

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年10月13日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/125714 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 307/60 (2006.01) A01P 13/02 (2006.01)
A01N 47/18 (2006.01) C07D 307/64 (2006.01)
A01N 47/20 (2006.01) C07D 407/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057973
- (22) 国際出願日: 2011年3月30日(30.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-082370 2010年3月31日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人神戸大学(National University Corporation KOBE UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1番1号 Hyogo (JP). 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐々木 満 (SASAKI, Mitsuru) [JP/JP]; 〒6691149 兵庫県西宮市名塩赤坂10-4 Hyogo (JP). 杉本 幸裕 (SUGIMOTO, Yukihiko) [JP/JP]; 〒6650002 兵庫県宝塚市月見山1-4-39-1005 Hyogo (JP). 滝川 浩郷(TAKIKAWA, Hirosato) [JP/JP]; 〒6580063 兵庫県神戸市東灘区住吉山手7-2-1-508 Hyogo (JP). 三宅 秀芳(MIYAKE,

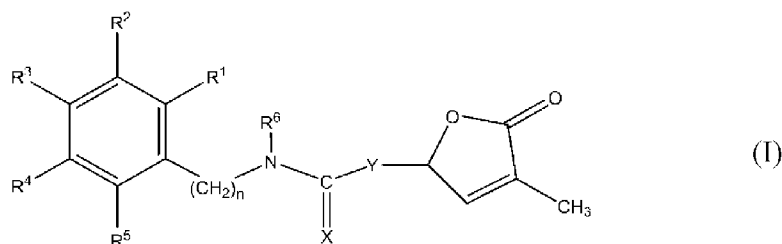
Hideyoshi) [JP/JP]; 〒6620841 兵庫県西宮市両度町3-1-308 Hyogo (JP). 松尾 憲忠(MATSUO, Noritada) [JP/JP]; 〒6610035 兵庫県尼崎市武庫之荘2-25-2 Hyogo (JP).

- (74) 代理人: 田中 光雄, 外(TANAKA, Mitsuo et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: GERMINATION-STIMULANT CARBAMATE DERIVATIVES AND PROCESS FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 発芽刺激物質カーバメート誘導体およびその製造法



(57) Abstract: Provided are novel compounds which can germinate seeds of root-parasitic plants, more specifically, compounds represented by the general formula [wherein R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ may be the same or different and are each hydrogen, halogen, lower alkyl, or lower alkoxy, or alternatively R¹ and R² are united to form a lower alkylendioxy group, or R¹ and R² together with the carbon atoms adjacent thereto respectively form a benzene ring, or R² and R³ are united to form a lower alkylendioxy group, or R² and R³ together with the carbon atoms adjacent thereto respectively form a benzene ring; R⁶ is hydrogen or lower alkyl; X and Y may be the same or different and are each oxygen or sulfur; and n is an integer of 0, 1 or 2]. The novel compounds can control root-parasitic plants.

(57) 要約: 本発明は、根寄生植物の種子を発芽させる新規な化合物、より詳細には、式(式中、R¹、R²、R³、R⁴、およびR⁵は、同一または異なり、それぞれ水素、ハロゲン、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表すか、R¹とR²とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、R¹とR²とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成するか、R²とR³とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、またはR²とR³とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成し、R⁶は、水素または低級アルキル基を表し、XおよびYは同一または異なり、それぞれ酸素または硫黄を表し、nは、0、1または2の整数を表す。)で示される化合物を提供し、それにより、根寄生植物を防除することを目的とする。



WO 2011/125714 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：発芽刺激物質カーバメート誘導体およびその製造法 技術分野

[0001] 本特許出願は、日本国特許出願第2010-082370号について優先権を主張するものであり、ここに参照することによって、それらの全体が本明細書中に包含されるものとする。

本発明は、新規なカーバメート誘導体、その製造方法、および、それを有効成分として含有する根寄生植物防除剤に関する。

背景技術

[0002] ストライガやオロバンキは、マメ科作物や穀物等の農作物を宿主とする根寄生植物である。ストライガは、アフリカ、南アジアの熱帯から亜熱帯の半乾燥地域に分布し、ソルガム、トウモロコシ等の主要な農作物を宿主としている。また、オロバンキは、地中海沿岸、中東地域を中心として温帯から亜寒帯まで広く分布しており、マメ科作物等を宿主としている。根寄生植物は、農作物の根に寄生して農作物から養水分を奪い、農作物の生育を阻害するため、農業に大きな被害をもたらしており、最近ではヨーロッパ、オーストラリアでも被害が拡大している。

根寄生植物が農作物の根に寄生しないようにするため、農作物が畑に存在する前に、畑土壤に存在する根寄生植物の種子を枯死させることが求められている。

[0003] ところで、根寄生植物の種子は宿主の近傍で発芽することが知られており、また、根寄生植物の種子はいったん発芽すると、宿主の根に寄生できない場合には数日間で枯死することが知られている。したがって、農作物を生育させる前、すなわち、農作物非存在下で、農耕地に存在する根寄生植物の種子の発芽を誘導させることができれば、根寄生植物の種子を枯死させることができ、その結果、根寄生植物による農作物の生育阻害を防除することができる。

[0004] これまでに、根寄生植物の種子の発芽を誘導させることができる化合物が報告されている（非特許文献1、非特許文献2）。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1 : G. E. Cook, L. P. Whichard, B. Turner, M. E. Wall, G. H. Egl ey, Science, 1966, 154, 1189-1190

非特許文献2 : Y. Sugimoto, S. G. M. Wigchert, J. W. J. F. Thuring, B. Zwane nburg, Journal of Organic Chemistry, 1998, 63, 1259-1267

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、根寄生植物の種子を発芽させる新規な化合物を提供することを課題とする。

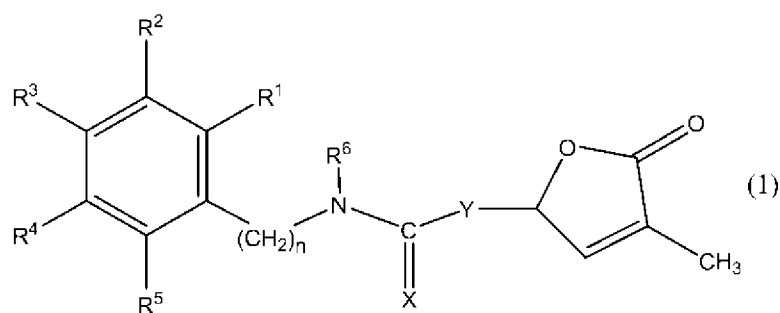
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、根寄生植物の種子を発芽させる新規な化合物を見出すべく検討した結果、以下に示されるカーバメート誘導体が根寄生植物の種子を発芽させる有効な化合物であることを見出し、本発明を完成した。

[0008] すなわち、本発明は、

[1] 式(1) :

[化1]



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、およびR⁵は、同一または異なり、それぞれ水素、ハロゲン、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表すか、R¹とR

R^2 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、 R^1 と R^2 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成するか、 R^2 と R^3 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、または R^2 と R^3 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成し、

R^6 は、水素または低級アルキル基を表し、

XおよびYは同一または異なり、それぞれ酸素または硫黄を表し、

nは、0、1または2の整数を表す。）

で示される化合物（以下、本発明化合物と記す）、

[2] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 が、同一または異なり、それぞれ水素、または低級アルキル基であるか、 R^2 と R^3 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成する、上記 [1] 記載の化合物。

[3] R^1 が水素または低級アルキル基であり、 R^2 が水素または低級アルキル基であり、 R^3 が水素または低級アルキル基であるか、 R^2 と R^3 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成し、 R^4 が水素であり、 R^5 が水素である、上記 [1] 記載の化合物。

[4] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 が、同一または異なり、それぞれ水素、またはメチル基であるか、 R^2 と R^3 とが互いに結合してメチレンジオキシ基を形成し、 R^6 が水素またはメチル基である、上記 [2] 記載の化合物。

