発明は、また従来開示されていなかった式Iで表されるすべての化合物にも関する。
式Iで表される化合物は、総括的に知られている方法によって製造されうる;例えば、ヨ
ーロッパ特許出願公開第4433号;J. Am. Chem. Soc. 62(1990)1154;J.
Org. Chem. 36(1971)3646;Chem. Abstr. 111(1988)13362
5q;ヨーロッパ特許出願公開第326328号;J. Am. Chem. Soc. 94(1972)
712;Ukr. Khim. Zh. (ロシア語版)56(1990)638;Chem. Abstr. 114(
1991)42155g;Chem. Pharm. Bull. 17(1969)419;Chem. Lett. 50

50

1973, 287; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1979, 50; Bull. Chem. Soc. Jpn. 45 (1972) 866; J. Org. Chem. 39 (1974) 1233 および上記の刊行物に引用された参考文献参照。

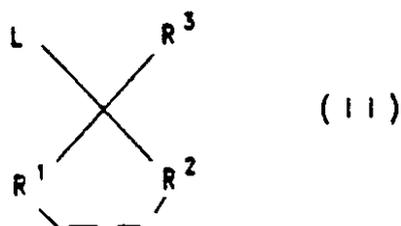
【0041】

すなわち、本発明による式 I で表される化合物は、

a) 式 Ar - X - H (式中、Ar および X は式 I において規定された意味を有する) で表される化合物を式 I I

【0042】

【化15】



10

【0043】

(上式中、

L は例えば塩素、臭素、メタンシルホニルまたはトリエンシルホニルのような離脱性基であり、そして

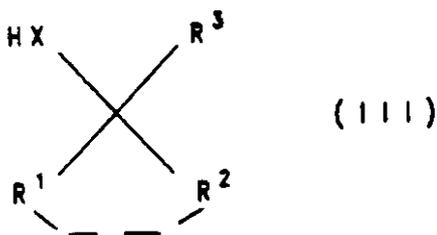
20

R¹, R² および R³ は上記の式 I において規定された意味を有する) で表される化合物と反応せしめるか、または

b) 式 Ar - W で表される化合物を式 I I I

【0044】

【化16】



30

【0045】

(上記各式中、

W は例えば塩素、臭素、メタンシルホニルまたはトリエンシルホニルのような離脱性基であり、そして

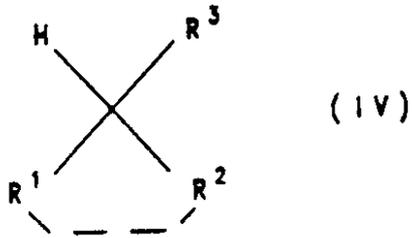
Ar、X、R¹, R² および R³ は式 I において規定された意味を有する) で表される化合物と反応せしめるか、または

40

c) 式 AR - X - W で表される化合物を式 I V

【0046】

【化17】



【0047】

(上式各式中、

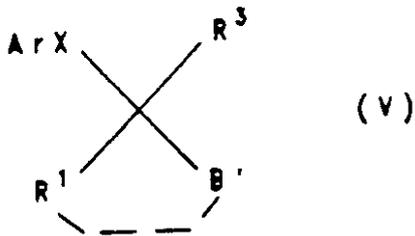
Wは例えば塩素、メタンスルホニル、トリエンスルホニル、ジアルキルアミノ、ジアシルアミノまたはアリアルチオのような離脱性基であり、そして

Ar、X、R¹、R² および R³ は式 I において規定された意味を有する) で表される化合物と反応せしめるか、または

d) 式 V

【0048】

【化18】



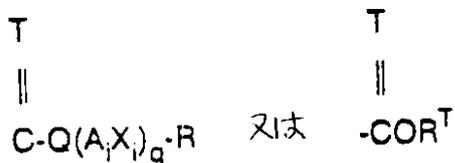
【0049】

{上式中、

Ar、X、R¹ および R³ は式 I において規定された意味を有し、そして B' は式

【0050】

【化19】



【0051】

で表される基であるか、または

R¹ および B' は互いに結合しており、そして一緒に式 -CO-Q¹-D-Q²-CO (上記各式中、T、Q、A_i、X_i、q、R、R^T、Q¹、Q² および D は式 I における同名の基と同様の意味を有する) で表される基である }

で表されるアリアル- またはヘテロアリアルオキシカルボン酸誘導体をアルコールまたはメルカプタンとエステル交換せしめることによって製造されうる。

【0052】

上記の方法 a) による反応は、好ましくはジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、ジオキサンまたはアセトンのような双極性の非プロトン溶媒中で、高められた温度、特に 40 ないし 180 において塩基、特に、例えば炭酸カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩の存在下を実施される。

【0053】

10

20

30

40

50

上記の方法 b) による反応は、好ましくはトルエン、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、メチルイソブチルケトン、ジオキサンまたはアセトンのような非プロトン溶媒中で、高められた温度、特に 40 ないし 180 において、塩基、特に例えば炭酸カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩の存在下を実施される。

【0054】

上記の方法 c) による反応は、好ましくはジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサンまたは塩化メチレンのような非プロトン溶媒中で、またはメタノール、エタノールのようなアルコール中で、室温ないし高められた温度まで、特に 20 ないし 100 において、塩基、特に例えばナトリウムメトキシドまたはナトリウムエトキシドのようなアルカリ金属アルコキシドの存在下を実施される。

10

【0055】

上記の方法 d) におけるエステル交換反応またはアミド化は、主として式 V で表される化合物をアルコールまたはアミンと高められた温度、特に上記反応混合物の還流温度において、触媒としてのチタンアルコキシドの存在下に反応せしめることによって実施される。

【0056】

式 I で表される化合物は、除草剤を有用植物の栽培中に使用した場合に発生しうる植物に対する毒性副作用を減少せしめあるいは抑制するので、従ってそれらは通常解毒剤ないしは毒性緩和剤と称されうる。

【0057】

本発明による式 I の化合物は、除草性活性化合物と一緒に、または所望の順序で適用することができ、そして上記の除草剤の栽培植物における有害な毒性副作用をこれらの除草剤の雑草に対する効果を損なうことなく、減少せしめるかあるいは完全に除去しうる。

20

【0058】

上記のことは、従来の作物保護剤の適用範囲を実質的に著しく拡大せしめる。栽培植物に対する毒性副作用が式 I で表される化合物によって軽減されうる除草剤は、例えば、カーバメート、チオカーバメート、ハロアセトアニリド、置換フェノキシ-、ナフトキシ- およびフェノキシフェノキシカルボン酸誘導体およびヘテロアリールオキシフェノキシアルカンカルボン酸誘導体、例えば、キノリルオキシ-、キノキサリルオキシ-、ピリジルオキシ-、ベンゾオキサゾリルオキシ- およびベンゾチアゾリルオキシフェノキシアルカンカルボン酸エステル、シクロヘキサンジオン誘導体、イミダゾリノン、ピリミジルオキシピリジんカルボン酸誘導体、ピリミジルオキシ安息香酸誘導体、スルホニル尿素、トリアゾールピリミジンスルホンアミド誘導体および S-(N-アリール-N-アルキルカルバモイルメチル)ジチオホスホン酸エステルである。フェノキシフェノキシ- およびヘテロアリールオキシ- フェノキシカルボン酸エステルおよび塩、スルホニル尿素およびイミダゾリノンが好ましい。

30

【0059】

本発明による毒性緩和剤と組合わされうる好適な除草剤は、例えば：

A) (C₁-C₄)-アルキル、(C₂-C₄)アルケニルおよび(C₃-C₄)アルキニルフェノキシフェノキシ- およびヘテロアリールオキシフェノキシ カルボキシレート系の除草剤、例えば、

40

A1) フェノキシフェノキシ- およびベンジルオキシフェノキシカルボン酸誘導体、例えば、

メチル 2-(4-2, 4-ジクロロフェノキシ)フェノキシ)プロピオネート(ジクロフォップ-メチル)、

メチル 2-(4-(4-プロモ-2-クロロフェノキシ)フェノキシ)プロピオネート(ドイツ特許出願公開第 2601548 号参照)、

メチル 2-(4-(4-プロモ-2-フルオロフェノキシ)フェノキシ)プロピオネート(アメリカ特許第 4808750 号参照)、

メチル 2-(4-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)-フェノキシ)プロピオネート(ドイツ特許出願公開第 2433067 号参照)、

50

メチル 2-(4-(2-フルオロ-4-トリフルオロメチルフエノキシ)フェノキシ)プロピオネート(アメリカ特許第4808750号参照)、

メチル 2-(4-(2,4-ジクロロベンジル)フェノキシ)プロピオネート(ドイツ特許出願公開第2417487号参照)、

エチル 4-(4-(4-トリフルオロメチルフエノキシ)フェノキシ)ペント-2-エノエート、

メチル 2-(4-(4-トリフルオロメチルフエノキシ)フェノキシ)プロピオネート(ドイツ特許出願公開第2433067号参照)

A 2) "単環式"ヘテロアリールオキシフェノキシアルカンカルボン酸誘導体、

例えば、

エチル 2-(4-3,5-ジクロロピリジル-2-オキシ)フェノキシ)プロピオネート(ヨーロッパ特許出願公開第2925号参照)、

プロパルギル 2-(4-(3,5-ジクロロピリジル-2-オキシ)フェノキシ)

プロピオネート(ヨーロッパ特許出願公開第3114号参照)、

メチル 2-(4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジルオキシ)

フェノキシ)プロピオネート(ヨーロッパ特許出願公開第3890号参照)、

エチル 2-(4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジルオキシ)フェノキシ)プロピオネート(ヨーロッパ特許出願公開第3890号参照)、プロパルギル 2-(4-

(5-クロロ-3-フルオロ-2-ピリジルオキシ)フェノキシ)プロピオネート(ヨーロッパ特許出願公開第191736号参照)、ブチル 2-(4-(5-トリフルオロメチル

-2-ピリジルオキシ)フェノキシ)プロピオネート(フルアジフォップ-ブチル)、

A 3) "二環式"ヘテロアリールオキシフェノキシアルカンカルボン酸誘導体、

例えば、

メチルおよびエチル 2-(4-(6-クロロ-2-キノキサリルオキシ)フェノキシ)プロピオネート(キザフォップ-メチルおよび-エチル)、

メチル 2-(4-(6-フルオロ-2-キノキサリルオキシ)フェノキシ)プロピオネート(J. Pest. Sci. Vol. 10, 61(1985)参照)、

2-(4-(6-クロロ-2-キノキサリルオキシ)フェノキシ)プロピオン酸および、その2-イソプロピリデンアミノオキシエチルエステル(プロパキザフォップおよびエステル)

エチル 2-(4-(6-クロロベンゾオキサゾール-2-イル-オキシ)フェノキシ)プロピオネート(フェノキサプロップ-エチル)

および、そのD(+)⁺異性体(フェノキサプロップ-P-エチル)、

エチル 2-(4-(6-クロロベンゾチアゾール-2-イルオキシ)フェノキシ)

プロピオネート(ドイツ特許出願公開第2640730号参照)、

テトラヒドロフル-2-イル-メチル 2-(4-(6-クロロキノキサリルオキシ)フェノキシ)プロピオネート(ヨーロッパ特許出願公開第323727号参照)、

B)スルホニル尿素系の除草剤、例えば、

ピリミジン-またはトリアジニルアミノカルボニル〔ベンゼン、ピリジン、ピラゾール、チオフエン、および(アルキルスルホニル)アルキルアミノ〕スルファミド。

【0060】

ピリミジン環、トリアジン環上の好ましい置換基は、アルコキシ、アルキル、ハロアルコキシ、ハロアルキル、ハロゲンまたはジメチルアミノであり、ここですべての置換基は互いに独立的に結合されていてもよい。

【0061】

ベンゼン、ピリジン、ピラゾール、チオフエン、または(アルキルスルホニル)アルキルアミノ部分における好ましい置換基はアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、アルコキシアミノカルボニル、アルキル、アルコキシアミノカルボニル、ハロアルコキシ、ハロアルキル、アルキルカルボニル、アルコキシアルキルおよび(アルカンス

10

20

30

40

50

ルホニル)アルキルアミノである。

【0062】

好適なスルホニル尿素は、例えば、

B 1) フェニル、およびベンジルスルホニル尿素および関連する化合物、例えば、

1-(2-クロロフェニルスルホニル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)尿素(クロルスルフロン)、

1-(2-エトキシカルボニルフェニルスルホニル)-3-(4-クロロ-6-メトキシピリミジン-2-イル)尿素(クロリムロン-エチル)、

1-(2-メトキシフェニルスルホニル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)尿素(メトスルフロン-メチル)、

1-(2-クロロエトキシフェニルスルホニル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)尿素(トリアスルフロン)、

1-(2-メトキシカルボニルフェニルスルホニル)-3-(4,6-ジメチルピリミジン-2-イル)尿素(スルフォメチュロン-メチル)、

1-(2-メトキシカルボニルフェニルスルホニル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-3-メチル尿素(トリベニユロン-メチル)、

1-(2-メトキシカルボニルベンジルスルホニル)-3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)尿素(ベンスルフロン-メチル)、

1-(2-メトキシカルボニルフェニルスルホニル)-3-(4,6-ビス(ジフルオロメトキシ)ピリミジン-2-イル)尿素(プリミスルフロン-メチル)、

3-(4-エチル-6-メトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-1-(2,3-ジヒドロ-1,1-ジオキソ-2-メチルベンゾ[b]チオフェン-7-スルホニル)尿素(ヨーロッパ特許出願公開第79683号参照)、

3-(4-エトキシ-6-エチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-1-(2,3-ジヒドロ-1,1-ジオキソ-2-メチルベンゾ[b]チオフェン-7-スルホニル)尿素(ヨーロッパ特許出願公開第79683号参照)、

B 2) チェニルスルホニル尿素、例えば、

1-(2-メトキシカルボニルチオフェン-3-イル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)尿素(チフェンスルフロン-メチル)、

B 3) ピラゾリルスルホニル尿素、例えば

1-(4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-イルスルホニル)-3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)尿素(ピラゾスルフロン-メチル)、

メチル3-クロロ-5-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イルカルバモイルスルファモイル)-1-メチルピラゾール-4-カルボキシレート(ヨーロッパ特許第282613号参照)、

メチル5-(4,6-ジメチルピリミジン-2-イルカルバモイルスルファモイル)-1-(2-ピリジル)ピラゾール-4-カルボキシレート(NC-330、ブライトン作物保護議会議事録-雑草編-1991年第1巻第45頁以下(Brighton Crop Prot. Conference-Weeds-1991, Vol. 1, 45 ff.)参照)、

B 4) スルホンジアミド誘導体、例えば、

3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-1-(N-メチル-N-メチルスルホニルアミノスルホニル)尿素(アミドスルフロン)および構造類似体(ヨーロッパ特許出願公開第0131258号およびZ. Pfl. Krankh. Pfl. Schut. 1990, Special Issue XII, 489-497)、

B 5) ピリジルスルホニル尿素、例えば、

1-(3-N,N-ジメチルアミノカルボニルピリジン-2-イルスルホニル)-3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)尿素(ニコスルフロン)、

1-(3-エチルスルホニルピリジン-2-イルスルホニル)-3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)尿素(DPX-E9636、ブライトン作物保護議会議事録-雑草編-1989年第23頁以下(Brighton Crop Prot. Conf. -Weeds-1989, pp. 2

10

20

30

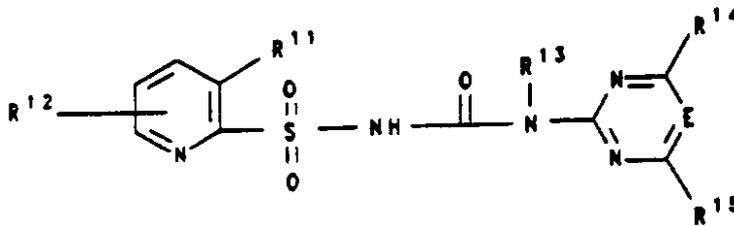
40

50

3 f f .) 参照)、ドイツ特許出願公開第 4 0 0 0 5 0 3 号および同第 4 0 3 0 5 7 7 号に記載されているピリジルスルホニル尿素好ましくは、式

【 0 0 6 3 】

【 化 2 0 】



10

【 0 0 6 4 】

(式中、

E は C H または N、好ましくは C H であり、

R¹¹ はヨウ素または N R¹⁶ R¹⁷ であり、

R¹² は H、ハロゲン、シアノ、C₁-C₃-アルキル、C₁-C₃-アルコキシ、C₁-C₃-ハロアルキル、C₁-C₃-ハロアルコキシ、C₁-C₃-アルキルチオ、(C₁-C₃-アルコキシ)-C₁-C₃-アルキル、(C₁-C₃-アルコキシ)カルボニル、モノ- またはジ(C₁-C₃-アルキル) アミノ、C₁-C₃-アルキルスルフィニルまたは -スルホニル、S O₂-N R^a R^b または C O- N R^a R^b、特に H であり、