[5] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 が水素である上記 [1] 記載の化合物。

[6] R^6 が水素またはメチル基である上記 [5] 記載の化合物。

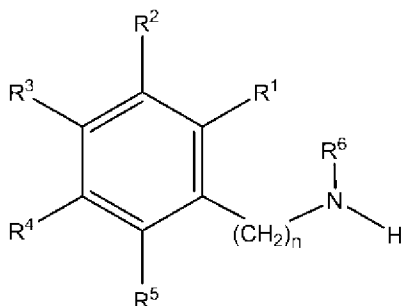
[7] XおよびYが酸素である上記 [1] ~ [6] いずれか1項記載の化合物。

[8] 4-メチル-5-オキソ-2, 5-ジヒドロフラン-2-イル ベンジルカーバメート、4-メチル-5-オキソ-2, 5-ジヒドロフラン-2-イル フェネチルカーバメート、4-メチル-5-オキソ-2, 5-ジヒドロフラン-2-イル メチル (フェニル) カーバメート、または4-メチル-5-オキソ-2, 5-ジヒドロフラン-2-イル ベンジル (メチル)

カーバメートである上記 [1] 記載の化合物。

[9] 式

[化2]



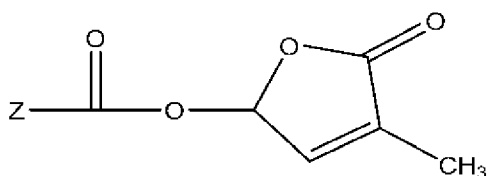
(式中、R¹、R²、R³、R⁴、およびR⁵は、同一または異なり、それぞれ水素、ハロゲン、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表すか、R¹とR²とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、R¹とR²とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成するか、R²とR³とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、またはR²とR³とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成し、

R⁶は、水素または低級アルキル基を表し、

nは、0、1または2の整数を表す。)

で示される化合物と、式

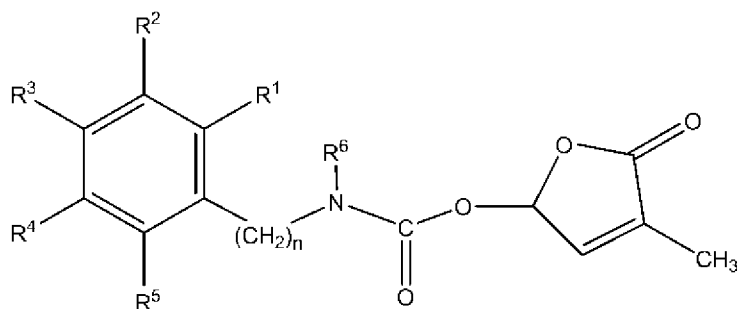
[化3]



(式中、Zはハロゲン原子を表す。)

で示される化合物とを塩基の存在下に反応させることを特徴とする、式

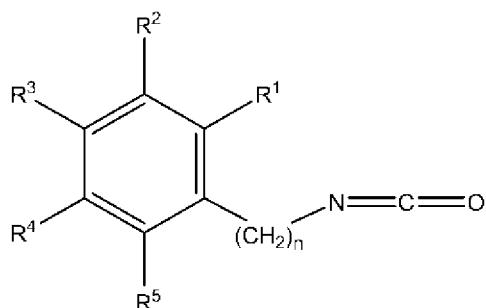
[化4]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および n は前記と同じ意味を表す)
 で示される化合物の製造方法、

[10] 式

[化5]

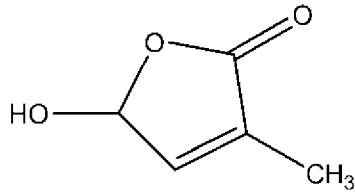


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 は、同一または異なり、それぞれ水素、ハロゲン、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表すか、 R^1 と R^2 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、 R^1 と R^2 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成するか、 R^2 と R^3 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、または R^2 と R^3 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成し、

n は、0、1または2の整数を表す。)

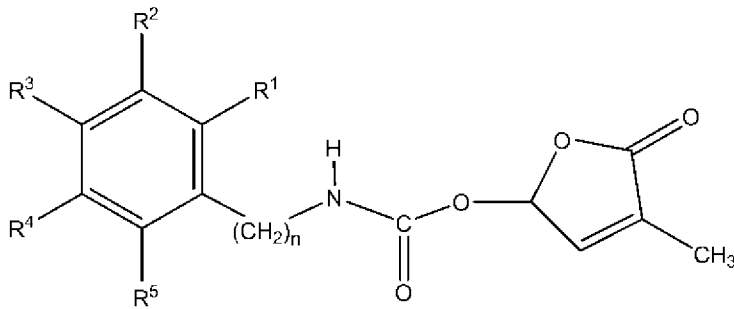
で示される化合物と、式

[化6]



で表される化合物とを塩基の存在下に反応させることを特徴とする式

[化7]

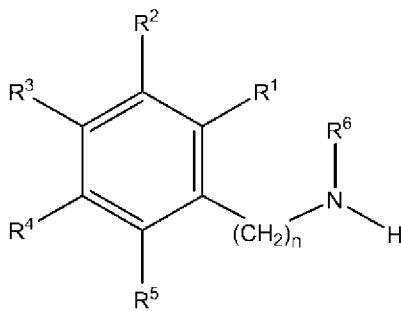


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および n は前記と同じ意味を表す)

で示される化合物の製造方法、

[11] 式

[化8]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 は、同一または異なり、それぞれ水素、ハロゲン、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表すか、 R^1 と R^2 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、 R^1 と R^2 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成するか、 R^2 と R^3 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、または R^2 と R^3 とが

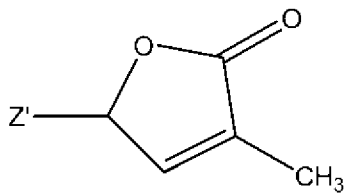
それぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成し、

R^6 は、水素または低級アルキル基を表し、

n は、0、1または2の整数を表す。）

で示される化合物を塩基の存在下、二硫化炭素と反応させ、次いで得られた化合物と、式

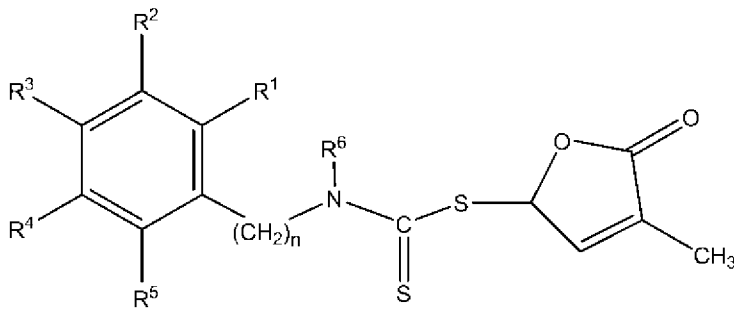
[化9]



(式中、 Z' は塩素または臭素を表す。)

で示される化合物とを反応させることを特徴とする、式

[化10]



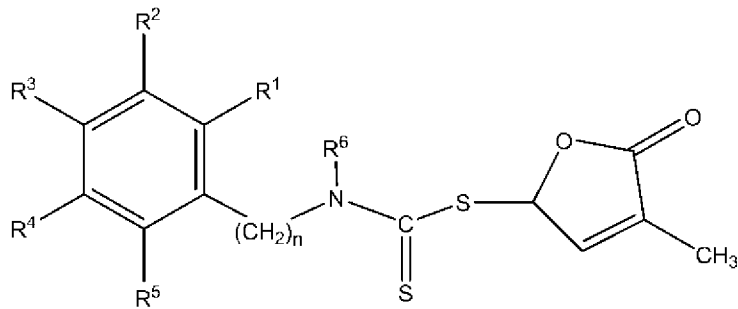
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および n は前記と同じ意味を表す。

)

で示される化合物の製造方法、

[12] 式

[化11]



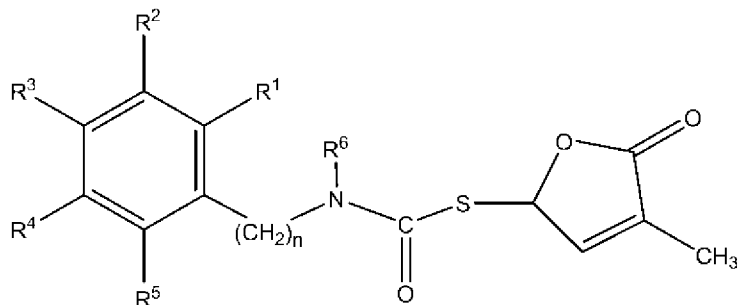
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 は、同一または異なり、それぞれ水素、ハロゲン、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表すか、 R^1 と R^2 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、 R^1 と R^2 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成するか、 R^2 と R^3 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、または R^2 と R^3 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成し、

R^6 は、水素または低級アルキル基を表し、

n は、0、1または2の整数を表す。)

で示される化合物と酸化剤とを反応させることを特徴とする、式

[化12]

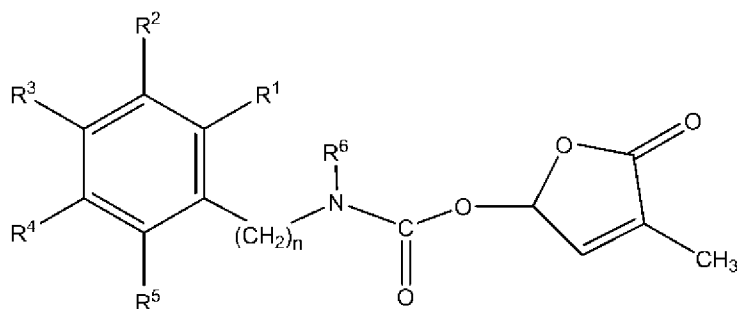


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および n は前記と同じ意味を表す。)

で示される化合物の製造方法、

[13] 式

[化13]



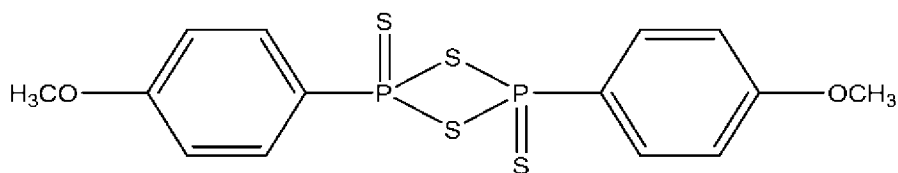
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 は、同一または異なり、それぞれ水素、ハロゲン、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表すか、 R^1 と R^2 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、 R^1 と R^2 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成するか、 R^2 と R^3 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、または R^2 と R^3 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成し、

R^6 は、水素または低級アルキル基を表し、

n は、0、1または2の整数を表す。)

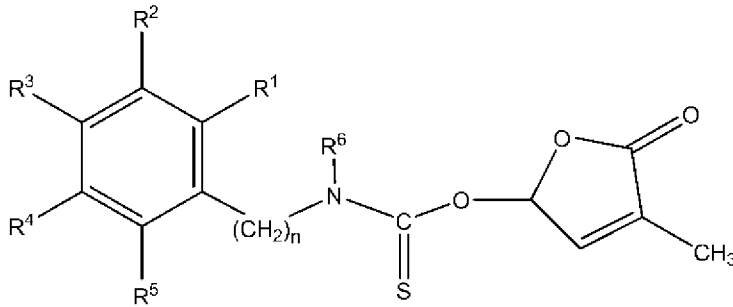
で示される化合物と、式

[化14]



で示される化合物とを有機溶媒中で反応させることを特徴とする、式

[化15]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および n は前記と同じ意味を表す。
)

で示される化合物の製造方法、

[14] 上記 [1] ~ [8] いずれか 1 項記載の化合物を有効成分として含有する根寄生植物防除剤、

[15] 農作物播種前の農耕地に上記 [1] ~ [8] いずれか 1 項記載の化合物の有効量を施用する、根寄生植物防除方法、および

[16] 上記 [1] ~ [8] いずれか 1 項記載の化合物の根寄生植物防除剤としての用途

に関する。

発明の効果

[0009] 本発明化合物は、宿主の非存在下で根寄生植物の種子を発芽させることができる。宿主が存在しない発芽後の該根寄生植物は、栄養源がなく枯死するため、結果的に、本発明化合物は根寄生植物を防除することができる。

発明を実施するための形態

[0010] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 で示されるハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素が挙げられる。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 で示される低級アルキル基としては、例えば、C1-C4アルキル基が挙げられ、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基が挙げられ、その中ではメチル基が好まし

い。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 で示される低級アルコキシ基としては、例えば、C1-C4アルコキシ基が挙げられ、具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基が挙げられる。

R^1 と R^2 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成する場合の該低級アルキレンジオキシ基としては、例えば、C1-C2アルキレンジオキシ基が挙げられる。

R^2 と R^3 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成する場合の該低級アルキレンジオキシ基としては、例えば、C1-C2アルキレンジオキシ基が挙げられる。

R^6 で示される低級アルキル基としては、例えば、C1-C4アルキル基が挙げられ、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基が挙げられ、その中ではメチル基が好ましい。

本発明化合物には、そのブテノリドの5位の不斉炭素に由来する光学活性体が存在する。

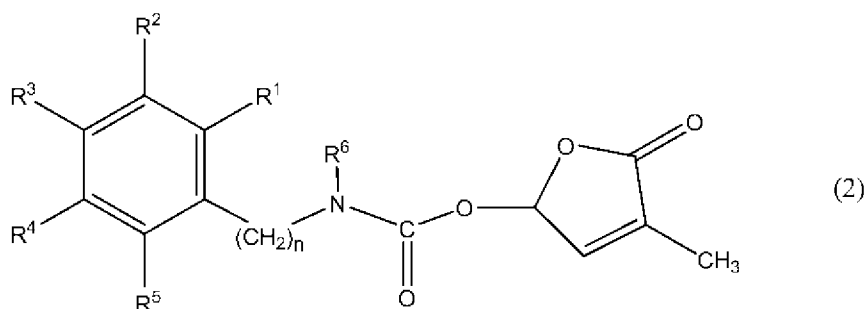
本発明において、Zで示されるハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素が挙げられる。

[0011] 本発明化合物は以下の製造法により製造することができる。

[0012] 製造法 1

本発明化合物の中で、式(2)：

[化16]

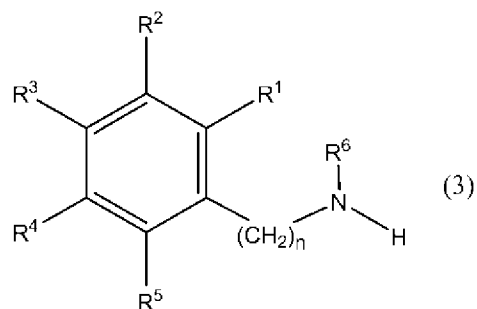


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および n は前記と同じ意味を表す。

)

で示される化合物 (2) は、式 (3) :

[化17]

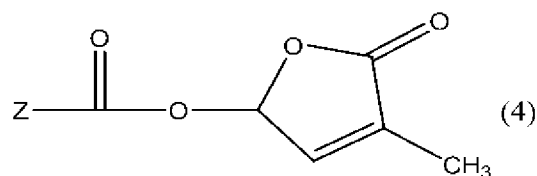


(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶およびnは前記と同じ意味を表す。)

)

で示される化合物 (3) と、式 (4) :

[化18]



(式中、Zはハロゲンを表す。)