20

R^a および R^b は互いに独立的に H、C₁-C₃-アルキル、C₁-C₃-アルケニル、C₁-C₃-アルキニル、または一緒に -(C H₂)₄-、-(C H₂)₅-、または -(C H₂)₂-O-(C H₂)₂- であり、

R¹³ は H または C H₃ であり、

R¹⁴ はハロゲン、C₁-C₂-アルキル、C₁-C₂-アルコキシ、C₁-C₂-ハロアルキル、好ましくは C F₃、または C₁-C₂-ハロアルコキシ、好ましくは O C H F₂ または O C H₂ C F₃ であり、

R¹⁵ は C₁-C₂-アルキル、C₁-C₂-ハロアルコキシ、好ましくは O C H F₂ または C₁-C₂-アルコキシであり、

30

R¹⁶ は C₁-C₄-アルキルであり、

R¹⁷ は C₁-C₄-アルキルスルホニルであるかまたは

R¹⁶ および R¹⁷ は一緒に式

-(C H₂)₃ S O₂- または -(C H₂)₄ S O₂-、

で表される連鎖である。)

例えば、

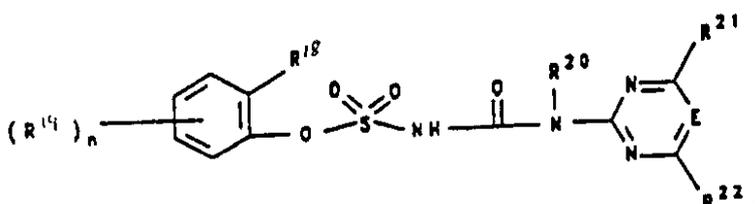
3 = (4 , 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 1 - (3 - N - メチルスルホニル - N - メチルアミノピリジン - 2 - イル) フルホニル尿素、またはそれらの塩、

B 6) ヨーロッパ特許出願公開第 0 3 4 2 5 6 9 号に記載されているようなアルコキシフェノキシスルホニル尿素、好ましくは式、

40

【 0 0 6 5 】

【 化 2 1 】



50

【 0 0 6 6 】

(式中、

E は C H または N、好ましくは C H であり、

R¹⁸ はエトキシ、プロポキシ、またはイソプロポキシであり、

R¹⁹ は、水素、ハロゲン、NO₂、CF₃、CN、C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-アルコキシ、C₁-C₄-アルキルチオまたは(C₁-C₃-アルコキシ)カルボニル、好ましくはフェニル環上の6-位にあるものであり、

n は 1, 2 または 3、好ましくは 1 であり、

R²⁰ は、水素、C₁-C₄-アルキル、または C₃-C₄-アルケニルであり、

R²¹ および R²² は互いに独立して、ハロゲン、C₁-C₂-アルキル、C₁-C₂-アルコキシ、C₁-C₂-ハロアルキル、C₁-C₂-ハロアルコキシまたは(C₁-C₂-アルコキシ)-C₁-C₂-アルキル、好ましくは OCH₃ または CH₃ である)

例えば、

3-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-1-(2-エトキシフェノキシ)スルホニル尿素またはその塩、

およびその他の関連するスルホニル尿素誘導體

およびそれらの混合物、

C) クロロアセトアニリド系除草剤、例えば、

N-メトキシメチル-2, 6-ジエチルクロロアセトアニリド(アラクロール)、

N-(3'-メトキシプロップ-2'-イル)-2-メチル-6-エチルクロロアセトアニリド(メトラクロール)、

2', 6'-ジメチル-N-(3-メチル-1, 2, 4-オキサジアゾール-5-イルメチル)クロロアセトアニリド、

N-(2, 6-ジメチルフェニル)-N-(1-ピラゾリルメチル)クロロアセトアミド(メタザクロール)、

D) チオカーバメート、例えば、

S-エチルN, N-ジプロピルチオカーバメート(EPTC)または、

S-エチルN, N-ジイソブチルチオカーバメート(ブチレート)、

E) シクロヘキサジオン誘導體、例えば、

メチル3-(1-アリルオキシイミノブチル)-4-ヒドロキシ-6, 6-ジメチル-2-オキソシクロヘキス-3-エンカルボキシレート(アロキシジム)、

2-(1-エトキシイミノブチル)-5-(2-エチルチオプロピル)-3-ヒドロキシシクロヘキス-2-エン-1-オン(セトキシジム)、

2-(1-エトキシイミノブチル)-5-(2-フェニルチオプロピル)-3-ヒドロキシシクロヘキス-2-エン-1-オン(クロプロキシジム)、

2-(1-(3-クロロアリルオキシ)イミノブチル)-5-[2-(エチルチオ)プロピル]-3-ヒドロキシシクロヘキス-2-エン-1-オン、

2-(1-(3-クロロアリルオキシ)イミノプロピル)-5-[2-(エチルチオ)プロピル]-3-ヒドロキシシクロヘキス-2-エン-1-オン(クレトジム)、

2-(1-(エトキシイミノ)ブチル)-3-ヒドロキシ-5-(チアン-3-イル)シクロヘキス-2-エノン(シクロキシジム)または、

2-(1-エトキシイミノプロピル)-5-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-3-ヒドロキシシクロヘキス-2-エン-1-オン(トラルコキシジム)

F) 2-(4-アルキル-5-オキソ-2-イミダゾリン-2-イル)安息香酸誘導體または

2-(4-アルキル-5-オキソ-2-イミダゾリン-2-イル)ヘテロアリルカルボン酸誘導體、例えば、

メチル2-(4-イソプロピル-4-メチル-5-オキソ-2-イミダゾリン-2-イル)-5-メチルベンゾエートおよび、

2-(4-イソプロピル-4-メチル-5-オキソ-2-イミダゾリン-2-イル)-4-メ

10

20

30

40

50

チル安息香酸 (イマザメタベンズ)、
 5-エチル-2-(4-イソプロピル-4-メチル-5-オキソ-2-イミダゾリン-2-イル)ピリジン-3-カルボン酸(イマザタピル)、
 2-(4-イソプロピル-4-メチル-5-オキソ-2-イミダゾリン-2-イル)キノリン-3-カルボン酸(イマザキン)、
 2-(4-イソプロピル-4-メチル-5-オキソ-2-イミダゾリン-2-イル)ピリジン-3-カルボン酸(イマザピル)、
 5-メチル-2-(4-イソプロピル-4-メチル-5-オキソ-2-イミダゾリン-2-イル)ピリジン-3-カルボン酸(イマゼタメサピル)、
 G) トリアゾロピリミジンスルホンアミド誘導体、例えば、
 N-(2,6-ジフルオロフェニル)-7-メチル-1,2,4-トリアゾロ-(1,5-c)-ピリミジン-2-スルホンアミド(フルメトスラム)、
 N-(2,6-ジクロロ-3-メチルフェニル)-5,7-ジメトキシ-1,2,4-トリアゾロ-(1,5-c)-ピリミジン-2-スルホンアミド
 N-(2,6-ジフルオロフェニル)-7-フルオロ-5-メトキシ-1,2,4-トリアゾロ-(1,5-c)-ピリミジン-2-スルホンアミド、
 N-(2,6-ジクロロ-3-メチルフェニル)-7-クロロ-5-メトキシ-1,2,4-トリアゾロ-(1,5-c)-ピリミジン-2-スルホンアミド、
 N-(2-クロロ-6-メトキシカルボニル)-5,7-ジメチル-1,2,4-トリアゾロ-(1,5-c)-ピリミジン-2-スルホンアミド(例えばヨーロッパ特許出願公開第343752号およびアメリカ特許第4988812号参照)、
 H) ベンゾイルシクロヘキサジオン誘導体、例えば、
 2-(2-クロロ-4-メチルスルホニルベンゾイル)シクロヘキサン-1,3-ジオン(SC-0051、ヨーロッパ特許出願公開第137963号参照)、
 2-(2-ニトロベンゾイル)-4,4-ジメチルシクロヘキサン-1,3-ジオン(ヨーロッパ特許出願公開第274634号参照)、
 2-(2-ニトロ-3-メチルスルホニルベンゾイル)-4,4-ジメチルシクロヘキサン-1,3-ジオン(WO-91/13548参照)、
 J) ピリミジルオキシピリミジンカルボン酸誘導体およびピリミジニルオキシ安息香酸誘導体、例えば
 ベンジル3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)オキシピリジン-2-カルボキシレート(ヨーロッパ特許出願公開第249707号参照)、
 メチル3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)オキシピリジン-2-カルボキシレート(ヨーロッパ特許出願公開第249707号参照)、
 2,6-ビス[(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)オキシ]安息香酸(ヨーロッパ特許出願公開第321846号参照)、
 1-エトキシカルボニルオキシエチル2,6-ビス[(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)オキシ]ベンゾエート(ヨーロッパ特許出願公開第472113号参照)、および
 K) S-(N-アリール-N-アルキルカルバモイルメチル)ジチオリン酸エステル、例えば、
 S-[N-(4-クロロフェニル)-N-イソプロピルカルバモイルメチル]
 O, O-ジメチルジチオホスフェート(アニロフォス)
 上記の群AないしKからの除草剤は、業界でよく知られており、そして一般的に英国作物保護協議会(British Crop Protection Council)編"農薬便覧"(The Pesticide Manual)第9版(1991年)または第8版(1987年)に、またはトンプソン(W. T. Thompson)編"農薬第I巻、除草剤"(Agricultural Chemicals Book II, Herbicides, Thompson Publications, Fresno Ca, USA, 1990)に、または"農薬ハンドブック、'90"(Farm Chemicals Handbook '90, Meister Publishing Company, Willowghby, Oh, USA, 1990)に記載されている。イマゼタメタピル(Imazethamethapyr)は、"雑草技

10

20

30

40

50

術 (Weed Techn. 1991) 第5巻第430 - 438頁に開示されている。

【0067】

上記の除草性活性化合物および毒性緩和剤は、一緒に（即使用調合物またはタンクミックス法において）または相互に所望の順序で施用されうる。毒性緩和剤：除草剤の重量比は、広い範囲内で変動することができ、そして好ましくは1：10ないし10：1、特に1：10ないし5：1の範囲内である。除草剤および毒性緩和剤の両者の最適の量は、使用された除草剤の型および使用された毒性緩和剤および処理されるべき栽培植物の型に依存し、そして場合により適当な予備実験によって決定されうる。

【0068】

毒性緩和剤の主要な適用範囲は、特に禾穀類の作物（コムギ、ライムギ、オオムギおよびオートムギ）イネ、トウモロコシ、ソルガム、のみならずまたワタおよびダイズ、好ましくは禾穀類、イネおよびトウモロコシである。

10

【0069】

本発明による式Iで表される毒性緩和剤の特別の利点は、それらがスルホニル尿素および/またはイミダゾリノンよりなる群からの除草剤とフェノキシフェノキシ- およびヘテロアリールオキシフェノキシアルカンカルボン酸誘導体型の除草剤と組合される場合に観察される。

【0070】

これらの構造群からの若干の除草剤は、特に禾穀類の作物および/またはトウモロコシおよびイネにおいては選択的に使用され得ないかまたは十分には選択的には使用されない。本発明による毒性緩和剤との組合せは、卓越した選択性が禾穀類、トウモロコシまたはイネにおいてこれらの除草剤についてさえ達成されることを可能にする。

20

【0071】

式Iの毒性緩和剤は、それらの性質に依存して栽培植物の種子の前処理（種子処理）または播種の前に種子用小溝内に導入され、または植物の発芽の前またはその後に除草剤と一緒に適用される。発芽前処理は、栽培地域の播種前および播種された栽培地域の、ただし生長が現れる前の処理の両方を包含する。除草剤との組合せ施用が好ましい。この目的でタンクミックスおよびレディーミックスが使用されうる。

【0072】

必要とされる毒性緩和剤の施用量は、症状および使用された除草剤に応じて広い範囲内で変動できそして一般に1ヘクタール当り有効物質0.001ないし5kg、好ましくは0.005ないし0.5kgの範囲内である。

30

【0073】

従って、本発明は、また式Iで表される化合物の有効量を植物、植物の種子または栽培地域に除草剤の前に、後にまたはそれと同時に施用することを特徴とする除草剤の毒性副作用に対して栽培植物を保護する方法にも関する。

【0074】

本発明は、また式Iの活性化合物および通常の調合助剤を含有する作物保護剤および式Iの活性化合物および作物保護の地域においては通常の調合助剤を含有する除草剤にも関する。

40

【0075】

式Iで表される化合物およびそれらと前記の除草剤群の1種またはそれ以上との組合せは、生物学および/または物理化学的パラメーターにより予め規定されたように、各種の方法で調合されうる。従って、以下の調剤形態が調合物にとって好適である：水和剤（WP）、乳剤濃縮物（EC）、水溶性粉末（SP）、水溶性濃縮物（SL）、EW製剤（EW）、例えば、水中油型および油中水型乳剤、噴霧用溶液または乳濁液、カプセル懸濁物（CS）、油または水を基礎とした分散液（SC）、サスポエマルジョン、懸濁濃縮物、粉剤（DP）、油混和性溶液（OL）、種子処理剤、マイクロ粒剤、噴霧粒剤、被覆粒剤および吸着粒剤の形態の粒剤（GR）、土壌施用および撒布用粒剤、水溶性粒剤（SG）、顆粒水和剤（WG）、ULV調合物、マイクロカプセルまたはワックス。

50

【 0 0 7 6 】

これらの個々の調合形態は、原則的に知られており、そして例えば、下記の文献に記載されている：

ウイナッカー- キュヒラー、"ヘミッシェ・テクノロギー" 第7巻第4版1986年(Winnacker-Kuechler, "Chemische Technologie", C. Hauser Verlag Muenchen) ; ワデ・ヴァン・ファルケンベルグ、"農薬調合物" (Wade van Valkenberg, "Pesticide Formulations", Mascel Dekker N.Y., 1973) ; マルテンス、"噴霧乾燥ハンドブック"、第3版、1979年(K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London) 。

【 0 0 7 7 】

不活性物質、界面活性剤、溶剤およびその他の添加剤のような、必要な調合助剤もまた知られており、例えば下記のものに記載されている：

ワトキンス編「殺虫剤粉末希釈剤および担体のハンドブック」第2版ダーランドブックス社刊(Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed, Darland Books, Caldwell N.J.) ; オルフエン著「粘土コロイド化学入門」第2版ウイリー社刊(H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed, J Wiley & Sons, N.Y.) ; マースデン著「溶剤ガイド」第2版インターサイエンス社1963年刊(Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed, Interscience, N.Y. 1963) ; マククチエオン編「洗剤および乳化剤年鑑」, MC 出版社刊(McCutcheons "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ Corp., Ridgewood N.J.) ; シスレー、ウッド編「界面活性剤百科事典」ケミカル出版社1964年刊(Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem Publ. Co. Inc., N.Y. 1964) ; シエーンフェルト著「界面活性エチレンオキシドアダクト」ヴィッセンシャフト出版社1976年刊(Schoenfeldt, "Grenzflaechenaktive Aethylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976) ; ウイナッカー- キュヒラー編「化学技術」第7巻ハウザー出版社第4版1986年刊(Winnacker-Kuechler, "Chemische Technologie", Vol. 7, C. Hauser Verlag Muenchen, 4th Ed. 1986) 。

【 0 0 7 8 】

これらの調合物に基づいて他の農薬有効物質、肥料および/または生長調整剤との組合せもまた、例えばレディーミックスの形であるいはタンクミックスとして調製されうる。

【 0 0 7 9 】

水和剤は、水中に均一に分散されうる調合物であって、有効物質のほかに希釈剤または不活性物質さらになお湿潤剤、例えば、ポリオキシエチル化アルキルフエノール、ポリオキシエチル化脂肪アルコールまたは脂肪アミン、脂肪アルコールポリグリコールエーテルサルフェート、アルカンスルホネートまたはアルキルアリアルスルホネートおよび分散剤、例えば、リグニンスルホン酸ナトリウム、2, 2'-ジナフチルメタン-6, 6'-ジスルホン酸ナトリウム、ジブチルナフタレン-スルホン酸ナトリウムそしてまたオレイルメチルタウリン酸ナトリウムをもまた含有する。

【 0 0 8 0 】

乳剤は、有効物質を有機溶剤、例えばブタノール、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、キシレンまたは比較的高沸点芳香族化合物または炭化水素中に1種またはそれ以上の乳化剤を添加しながら溶解することによって調製される。使用されうる乳化剤の例は、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウムのようなアルキルアリアルスルホン酸カルシウム、または非イオン乳化剤、例えば、脂肪酸ポリグリコールエステル、アルキルアリアルポリグリコールエーテル、脂肪アルコールポリグリコールエーテル、プロブレンオキシド-エチレンオキシド縮合生成物(例えばブロック重合体)、アルキルポリエーテル、ソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルピタン脂肪酸エステルまたはポリオキシエチレンソルピトールエステルである。