で示される化合物 (4) とを塩基の存在下に反応させることによって製造することができる。

本反応に用いられる塩基としては、水酸化ナトリウム、炭酸カリウムなどの無機塩基、トリエチルアミン、N,N-ジエチルアニリン、ピリジンなどの有機塩基が挙げられる。

本反応は、通常有機溶媒中で行われる。用いられる有機溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどの芳香族化合物、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系化合物、ジクロロメタン、クロロホルムなどの塩素系化合物が挙げられる。

反応温度および反応時間は、用いられる塩基または有機溶媒の種類によっ

でも異なるが、反応温度は、通常、 $-70 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、反応時間は、通常 $1 \sim 48$ 時間程度、好ましくは $5 \sim 24$ 時間程度である。

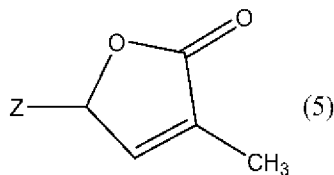
本反応に用いられる化合物(3)に対する化合物(4)の量は、通常 $1 \sim 5$ 当量程度、好ましくは $1 \sim 2$ 当量程度である。

また、本反応に用いられる化合物(3)に対する塩基の量は、通常 $1 \sim 5$ 当量程度、好ましくは $1 \sim 2$ 当量程度である。

反応終了後、通常の後処理を行うことにより目的の化合物(2)を得ることができる。

[0013] 製造法1の原料物質である化合物(3)としては、市販のもの、または、相当するアミドを還元する通常の方法により合成されたものを使用すればよい。また、化合物(4)としては、例えば、E. M. Mungnus, B. J. Zwanenburg, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1992, 49, 1066-1070に記載の方法により製造される式(5)：

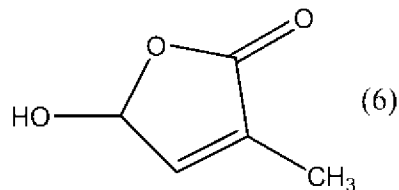
[化19]



(式中、Zはハロゲンを表す。)

で示される化合物(5)を加水分解して得られる式(6)：

[化20]

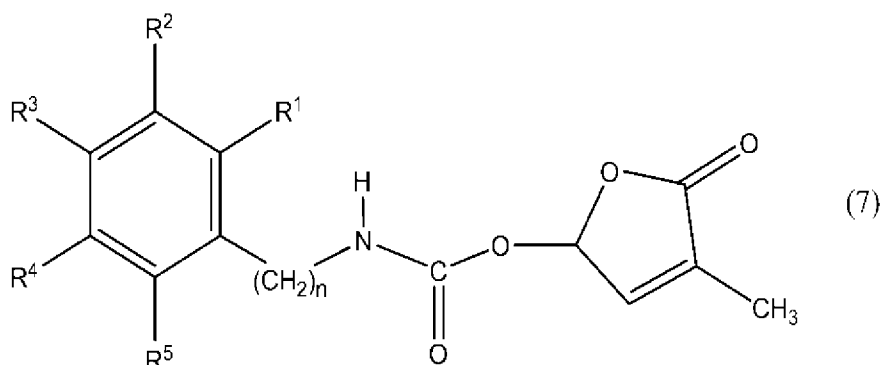


で示される化合物(6)と、ホスゲンとを反応させることにより製造されたものを用いればよい。

[0014] 製造法 2

本発明化合物の中で、式（7）：

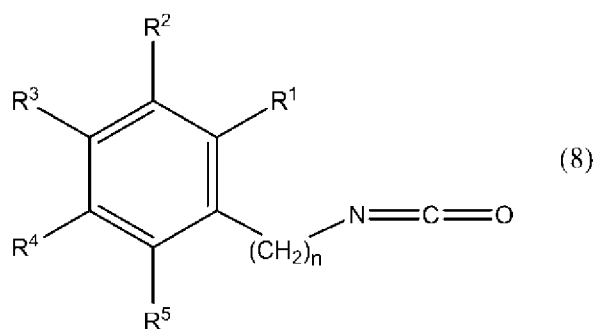
[化21]



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および n は前記と同じ意味を表す。）

で示される化合物（7）は、式（8）：

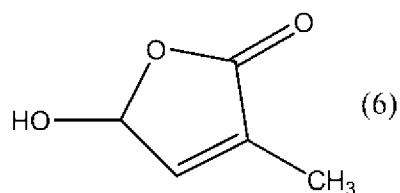
[化22]



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および n は前記と同じ意味を表す。）

で示される化合物（8）と、3-メチル-5-ヒドロキシブテノリド、すなわち、式（6）：

[化23]



で示される化合物（6）とを、塩基の存在下で反応させることによって製造することができる。

用いられる塩基としては、トリエチルアミン、N、N-ジエチルアニリン

、ピリジンなどの有機塩基が挙げられる。

本反応は、通常有機溶媒中で行われる。用いられる有機溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどの芳香族化合物、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系化合物、ジクロロメタン、クロロホルムなどの塩素系化合物が挙げられる。

反応温度および反応時間は、用いられる塩基または有機溶媒の種類によっても異なるが、反応温度は、通常、 $-70 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は、通常 $1 \sim 48$ 時間程度、好ましくは $5 \sim 24$ 時間程度である。

本反応に用いられる化合物(8)に対する化合物(6)の量は、通常 $1 \sim 5$ 当量程度、好ましくは $1 \sim 2$ 当量程度である。

また、本反応に用いられる化合物(8)に対する塩基の量は、通常 $0.01 \sim 0.5$ 当量程度、好ましくは $0.05 \sim 0.2$ 当量程度である。

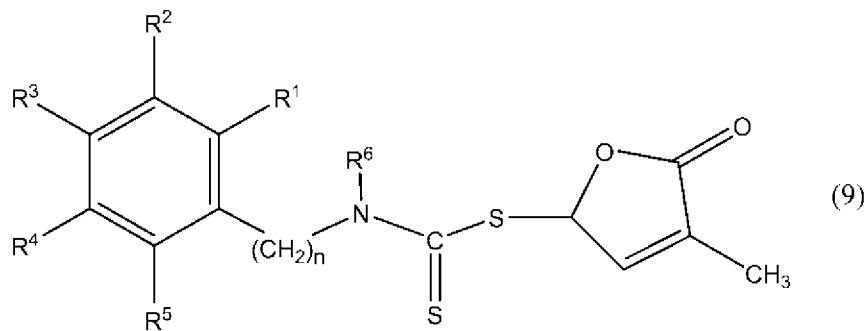
反応終了後、通常の後処理を行うことにより目的の化合物(7)を得ることができる。

製造法2の原料物質である化合物(8)としては、市販のもの、または、相当するアミンをホスゲンによりイソシアナート化する通常の方法により合成されたものを使用すればよい。

[0015] 製造法3

本発明化合物の中で、式(9)：

[化24]

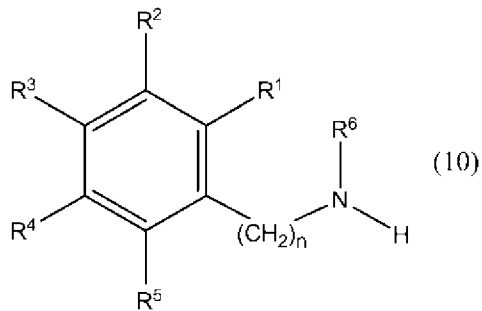


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および n は前記と同じ意味を表す。

)

で示される化合物（9）は、式（10）：

[化25]

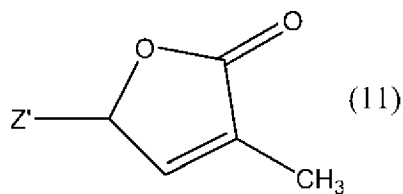


（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および n は前記と同じ意味を表す。

)

で示される化合物（10）を塩基の存在下、二硫化炭素と反応させ（第一反応）、次に式（11）：

[化26]