【 0 0 8 1 】

粉剤は、有効物質を固体物質、例えばタルクまたは天然粘土、例えばカオリン、ベントナ

10

20

30

40

50

イトまたは葉ろう石またはケイソウ土と共に粉碎することによって得られる。

【0082】

粒剤は、有効物質を吸着性粒状不活性物質上に噴霧するかまたは有効物質濃縮物を砂、カオリナイトまたは粒状の不活性物質のような担体の表面上に接着剤、例えばポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウムあるいは鉱油で塗布することによって調製される。肥料粒状物の製造にとって通例の方法で、所望ならば肥料との混合物として適当な有効物質を粒状化することもできる。

【0083】

一般に、本発明による農薬製剤は、式 I の有効物質（解毒剤）または解毒剤 / 除草剤の有効物質混合物を 0.1 ないし 99 重量%、特に 0.1 ないし 95 重量%、固体または液体の添加剤を 1 ないし 99.9 重量%、特に 5 ないし 99.8 重量%そして界面活性剤を 0 ないし 25 重量%、特に 0.1 ないし 25 重量%含有する。

10

【0084】

水和剤においては、有効物質の濃度は、例えば約 10 ないし 90 重量%であり、100%までの残りは通常の調合成分よりなる。乳剤の場合には、有効物質濃度は、約 1 ないし 80 重量%である。粉剤の形態の調合物は、約 1 ないし 20 重量%の有効物質を含有し、噴霧用溶液は、約 0.2 ないし 20 重量%の有効物質を含有する。顆粒水和剤のような粒剤の場合には、有効物質の含量は、ある程度まで有効化合物が液体であるかまたは固体であるかということに左右される。一般に、顆粒水和剤の場合の含量は、10 ないし 90 重量%である。

20

【0085】

更に、上記の有効物質の調合物は、それぞれの場合に慣用される接着剤、湿潤剤、分散剤、乳化剤、浸透剤、溶剤、充填剤または担体を含有してもよい。

使用に際しては、市販の形態で存在する調合物は、場合によっては通常の方法で、例えば、水和剤、乳剤、分散剤および顆粒水和剤の場合には水を使用して希釈される。粉剤、粒剤ならびに噴霧用溶液は、使用前にさらに他の不活性物質で希釈する必要はない。必要とされる毒性緩和剤の施用量は、温度、湿度のような外的条件、使用される除草剤の種類その他と共に変動する。

【0086】

以下の例は、本発明をより詳細に説明するためのものである。

30

【0087】

【実施例】

以下の実施例は、本発明を例示するものである。

A. 調合例

a) 一つの粉剤が式 I の化合物または除草剤と式 I の化合物とを含有する有効物質混合物 10 重量部および不活性物質としてのタルク 90 重量部を混合しそしてこの混合物をハンマーミルで粉碎することによって得られる。

b) 水中に容易に分散されうる一つの水和剤が式 I の化合物または除草剤と式 I の毒性緩和剤 I とを含有する有効物質混合物 25 重量部、不活性物質としてカオリン含有石英 64 重量部、リグニンスルホン酸カリウム 10 重量部および湿潤および分散剤としてのオレオイルメチルタウリン酸ナトリウム 1 重量部を混合し、そしてこの混合物をピミルで粉碎することによって得られる。

40

c) 水中に容易に分散されうる一つの分散濃縮物が式 I の化合物または除草剤と式 I の毒性緩和剤とを含有する有効物質混合物 20 重量部をアルキルフェノールポリグリコールエーテル〔^(R)トリトン(^(R) Triton) X 207〕6 重量部、イソトリデカノールポリグリコールエーテル (EO 8 単位) 3 重量部およびパラフィン系鉱油 (沸騰範囲、例えば約 255 ないし 277 以上まで) 71 重量部と混合し、そしてこの混合物をボールミルで 5 ミクロン以下の微細度になるまで粉碎することによって得られる。

d) 一つの乳剤が式 I の化合物または除草剤と式 I の毒性緩和剤とを含有する有効物質混合物 15 重量部、溶剤としてのシクロヘキサノン 75 重量部および乳化剤としてオキシエ

50

チル化ノニルフエノール 10 重量部から得られる。

e) 顆粒水和剤が、

式 I の化合物または除草剤と式 I の毒性緩和剤

とを含有する有効物質混合物

75 重量部

リグニンスルホン酸カルシウム

10 重量部

ラウリル硝酸ナトリウム

5 重量部

ポリビニルアルコール

3 重量部

カオリン

7 重量部

を混合し、この混合物をピンミルで粉碎し、そしてこの粉末を流動床で造粒用液体としての水の上に噴霧することによって得られる。

10

f) 顆粒水和剤はまた

式 I の化合物または除草剤と式 I の毒性緩和剤

とを含有する有効物質化合物

25 重量部

2, 2'-ジナフチルメタン - 6, 6'-ジスル

ホン酸ナトリウム

5 重量部

オレオイルメチルタウリン酸ナトリウム

2 重量部

ポリビニルアルコール

1 重量部

炭酸カルシウム

17 重量部

および水

50 重量部

を均質化しそして予備粉碎し、次いでビーズミルで粉碎し、そして得られた懸濁物を噴霧塔において単一成分ノズルによって噴霧しそして乾燥することによっても得られる。

20

B. 化合物製造例

1. ジエチル 2-フェノキシマロネート (表 1 の例 2) :

アセトン 30 ml 中に炭酸カリウム 22.1 g (160 mmol) を懸濁せしめ、アセトン 100 ml 中のフェノール 7.5 g (80 mmol) を添加し、そして混合物を 1 時間還流せしめた。次にアセトン 100 ml 中のジエチル 2-クロロマロネート 15.5 g (80 mmol) を滴加し、この混合物を 10 時間還流し、そして減圧下に蒸発せしめ、そして残渣を塩化メチレン中に吸収せしめた。有機相を飽和 NaHCO₃ 溶液および飽和 NaCl 溶液で洗滌し、硫酸マグネシウム上で乾燥しそして蒸発せしめた。残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘプタン/ジエチルエーテル 2 : 1) にかき、無色の液体としてジエチル 2-フェノキシマロネート 15.5 g (理論量の 77%) を得た。

30

2. エチル 2-(3, 4-ジクロロフェノキシ)-3-ケトブタノエート (表 1 の例 38) :

3, 4-ジクロロフェノール 13.0 g (80 mmol) および炭酸カリウム 12.2 g (88 mmol) をアセトン 400 ml 中で 30 分間還流せしめた。次に、エチル 2-クロロアセトアセテート 15.8 g (96 mmol) を滴加し、混合物を 8 時間還流せしめ、そして減圧下に蒸発せしめ、そして水を残渣に添加した。水性相を酢酸エチルで 3 回抽出し、そして一緒にされた有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥しそして蒸発せしめた。残渣をカラムクロマトグラフィーにかき油状物としてエチル 2-(3, 4-ジクロロフェノキシ)-3-ケトブタノエート 15.8 g (理論量の 68%) を得た。

【0088】

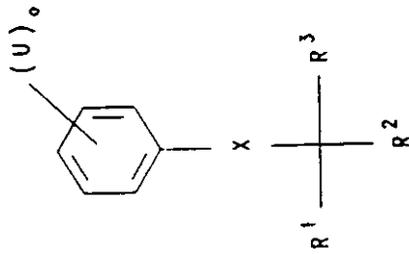
40

下記の表 1 および 2 に上記の製造例と類似する手法で製造された式 I で表される化合物のその他の例を示す。

【0089】

【表 1】

表 1:



使用された略語 : Bz = ベンジル

例	X	(U) ₀	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
1	O	H	COOH	COO-H	H	
2	O	H	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.4902)
3	O	H	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	H	(1.4765)

【 0 0 9 0 】
【 表 2 】

10

20

30

40

例	X	(U) ₀	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
4	O	H	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	H	(1.4700)
5	O	4-Cl	COOH	COOH	H	
6	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5000)
7	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	H	(1.4869)
8	O	4-Cl	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	H	(1.4790)
9	O	4-Cl	COO-CH ₂ CH=CH ₂	COO-CH ₂ CH=CH ₂	H	
10	O	4-Cl	COO-C ₄ H ₉ (n)	COO-C ₄ H ₉ (n)	H	
11	O	4-Cl	COO-C ₈ H ₁₇ (i)	COO-C ₈ H ₁₇ (i)	H	
12	O	4-Cl	COOH	COOH	CH ₃	
13	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	CH ₃	(1.4920)
14	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	Bz	

【 0 0 9 1 】

【 表 3 】

10

20

30

40

例	X	(U) _o	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
15	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	n _D ²¹ : 1.5162
16	O	4-Cl	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	CO-CH ₃	H	
17	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₂ -C ₆ H ₅	H	
18	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	C(=NOH)-CH ₃	H	
19	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	C(OC ₂ H ₅) ₂ -CH ₃	H	
20	O	4-Cl	CO-CH ₃	CO-CH ₃	H	
21	O	4-Cl	C(=NOH)-CH ₃	C(=NOH)-CH ₃	H	
22	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	CN	H	
23	O	4-Cl	CN	CN	H	
24	O	2,4-Cl ₂	COOH	COOH	H	
25	O	2,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5139)

【 0 0 9 2 】

【 表 4 】

10

20

30

40

例	X	(U) _o	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
26	O	2,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	H	(1.4931)
27	O	2,4-Cl ₂	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃ CH ₃	H	(1.4837)
28	O	2,4-Cl ₂	COOH	CO-CH ₃	H	
29	O	2,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
30	O	2,4-Cl ₂	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	CO-CH ₃	H	
31	O	2,4-Cl ₂	COONa	CO-CH ₃	H	
32	O	2,4-Cl ₂	COOK	CO-CH ₃	H	
33	O	2,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	CN	H	
34	O	2,4-Cl ₂	CN	CN	H	
35	O	2,4-Cl ₂	CO-CH ₃	CO-CH ₃	H	
36	O	3,4-Cl ₂	COOH	COOH	H	

【 0 0 9 3 】

【 表 5 】

10

20

30

40

例	X	(U) ₀	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
37	O	3,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5117)
38	O	3,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	H	(1.4950)
39	O	3,4-Cl ₂	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	(1.4857)
40	O	3,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	n _D ²¹ : 1.5131
41	O	3,4-Cl ₂	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	CO-CH ₃	H	
42	O	3,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	C(OC ₂ H ₅) ₂ -CH ₃	H	
43	O	3,4-Cl ₂	CN	CN	H	
44	O	3,4-Cl ₂	CN	COO-C ₂ H ₅	H	
45	O	2-CH ₃ , 4-Cl	COOH	COOH	H	
46	O	2-CH ₃ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	

【 0 0 9 4 】

【 表 6 】

10

20

30

40

例	X	(U) ₀	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
47	O	2-CH ₃ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	H	
48	O	2-CH ₃ , 4-Cl	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	H	
49	O	2-CH ₃ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
50	O	4-F	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
51	O	4-F	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	H	
52	O	4-F	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	H	
53	O	4-F	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
54	O	4-Br	COOH	COOH	H	
55	O	4-Br	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5160)
56	O	4-Br	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	H	(1.4969)

【 0 0 9 5 】

【 表 7 】

10

20

30

40

例	X	(U) ₀	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
57	O	4-Br	COO-CH(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃ (CH ₂) ₄ -CH ₃	H	(1.4877)
58	O	4-Br	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	CH ₃	
59	O	4-Br	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	(1.5321)
60	O	4-Br	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	CO-CH ₃	H	
61	O	4-Br	CO-CH ₃	CO-CH ₃	H	
62	O	4-Br	CN	COO-C ₂ H ₅	H	
63	O	4-Br	CN	CN	H	
64	O	4-CH ₃	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
65	O	4-CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
66	O	4-OC ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	

【 0 0 9 6 】

【 表 8 】

10

20

30

40

例	X	(U) ₀	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
67	O	4-OC ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
68	O	2-Cl, 4-CF ₃	COOH	COOH	H	
69	O	2-Cl, 4-CF ₃	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
70	O	2-Cl, 4-CF ₃	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
71	O	2-Cl, 4-CF ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
72	O	2-Cl, 4-CF ₃	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
73	O	3-Br	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
74	O	3-I	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
75	O	2-F	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	

【 0 0 9 7 】

【 表 9 】

10

20

30

40

例	X	(U) ₀	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
76	O	2-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
77	O	2-Cl	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
78	O	2-Cl	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
79	O	4-NO ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
80	O	2-NO ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
81	O	2-NO ₂ , 4-Cl	COOH	COOH	H	
82	O	2-NO ₂ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
83	O	2-NO ₂ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
84	O	2-NO ₂ , 4-Cl	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	

【 0 0 9 8 】

【 表 1 0 】

10

20

30

40

例	X	(U) ₀	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
85	O	2-NO ₂ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
86	O	2-NO ₂ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	C(NOH)-CH ₃	H	
87	O	2-NO ₂ , 4-Cl	CN	CN	H	
88	O	2-NO ₂ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	CN	H	
89	O	2-NH ₂ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
90	O	2-N(CH ₃) ₂ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
91	S	H	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
92	S	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	b.p. (0.1) 140- 145°
93	S	4-Cl	CN	CN	H	
94	S	4-Br	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	

【 0 0 9 9 】

【 表 1 1 】

10

20

30

40

例	X	(U) ₀	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (η _D ³⁰)
95	S	2,5-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
96	NH	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	94 - 95
97	NH	2,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
98	NH	3-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
99	NH	3,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
100	NCH ₃	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
101	NCH(CH ₃) ₂	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
102	NCH(CH ₃) ₂	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
103	NCH(CH ₃) ₂	4-Cl	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
104	NH-NH	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	

【 0 1 0 0 】

【 表 1 2 】

10

20

30

40

例	X	(U) ₀	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
105	NH-NH	3,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
106	NH-NH	2,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
107	NH-NH	4-Br	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
108	O	3-Cl	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
109	O	3-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5016)
110	O	3-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	(1.4838)
111	O	3-Cl	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	(1.4779)
112	O	3-Cl	COO-C ₂ H ₅	CN	H	
113	O	3-Cl	CN	CN	H	

【 0 1 0 1 】

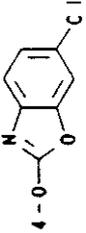
【 表 1 3 】

10

20

30

40

例	X	(U) ₀	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
114	O		COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	樹脂状
115	O	*	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	CH ₃	油状
116	S	4-Cl	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	SC ₆ H ₄ - p-Cl	77 - 80

10

20

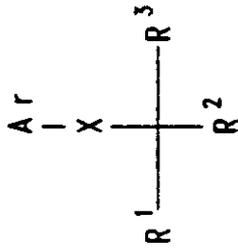
30

40

【 0 1 0 2 】

【 表 1 4 】

表 2



使用された略語 : Bz = ベンジル

例	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
1		O	COOH	COOH	H	
2	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
3	*	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
4	*	O	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	H	

【 0 1 0 3 】

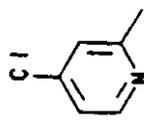
【 表 1 5 】

10

20

30

40

例	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
5	"	O	COO-C ₄ H ₉ (n)	COO-C ₄ H ₉ (n)	H	
6	"	O	COO-C ₈ H ₁₇ (l)	COO-C ₈ H ₁₇ (l)	H	
7	"	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	CH ₃	
8	"	O	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
9	"	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	CO-CH ₃	H	
10	"	O	CN	CN	H	
11	"	O	COO-C ₂ H ₅	CN	H	
12		O	COOH	COOH	H	
13	"	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	

【 0 1 0 4 】

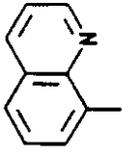
【 表 1 6 】

10

20

30

40

例	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
14	*	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
15	*	O	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
16	*	O	CN	CN	H	
17	*	O	COO-C ₂ H ₅	CN	H	
18		O	COOH	COOH	H	147 分解
19	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5370)
20	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	(1.5205)
21	*	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	(1.5045)
22	*	O	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	H	

【 0 1 0 5 】

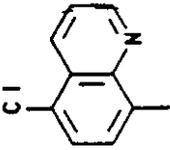
【 表 1 7 】

10

20

30

40

例	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n_D^{30})
23	*	O	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	n_D^{21} : 1.5570
24	*	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	CO-CH ₃	H	油状
25	*	O	COO-C ₂ H ₅	CN	H	
26	*	O	CN	CN	H	
27		O	COOH	COOH	H	226
28	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	77-78
29	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
30	*	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	(1.5145)

【 0 1 0 6 】

【 表 1 8 】

10

20

30

40

例	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
31	*	O	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	H	(1.5597)
32	*	O	COO-CH(CH ₃) ₂	COO-CH(CH ₃) ₂	H	(1.5344)
33	*	O	COO-C ₄ H ₉ (n)	COO-C ₄ H ₉ (n)	H	
34	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₄ H ₉ (l)	H	
35	*	O	COO-C ₄ H ₉ (l)	COO-C ₄ H ₉ (l)	H	
36	*	O	COO-C ₈ H ₁₇ (i)	COO-C ₈ H ₁₇ (i)	H	
37	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₅ H ₉ (c)	H	
38	*	O	COO-C ₅ H ₉ (c)	COO-C ₅ H ₉ (c)	H	(1.5519)
39	*	O	COO-CH ₂ -C ₆ H ₅	COO-CH ₂ -C ₆ H ₅	H	樹脂状
40	*	O	COO-CH ₂ -CH ₂ -OH	COO-CH ₂ -CH ₂ -OH	H	
41	*	O	COO-CH ₂ -CF ₃	COO-CH ₂ -CF ₃	H	
42	*	O	COOH	COOH	CH ₃	