（式中、 Z' は塩素又は臭素を表す。）

で表される化合物（11）と反応させる（第二反応）ことによって製造される。

第一反応において用いられる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウムなどの無機塩基が挙げられるが、特に、水酸化カリウムが好ましい。

第一反応は、通常、水または有機溶媒等の溶媒中で行われる。用いられる有機溶媒としては、メタノール、エタノールなどのアルコール系化合物が挙げられる。溶媒としては特に、アルコール系化合物と水との混合溶媒が望ましい。

反応温度および反応時間は、用いられる塩基または溶媒の種類によっても

異なるが、反応温度は、通常、 $-20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $0 \sim 20^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は、通常 $1 \sim 48$ 時間程度、好ましくは $5 \sim 24$ 時間程度である。

第一反応に用いられる化合物(10)に対する二硫化炭素および塩基の量は、通常、それぞれ $1 \sim 5$ 当量程度、好ましくは $1 \sim 2$ 当量程度である。第一反応により生成するジチオカルバミン酸の塩は、単離することなく、そのまま同一の反応容器中で、化合物(11)と反応させる(第二反応)。

第二反応において、化合物(10)に対する化合物(11)の量は、通常 $1 \sim 5$ 当量程度、好ましくは $1 \sim 2$ 当量程度である。

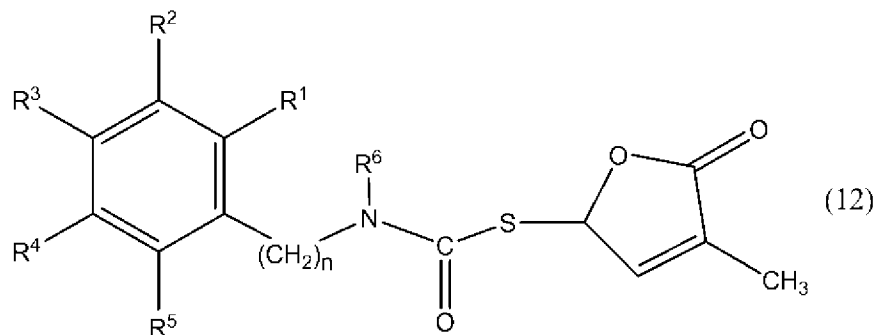
第二反応の反応温度および反応時間は、第一反応で用いられる塩基または溶媒の種類によっても異なるが、反応温度は、通常、 $-10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $0 \sim 20^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は、通常 $1 \sim 48$ 時間程度、好ましくは $5 \sim 24$ 時間程度である。

反応終了後、通常の後処理を行うことにより目的の化合物(9)を得ることができる。

[0016] 製造法4

本発明化合物の中で、式(12)：

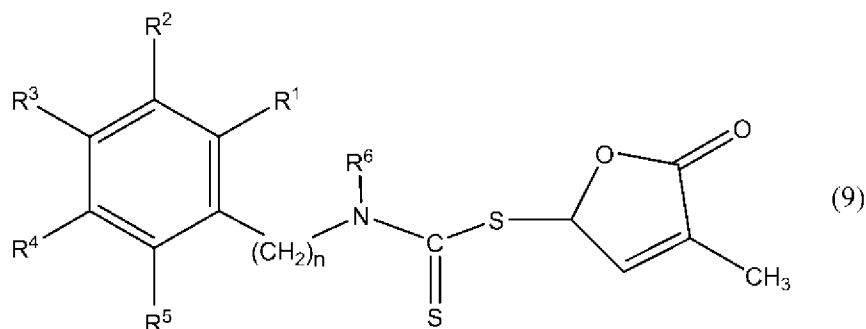
[化27]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および n は前記と同じ意味を表す。)

で示される化合物(12)は、式(9)：

[化28]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および n は前記と同じ意味を表す。)

で示される化合物(9)を酸化剤で処理することによって製造される。

本反応で用いられる酸化剤としては、過酢酸、メタクロロ過安息香酸などの有機過酸が挙げられる。

本反応は、通常有機溶媒中で行われる。用いられる有機溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルムなどの塩素系化合物が挙げられる。

反応温度および反応時間は、用いられる酸化剤または有機溶媒の種類によっても異なるが、反応温度は、通常、 $-70 \sim 50^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは $0 \sim 30^\circ\text{C}$ であり、反応時間は、通常 $1 \sim 48$ 時間程度、好ましくは $5 \sim 24$ 時間程度である。

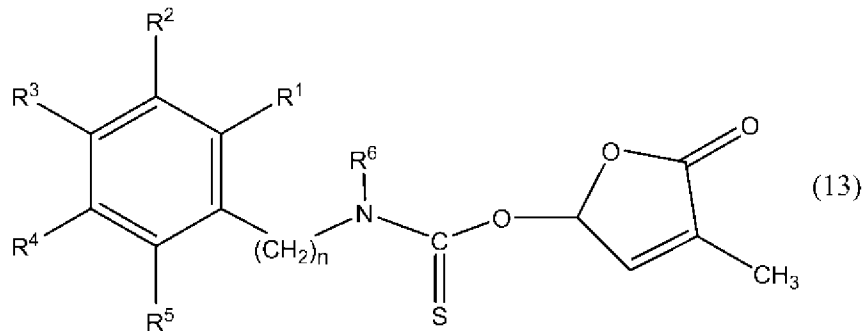
本反応に用いられる化合物(9)に対する酸化剤の量は、通常 $1 \sim 5$ 当量程度、好ましくは $1 \sim 2$ 当量程度である。

反応終了後、通常の後処理を行うことにより目的の化合物(12)を得ることができる。

[0017] 製造法5

本発明化合物の中で、式(13)：

[化29]

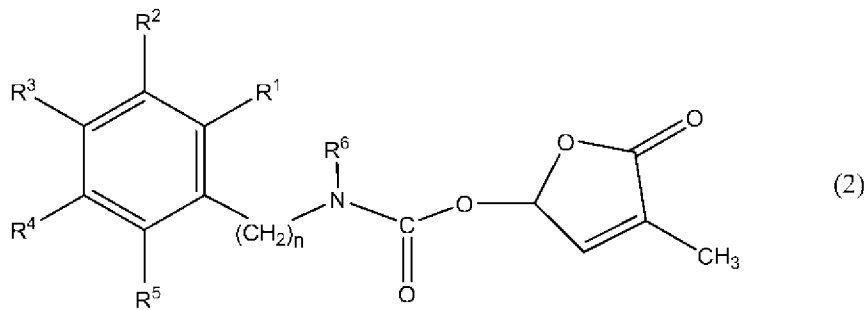


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および n は前記と同じ意味を表す。

)

で示される化合物(13)は、式(2)：

[化30]

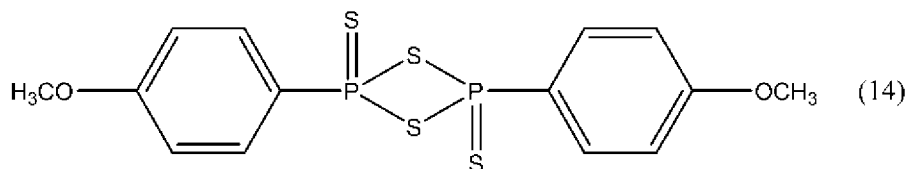


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および n は前記と同じ意味を表す。

)

で示される化合物(2)と、式(14)：

[化31]



で示される化合物(14) (Lawesson試薬：2,4-bis-(4-methoxyphenyl)-1,3-dithia-2,4-diphosphetane 2,4-disulfide) とを有機溶媒中で反応させることによって製造することができる。

本反応において用いられる有機溶媒としては、トルエン、キシレンなどの

芳香族化合物が挙げられる。

反応温度および反応時間は、用いられる有機溶媒の種類によっても異なるが、反応温度は、通常、50℃～還流温度、好ましくは100～120℃であり、反応時間は、通常10分～2時間程度、好ましくは30分～1時間程度である。