【 0 1 0 7 】

【 表 1 9 】

10

20

30

40

例	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n_D^{30})
43	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	CH ₃	
44	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	CH ₃	
45	*	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	CH ₃	
46	*	O	COOH	COOH	Bz	
47	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	Bz	
48	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	Bz	
49	*	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	Bz	
50	*	O	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	n_D^{21} : 1.5700
51	*	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	CO-CH ₃	H	(1.5350)

【 0 1 0 8 】

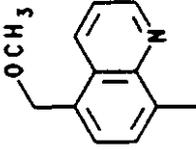
【 表 2 0 】

10

20

30

40

例	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n_D^{30})
52	*	O	COO-C ₂ H ₅	C(NOH)-CH ₃	H	
53	*	O	COO-C ₂ H ₅	C(OC ₂ H ₅) ₂ -CH ₃	H	
54	*	O	COO-C ₂ H ₅	CN	H	
55	*	O	CN	CN	H	
56		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	油状
57	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	樹脂状
58	*	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	樹脂状

【 0 1 0 9 】

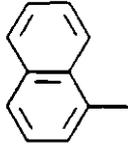
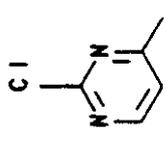
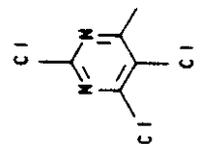
【 表 2 1 】

10

20

30

40

例	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n_D^{30})
59		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5508)
60	*	O	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
61		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	油状
62		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	油状

10

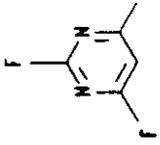
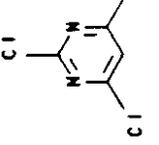
20

30

40

【 0 1 1 0 】

【 表 2 2 】

例	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
63		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	油状
64		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	油状

10

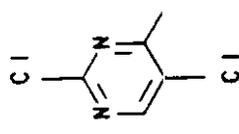
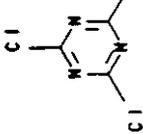
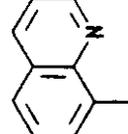
20

30

40

【 0 1 1 1 】

【 表 2 3 】

例	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n_D^{30})
65		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5078)
66		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.4890)
67		S	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	油状

10

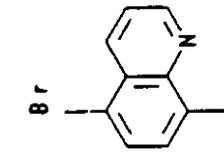
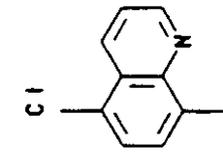
20

30

40

【 0 1 1 2 】

【 表 2 4 】

例	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n _D ³⁰)
68	*	O	COO-CH ₃	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5558)
69		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	82-83
70		O	COO-CH ₃	COO-CH ₃	H	88.5
71	*	O	COO-CH ₃	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5486)
72	*	O	COO-CH ₃	COO-C ₂ H ₅	CH ₃	

10

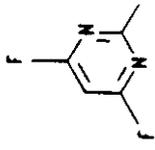
20

30

40

【 0 1 1 3 】

【 表 2 5 】

例	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	m.p. [°C] (n_D^{30})
73	*	O	COO-CH ₃	COO-C ₂ H ₅	Br	
74	*	O	COO-CH ₃	COO-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
75	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	H	油状
76	*	O	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₃	
77	*	O	COO-C ₃ H ₇	COO-C ₃ H ₇	H	
78	*	O	COO-CH ₂ CCl ₃	COO-CH ₂ -CCl ₃	H	
79	*	O	COO-CH ₂ CH ₂ Cl	COO-CH ₂ CH ₂ Cl	H	
80	*	O	COO-C ₅ H ₁₁ (n)	COO-C ₅ H ₁₁ (n)	H	
81		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	油状

【 0 1 1 4 】

C . 生物試験例

例 1

コムギおよびオオムギの種子をプラスチック製のポット内の砂の多いローム質の土の中に播種し、温室内で3 - ないし4 - 葉期の段階まで栽培しそして次に本発明による化合物および除草剤を用いて発芽後処理法を用いて連続的に処理した。除草剤および式 I の化合物は、水性懸濁物または乳濁物の形態で 3 0 0 l / ha (換算されたもの) の施用量において施用された。処理の3 ~ 4 週間後に、施用された除草剤によって惹起された植物のいかなる損傷をも、特に成長抑制の持続の程度を考慮に入れて、視覚的に評価した。評価は未

10

20

30

40

50

処理の対照と比較して百分率で示された。若干の実験結果を表3および4に示す。

表3：コムギおよびオオムギに対する毒性緩和作用

有効物質	施用量		損傷度 [%]			
	[g, a. i. / ha]		TA	HV	TD	
	除草剤	毒性緩和剤				
H1	400	--	40	98	98	10
	200	--	30	90	95	
	100	--	10	80	95	
H1+	400	50	10	20	10	
例28/表2	200	25	0	0	0	
	100	12	0	0	0	
H6+	400	50	10	25	15	
例31/表2	200	25	0	15	0	20
	100	12	0	0	0	
H6+	400	100	15	25	20	
例27/表2	200	50	0	10	5	
	100	25	0	0	0	
H2	1800	--	--	40	--	
	900	--	--	10	--	
H2+	1800	225	--	0	--	
例71/表2	900	112	--	0	--	30
H3	50	--	70	60	--	
	25	--	80	30	--	
	12	--	15	20	--	
H3+	50	25	20	10	--	
例28/表2	25	12	10	5	--	
	12	6	0	0	--	
H3+	50	25	15	10	--	40
例71/表2	25	12	0	0	--	
		12	6	0	0	--
H3+	50	25	25	20	--	

例75／表2	25	12	5	5	--
	12	6	0	0	--
H3+	50	25	25	20	--
例31／表2	25	12	15	10	--
	12	6	0	0	--

表3の凡例：

試験条件：4- 葉期の段階で施用；

4週間後に評価；

反復試験 (replication) 数4

10

略語：

H1 = フェノキサプロップ -P- エチル

H2 = ジクロホップ- メチル

H3 = メチル4- ヨード -2- [3-(4- メトキシ -6- メチル -1, 3, 5
- トリアジン -2- イル) ウレイドスルホニル] ベンゾエート (ナトリ
ウム塩)

HV = オオムギ (*Hordeum vulgare*)

TA = コムギ (*Triticum aestivum*)

TD = 野生コムギ (*Triticum durum*)

例No. / 表No. = 表No. からの毒性緩和剤No

-- = 施用せず (毒性緩和剤の場合) または試験せず (作物の場合)

20

表4：オオムギに対する毒性緩和作用

30

有効成分	施用量		損傷度 (%)
	[g, a. i. / ha]		
	除草剤	毒性緩和剤	HV
H1	200		85
H1+例27／表2	200	1250	50
H1+例30／表2	200	1250	65
H1+例50／表2	200	1250	30
H1+例64／表2	200	1250	35

40

H1+例70/表2	200	1250	30
H1+例32/表2	200	1250	50
H1+例75/表2	200	1250	33
H1+例39/表2	200	1250	25
H1+例19/表2	200	1250	60
H1+例51/表2	200	1250	50

試験条件：3- 葉期の段階で施用；2～3週間後に評価；反復試験数4

10

略語：表3の略語表参照

除草剤が極めて過剰量で施用された場合においても、栽培植物に対する厳しい損傷は、著しく軽減され、そして僅かな損傷の場合は完全に除かれた。

【0115】

従って、本発明による除草剤および化合物の混合物は、禾穀類の作物における選択的雑草駆除に極めて好適である。

例2

トウモロコシの苗、雑草およびイネ科の雑草類をプラスチック製のポット内で戸外または温室内において4～5- 葉期の段階まで栽培し、そして発芽後処理法を用いて除草剤および本発明による化合物で連続的に処理した。有効物質は、水性懸濁物または乳濁物の形態で1ha当り水300lの施用量（換算されたもの）において施用された。処理の4週間後に、施用された除草剤によって惹起された植物のいかなる種類の損傷についても、特に持続する成長抑制の程度を考慮に入れながら、視覚的に評価した。評価は、未処理の対照と比較した百分率で表された。若干の結果を表5ないし7に示す。

20

表5：トウモロコシ (Zea mays) に対する毒性緩和作用

有効成分	施用量		トウモロコシに対する損傷度 [%]			
	[g, a. i. / ha]		アロイス種	フェリックス種		
	除草剤	毒性緩和剤	(Alois)	(Felix)		
H4	300	--	60	60	10	
	150	--	55	50		
	75	--	40	30		
	38	--	20	0		
H4+	300	150	30	25		
	例28/表2	150	75	10		15
		75	38	0		0
H4+	300	150	40	30	20	
	例31/表2	150	75	15		10
		75	38	0		0
H5	200	--	50	45		
	100	--	40	35		
	50	--	30	25		
H5+	200	100	20	15	30	
	例28/表2	100	50	10		5
		50	25	0		0
H5+	200	100	20	20		
	例71/表2	100	50	5		10
		50	25	0		0

試験条件：4- 葉期の段階で施用：4週間後に評価；反復試験数 4

略語：表3参照、および

H4 = ベンジル 3-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イルオキシ)ピリジン
-2-カルボキシレート

10

20

30

40

H5 = 5- エチル -2-(4- イソプロピル -4- メチル -5- オキソ -2- イミ
 ダゾリン -2- イル) ピリジン -3- カルボン酸 [イマゼタピル(imazeth
 apyr)]

表6 : トウモロコシ(Zea mays)に対する毒性緩和作用

有効成分	施用量		損傷度 [%] トウモロコシの変種			
	[g, a. l. /ha]		ムチン種	フェリックス種	デア種	
	除草剤	毒性緩和剤	(Mutin)	(Felix)	(Dea)	
H6	80	---	40	5	---	10
	40	---	20	5	---	
	20	---	5	10	---	
H6+ 例71/表2	80	40	10	5	---	20
	40	20	0	0	---	
	20	10	0	0	---	
H6+ 例70/表2	80	40	20	15	---	30
	40	20	5	0	---	
	20	10	0	0	---	
H7	60	---	70	75	---	40
	30	---	30	40	---	
	15	---	10	15	---	
	8	---	5	0	---	
H7+ 例71/表2	60	30	20	25	---	40
	30	15	5	10	---	
	15	7.5	0	0	---	
	8	4	0	0	---	
H7+ 例70/表2	60	30	25	25	---	40
	30	15	10	5	---	
	15	7.5	0	0	---	
	8	4	0	0	---	
H8	200	---	65	70	35	

	100	--	60	65	10	
	50	--	30	55	0	
	25	--	15	25	0	
H8+	200	100	40	25	0	
例31/表2	100	50	20	10	0	
	50	25	0	0	0	
	25	12	0	0	0	10
H8+	200	100	35	30	5	
例71/表2	100	50	15	10	0	
	50	25	0	0	0	
	25	12	0	0	0	
H8+	200	100	30	30		
例75/表2	100	50	20	10	0	
	50	25	0	0	0	20
	25	12	0	0	0	
H8+	200	100	30	30	0	
例28/表2	100	50	20	10	0	
	50	25	0	0	0	
	25	12	0	0	0	

試験条件：4- 葉期の段階で施用；4週間後に評価；反復試験数4

略語：表3参照、および次のとおり、

H6 = 1-(3- エチルスルホニルピリジン -2- イルスルホニル)-3-(4, 6-ジメトキシピリミジン -2- イル) 尿素 [DPX- E9636、リムスルフロン(rimsulfuron)]

H7 = 1-(2- メトキシカルボニルチオフエン -3- イル)-3-(4- メトキシ -6- メチル -1, 3, 5- トリアジン -2- イル) 尿素 [チフエンスルフロン- メチル(thifensulfuron-methyl)]

H8 = 3-(4, 6- ジメトキシピリミジン -2- イル)-1- [3-(N- メチル -N- メチルスルホニルアミノ)-2- ピリジルスルホニル] 尿素

30

40

表7：トウモロコシ(Zea mays)に対する毒性緩和作用

有効成分	施用量		損傷度 [%] フェリックス種 (Felix)
	[g, a. i. / ha]		
	除草剤	毒性緩和剤	
H 8	7 5	—	7 5
H 8 +	7 5	1 2 5 0	5 5
例 5 0 / 表 2			
H 8 +	7 5	1 2 5 0	2 0
例 6 8 / 表 2			
H 8 +	7 5	1 2 5 0	5 5
例 7 0 / 表 2			
H 8 +	7 5	1 2 5 0	3 0
例 1 9 / 表 2			

10

試験条件：3-葉期の段階で施用；3週間後に評価；反復試験数 4

20

略語：表 6 参照

上記の結果は、使用された本発明による式 I の化合物は、トウモロコシの苗に対する強い除草剤による損傷を効果的に減少せしめうる。除草剤が著しく過剰に施用された場合においても、栽培植物に対する強い損傷は、著しく軽減され、そして弱い損傷は、完全に除かれる。従って、除草剤と式 I の化合物との混合物は、トウモロコシにおける選択的雑草防除に極めて好適である。

例 3

イネをプラスチック製のポットに播種し、そして温室内で最適の成育条件下で栽培した。発芽後に、上記のポットに水を頂部から 2 cm の深さまで水を満たし、そしてこの冠水の深さを実験の間中維持した。3-ないし 4-葉期の段階において、上記の植物を除草剤および式 I の化合物で処理した。処理の 3 週間後に、除草剤によって惹起される植物のいかなる種類の損傷についても、特に成長の持続的な抑制および希薄化の程度を考慮しながら評価した。上記の評価の結果は、毒性緩和剤がイネに対する除草剤による損傷度を効果的に軽減することを示している。若干の結果を表 8 に示す。

30

表8：イネに対する毒性緩和作用

有効成分	施用量		損傷度 [%]
	[g, a. i. / ha]		
	除草剤	毒性緩和剤	ORSA
H1	300	--	80
H1+例28/表2	300	1250	35
H1+例27/表2	300	1250	70
H1+例30/表2	300	1250	45
H1+例50/表2	300	1250	70
H1+例64/表2	300	1250	70
H1+例70/表2	300	1250	70
H1+例32/表2	300	1250	35
H1+例75/表2	300	1250	30
H1+例31/表2	300	1250	50
H1+例39/表2	300	1250	70
H1+例19/表2	300	1250	45
H1+例51/表2	300	1250	70
H1+例71/表2	300	1250	40

試験条件：3-葉期の段階で施用；3週間後に評価；反復試験数4

略語：表3参照、および

ORSA=イネ (*Oryza sativa*)

すなわち、除草剤と本発明による毒性緩和剤との混合物は、イネの選択的雑草防除に好適である。使用された除草剤の雑草に対する除草作用は、本発明による毒性緩和剤を添加することによって、損なわれない；すなわち、使用された施用量において、除草剤を単独で使用した場合に達成される比較値に対応する。

例4

イネを温室内のポットに入れた砂の多い土に播種し、そして24~25cmの高さに成長するまで栽培した。次にこのイネを冠水した土に移植し、移植3日後除草剤または除草剤/毒性緩和剤の組合せを用いて、灌漑することによって処理した。施用の4週間後に、植物の損傷度を未処理の対照に比較して視覚的に評価した（結果については表9参照）。

表9：移植されたイネに対する毒性緩和作用

有効成分	施用量		損傷度 [%]
	[g, a. i. / ha]		
	除草剤	毒性緩和剤	ORSA- T
H9	450	--	50
H9+	450	225	33
例28/表2	450	450	33

10

略語：表3参照、その他の略語については次のとおり：

ORSA- T=イネ (*Oryza Sativa*) (移植されたもの)

H9=アニコホス (anilofos)

表3の例は、除草剤H1ないしH8とは構造上全く異なる除草剤における式Iの化合物の毒性緩和作用を例示する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 D 239/34 (2006.01) C 0 7 D 239/34

- (72)発明者 クラウス・パウエル
ドイツ連邦共和国、ハナウ、ドールネル・ストラーセ、53デー
- (72)発明者 クラウス・トリックス
ドイツ連邦共和国、フレールスハイム・アム・マイン、ウインゲルトストラーセ、22
- (72)発明者 ヘルマン・ビーリンガー
ドイツ連邦共和国、エップシユタイン/タウヌス、アイヒエンウエーク、26

合議体

審判長 西川 和子
審判官 安藤 達也
審判官 鈴木 紀子

- (56)参考文献 特開昭63-139148(JP,A)
特開昭59-88491(JP,A)
特開昭57-67584(JP,A)
特開昭47-25125(JP,A)
特開昭52-27773(JP,A)
特開昭58-134048(JP,A)
特開昭58-203967(JP,A)
特開昭58-152802(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

CA(STN)
REGISTRY(STN)
A01N 1/00-A01N 65/02
C07D215/00-C07D215/60
C07D239/00-C07D239/96