本反応に用いられる化合物(2)に対する化合物(14)(すなわちLawesson試薬)の仕込量は、通常0.5～2当量程度、好ましくは1～1.5当量程度である。

反応終了後、通常の後処理を行うことにより目的の化合物(13)を得ることができる。

[0018] 本発明化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル フェニルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl phenylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-フルオロフェニルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-fluorophenylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル オートリルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl o-tolylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-エチルフェニルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-ethylphenylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-イソプロピルフェニルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-isopropylphenylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-tert-ブチルフェニルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-tert-butylphenylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-メトキシフェニルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-methoxyphenylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2,3-ジメチルフェニルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2,3-dimethylphenylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 4-メトキシ-3-メチルフェニルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 4-methoxy-3-methylphenylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 3-クロロ-4-メトキシフェニルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 3-chloro-4-methoxyphenylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 3,5-ジクロロ-4-メトキシフェニルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 3,5-dichloro-4-methoxyphenylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル ベンゾ [d] [1,3]ジオキソール-5-イルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl benzo[d][1,3]dioxol-5-ylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル ベンゾ [d] [1,3]ジオキソール-4-イルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl benzo[d][1,3]dioxol-4-ylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル ナフタレン-1-イルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl naphthalen-1-ylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル ナフタレン-2-イルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl naphthalen-2-ylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル メチル (フ

エニル) カーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl methyl (phenyl) carbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル エチル (フェニル) カーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl ethyl (phenyl) carbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-クロロフェニル (メチル) カーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-chlorophenyl (methyl) carbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル メチル (オトリル) カーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl methyl (o-tolyl) carbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-メトキシフェニル (メチル) カーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-methoxyphenyl (methyl) carbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル ベンジルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl benzyl carbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-クロロベンジルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-chlorobenzyl carbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-メチルベンジルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-methyl benzyl carbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-メトキシベンジルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-methoxybenzyl carbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-メトキシフェネチルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-methoxyphenethyl carbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-メトキシベンジル(メチル)カーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-methoxybenzyl(methyl)carbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-メトキシフェネチル(メチル)カーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-methoxyphenethyl(methyl)carbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル メチル(フェニル)チオールカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl methyl(phenyl)thiolcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル メチル(フェニル)ジチオカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl methyl(phenyl)dithiocarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-(2,3-ジメチルフェニル)エチルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-(2,3-dimethylphenyl)ethylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-(3,4-ジメチルフェニル)エチルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-(3,4-dimethylphenyl)ethylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)エチルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-(3,4-methylenedioxyphenyl)ethylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル フェネチルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl phenethylcarbamate]

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル ベンジル(メチル)カーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl benzyl(methyl)carbamate]。

本発明化合物の中では、4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラ

ン-2-イル ベンジルカーバメート、4-メチル-5-オキソ-2, 5-ジヒドロフラン-2-イル フェネチルカーバメート、4-メチル-5-オキソ-2, 5-ジヒドロフラン-2-イル メチル(フェニル)カーバメート、4-メチル-5-オキソ-2, 5-ジヒドロフラン-2-イル ベンジル(メチル)カーバメートが好ましい。

[0019] 本発明化合物は、通常、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等の有機溶媒と水との混合溶媒で希釈した後、根寄生植物の種子に、または、根寄生植物の種子が存在する農耕地に農作物播種前に処理する。

本発明化合物の処理により、栄養源のない条件下で根寄生植物の種子を発芽させて根寄生植物を枯死させることができるため、根寄生植物を防除することができる、結果的には根寄生植物による農作物の生育阻害を防除することができる。

当該農耕地としては、例えば、マメ科植物、ソルガム、トウモロコシを生育させる農耕地が挙げられる。

本発明化合物で防除可能な根寄生植物としては、例えば、ストライガ属、オロバンキ属、およびアレクトラ属の植物が挙げられる。

実施例

[0020] 以下、本発明を製造例および試験例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0021] 製造例 1

4-メチル-5-オキソ-2, 5-ジヒドロフラン-2-イル フェニルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl phenylcarbamate]
(化合物番号 1) の合成

3-メチル-5-ヒドロキシブテノリド (0.800 g, 7.01 mmol) をジイソプロピルエーテル (10 ml) 中で攪拌し、そこにトリエチルアミン 5~6 滴加え攪拌し、そこにイソシアン酸フェニル (0.700 g, 5.85 mmol) を加え一晩攪拌した。反応後、反応液を 1 M 塩酸でクエ

ンチし、ジエチルエーテルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、カラムクロマトグラフィーで精製すると、0.05 gの目的の化合物が得られた。

結晶固体 m.p 112-115°C

¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.00-2.01 (m, 3H), 6.92-6.96 (s, 1H), 7.25-7.36 (m, 6H)

[0022] 製造例 2

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル ベンジルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl benzylcarbamate] (化合物番号2) の合成

3-メチル-5-ヒドロキシブテノリド (1.14 g, 10.0 mmol) をジイソプロピルエーテル 10 ml 中に溶解し、そこにトリエチルアミンを3滴およびベンジルイソシアナート (1.33 g, 10.0 mmol) を加え、室温で一晩攪拌した。反応後、反応液を飽和塩化アンモニウムでクエンチし、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、カラムにより精製すると、目的の化合物が0.98 g得られた。

結晶固体 m.p 72-75°C

¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.93-1.97 (m, 3H), 4.40-4.42 (m, 2H), 5.23 (br s, 1H), 6.86-6.90 (m, 1H), 7.26-7.38 (m, 6H)

[0023] 製造例 3

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル フェネチルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl phenethylcarbamate] (化合物番号3) の合成

3-メチル-5-ヒドロキシブテノリド (0.44 g, 3.83 mmol) をジイソプロピルエーテル 5 ml 中に溶解し、そこにトリエチルアミンを3滴およびフェネチルイソシアナート (0.56 g, 3.83 mmol) を加え、室温で一晩攪拌した。反応後、反応液を飽和塩化アンモニウムでクエ

ンチし、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、カラムにより精製すると、目的の化合物が0.34 g得られた。

結晶固体 m. p 64–66°C

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.92$ (s, 3H), 2.82–2.87 (m, 2H), 3.42–3.56 (m, 2H), 4.85 (br s, 1H), 6.83–6.87 (m, 1H), 7.18–7.34 (m, 6H)

[0024] 製造例 4

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル メチル (フェニル) カーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl methyl (phenyl) carbamate] (化合物番号 4) の合成

3-メチル-5-ヒドロキシブテノリド (0.52 g, 4.53 mmol) を乾燥ジクロロメタン (5 ml) 中で攪拌し、そこへN,N-ジエチルアニリン (0.68 g, 4.53 mmol) を加えて攪拌し、10分後にトリホスゲン (0.450 g, 1.51 mmol) を加え、2時間攪拌した。この反応溶液に、N-メチルアニリン (0.430 g, 4.05 mmol) を加え、一晩攪拌して反応させた。反応後、反応液を1M塩酸でクエンチし、水で洗浄しジメチルエーテルで抽出し、さらに飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、カラムクロマトグラフィーで精製すると、0.23 gの目的の化合物が得られた。

結晶固体 m. p 69–71°C

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.93$ (s, 3H), 3.32 (s, 3H), 6.92 (s, 1H), 7.22–7.38 (m, 6H)

[0025] 製造例 5

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル ベンジル (メチル) カーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl benzyl (methyl) carbamate] (化合物番号 5) の合成

3-メチル-5-ヒドロキシブテノリド (0.52 g, 4.53 mmol) をアルゴン雰囲気下でジクロロメタン 5 ml 中に溶解し、そこへN,N-

ジエチルアニリン (0.73 ml, 4.53 mmol) を加えた後に、トリホスゲン (0.45 g, 1.51 mmol) を加え、2.5時間反応させた。その後、続けて反応溶液中にN-ベンジルメチルアミン (0.58 ml, 4.53 mmol) を加え、2日間攪拌した。反応後、反応液を1M塩酸水でクエンチし、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、カラムにより精製すると、目的の化合物が0.29 g得られた。

油状物

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.95\text{--}1.99$ (m, 3H), 2.83 (s, 3H), 4.39–4.56 (m, 2H), 6.88–6.96 (m, 1H), 7.17–7.45 (m, 6H)

[0026] 製造例 6

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-フェネチル(メチル)カーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-phenethyl(methyl)carbamate] (化合物番号6) の合成

3-メチル-5-ヒドロキシブテノリド (0.52 g, 4.53 mmol) をアルゴン雰囲気下でジクロロメタン5 ml中に溶解し、そこへN,N-ジエチルアニリン (0.73 ml, 4.53 mmol) を加えた後に、トリホスゲン (0.45 g, 1.51 mmol) を加え、2.5時間反応させた。その後、続けて反応溶液中にN-(2-フェネチル)メチルアミン (0.62 ml, 4.53 mmol) を加え、2日間攪拌した。反応後、1M塩酸水でクエンチし、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、カラムにより精製すると、目的の化合物が0.20 g得られた。

油状物

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.95\text{--}1.99$ (m, 3H), 2.90–3.00 (m, 2H), 3.03 (s, 3H), 3.60–3.75 (m, 2H), 7.17–7.45 (m, 6H), 7.52 (s, 1H)

[0027] 製造例 7

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル メチル(フ

エニル) ジチオカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl methyl(phenyl)dithiocarbamate] (化合物番号7) の合成

20%の水酸化カリウム水溶液(1.50g)中にN-メチルアニリン(0.480g, 4.53mmol)を加えて攪拌し、そこに二硫化炭素(0.340g, 4.53mmol)を滴下し、氷冷しながら2.5時間攪拌した。それに続き、5-ブロモ-3-メチルーブテノリド(0.790g, 4.53mmol)のトルエン溶液を加え、一晩攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液でクエンチし、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、カラムクロマトグラフィーで精製すると、0.69gの目的の化合物が得られた。

結晶固体 m.p 108-110°C

¹H NMR(CDCl₃): δ = 1.88-1.89(m, 3H), 3.79(s, 3H), 7.03-7.04(m, 1H), 7.09-7.50(m, 6H)

[0028] 製造例8

4-メチルー5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル メチル(フェニル)チオールカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl methyl(phenyl)thiolcarbamate] (化合物番号8) の合成

4-メチルー5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル メチル(フェニル)ジチオカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl methyl(phenyl)dithiocarbamate] (0.360g, 1.29mmol)を塩化メチレン(3ml)中で攪拌し、そこにメタクロロ過安息香酸(0.222g, 1.28mmol)を加え、氷冷しながら攪拌し、2.5時間反応させた。反応後、反応液をチオ硫酸ナトリウム水溶液でクエンチし、塩化メチレンで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、カラムクロマトグラフィーで精製すると、0.03gの目的の化合物が得られた。

結晶固体 m.p 110°C

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.88\text{--}1.89$ (m, 3H), $3.37\text{--}3.39$ (m, 3H), $6.67\text{--}6.69$ (m, 1H), $6.94\text{--}6.95$ (m, 1H), $7.26\text{--}7.46$ (m, 5H)

[0029] 製造例 9

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-(2,3-ジメチルフェニル)エチルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-(2,3-dimethylphenyl)ethylcarbamate] (化合物番号 9) の合成

5-ヒドロキシ-3-メチルブテノリド (0.29 g, 2.55 mmol) をアルゴン雰囲気下でジクロロメタン 3.5 ml 中に溶解し、そこへ N,N-ジエチルアニリン (0.55 ml, 3.4 mmol) を加えた後に、トリホスゲン (0.30 g, 1.0 mmol) を加え、2時間反応させた。その後、続けて反応混合物中に 2-(2,3-ジメチルフェニル)エチルアミン (0.38 g, 2.55 mmol) を加え、一晩攪拌した。その後、反応液を 1 M 塩酸でクエンチし、ジクロロメタンで抽出した。得られた有機層を飽和食塩水で洗浄、炭酸カリウムで乾燥、濃縮後、カラムクロマトグラフィーで精製すると、目的化合物 0.10 g が得られた。収率 14%

白色固体 m. p. 100-102°C

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.96-1.97 (br s, 3H), 2.23 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 3.37-3.49 (m, 2H), 4.86 (br s, 1H), 6.83-7.06 (m, 5H)

[0030] 製造例 10

4-メチル-5-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-2-イル 2-(3,4-ジメチルフェニル)エチルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl 2-(3,4-dimethylphenyl)ethylcarbamate] (化合物番号 10) の合成

5-ヒドロキシ-3-メチルブテノリド (0.06 g, 0.53 mmol) をアルゴン雰囲気下でジクロロメタン 1 ml 中に溶解し、そこへ N,N-ジエチルアニリン (0.10 ml, 0.62 mmol) を加えた後に、トリホスゲン (0.05 g, 1.8 mmol) を加え、2時間反応させた。その後、続けて反応混合物中に 2-(3,4-ジメチル

ルフェニル) エチルアミン(0.08 g, 0.53mmol)を加え、一晩攪拌した。その後、反応液を1 M塩酸でクエンチし、ジクロロメタンで抽出した。得られた有機層を飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮後、カラムクロマトグラフィーで精製すると、目的化合物0.011 gが得られた。収率7%

白色固体 m. p. 103~105°C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.96 (br s, 3H), 2.23 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.77(t, J = 6.9Hz, 2H), 3.43-3.51 (m, 2 H), 4.82 (br s, 1H), 6.84-7.08 (m, 5 H)

[0031] 製造例 1 1

4-メチル-5-オキソ-2, 5-ジヒドロフラン-2-イル 2-(3, 4-メチレンジオキシフェニル) エチルカーバメート [4-methyl-5-oxo-2, 5-dihydrofuran-2-yl 2-(3, 4-methylenedioxyphenyl) ethyl carbamate] (化合物番号 1 1) の合成

5-ヒドロキシ-3-メチルブテノリド(0.10 g, 0.876mmol)をアルゴン雰囲気下でジイソプロピルエーテル5 ml中に溶解し、そこへトリエチルアミン(0.13 ml, 0.94mmol)を加えた後に、2-(3, 4-メチレンジオキシフェニル) エチルイソシアナート (0.167 g, 0.876mmol)を加え、一晩攪拌した。その後、反応液を1 M塩酸でクエンチし、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮後、カラムクロマトグラフィーで精製すると、目的化合物0.182 gが得られた。収率68%

白色固体 m. p. 127~129°C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.97(br s, 3H), 2.76(t, J = 6.9Hz, 2H), 3.40-3.48 (m, 2 H), 4.82 (br s, 1H), 5.94 (s, 2H), 6.81-6.87 (m, 5 H)

[0032] 試験例 1

ストライガ発芽刺激活性試験

各試験化合物 10 μmol を秤量し、各々、アセトン 2 ml に溶解した。これらを各々、蒸留水を用いて 10 μM に希釈した。次に、シャーレにろ紙を敷き、ろ紙上にコンディショニングしたストライガ (*Striga hermonthica*)

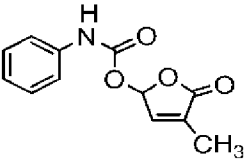
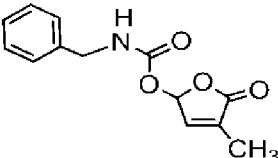
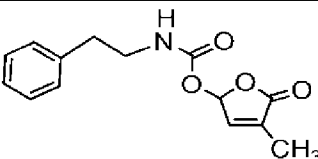
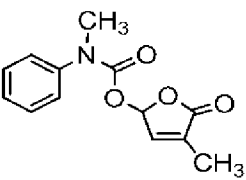
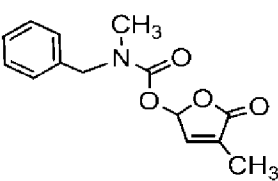
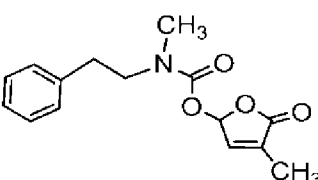
の種子をのせ、種子に希釈した各試験化合物を20 μ lずつ処理した。湿度を維持するために、水滴が流れ出さない程度に湿らせたろ紙を四つ折にしてシャーレ中央に入れた。シャーレにパラフィルム（商品名：PARAFILM（登録商標））を捲いて、それをアルミホイルで包み、30 $^{\circ}$ Cでインキュベートした。24時間後、発芽した種子の数を数え、発芽率（%）を以下の式により算出した。

$$\text{発芽率(\%)} = (\text{発芽した種子数} / \text{全種子数}) \times 100$$

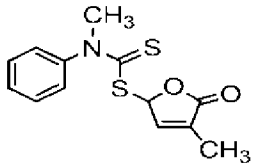
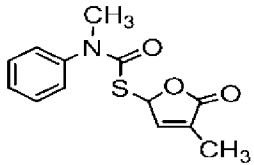
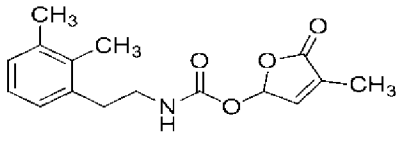
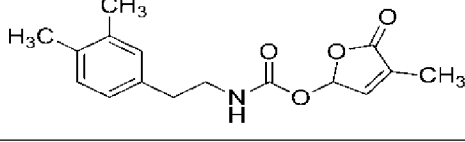
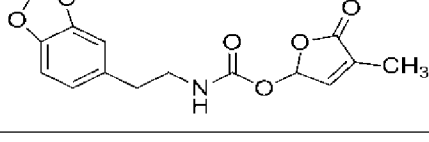
試験化合物とその発芽率を表1および2に示した。なお、本活性試験において試験化合物を用いない時の発芽率は0%であった。

[0033]

[表1]

化合物番号	化学構造	発芽率 (%)
1		2.6
2		38.1
3		54.0
4		53.5
5		48.4
6		28.0

[表2]

化合物番号	化学構造	発芽率 (%)
7		32.6
8		12.0
9		32.0
10		43.0
11		37.0

[0034] 試験例 2

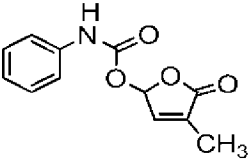
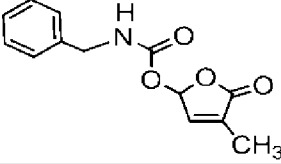
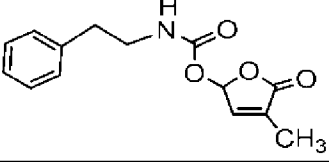
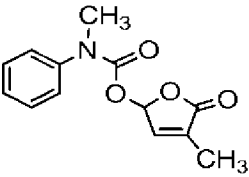
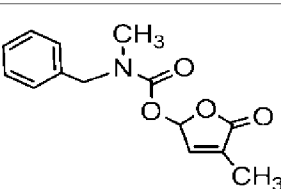
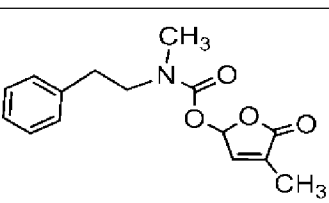
オロバンキ発芽刺激活性試験

各試験化合物 10 μmol を秤量し、各々、アセトン 2 ml 中に溶解した。これらを各々、蒸留水を用いて 10 μM に希釈した。次に、シャーレにろ紙を敷き、ろ紙上にコンディショニングしたオロバンキ (*Orobanche minor*) の種子をのせ、種子に希釈した各試験化合物を 20 μl ずつ処理した。湿度を維持するために、水滴が流れ出さない程度に湿らせたろ紙を四つ折にしてシャーレ中央に入れた。シャーレにパラフィルム (商品名: PARAFILM (登録商標)) を捲いて、それをアルミホイルで包み、30 $^{\circ}\text{C}$ でインキュベートした。4日後、発芽した種子の数を数え、発芽率 (%) を以下の式により算出した。

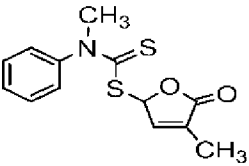
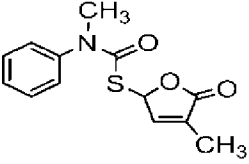
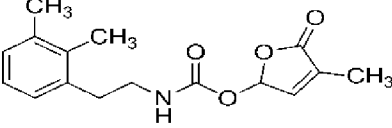
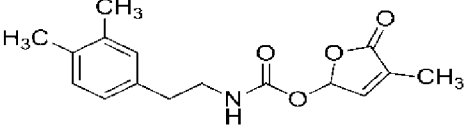
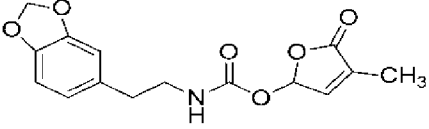
$$\text{発芽率 (\%)} = (\text{発芽した種子数} / \text{全種子数}) \times 100$$

試験化合物とその発芽率を表3および4に示した。なお、本活性試験において試験化合物を用いない時の発芽率は0%であった。

[0035] [表3]

化合物番号	化学構造	発芽率 (%)
1		38.8
2		61.1
3		66.9
4		66.3
5		75.2
6		30.4

[表4]

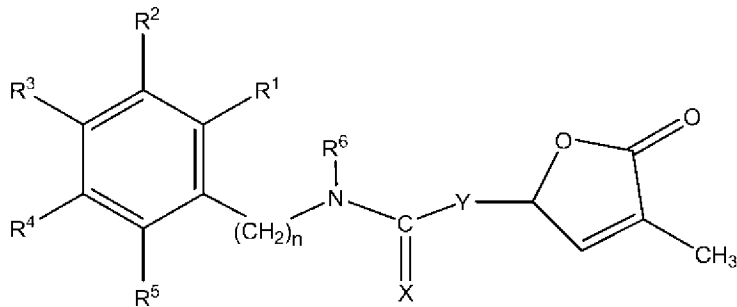
化合物番号	化学構造	発芽率 (%)
7		15.3
8		5.4
9		54.0
10		48.0
11		47.0

請求の範囲

[請求項1]

式

[化1]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 は、同一または異なり、それぞれ水素、ハロゲン、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表すか、 R^1 と R^2 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、 R^1 と R^2 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成するか、 R^2 と R^3 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、または R^2 と R^3 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成し、

R^6 は、水素または低級アルキル基を表し、

XおよびYは同一または異なり、それぞれ酸素または硫黄を表し、

nは、0、1または2の整数を表す。))

で示される化合物。

[請求項2]

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 が、同一または異なり、それぞれ水素、または低級アルキル基であるか、 R^2 と R^3 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成する、請求項1記載の化合物。

[請求項3]

R^1 が水素または低級アルキル基であり、 R^2 が水素または低級アルキル基であり、 R^3 が水素または低級アルキル基であるか、 R^2 と R^3 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成し、 R^4 が水素であり、 R^5 が水素である、請求項1記載の化合物。

[請求項4]

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 が、同一または異なり、それぞれ

水素、またはメチル基であるか、 R^2 と R^3 とが互いに結合してメチレンジオキシ基を形成し、 R^6 が水素またはメチル基である、請求項2記載の化合物。

[請求項5] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 が水素である請求項1記載の化合物。

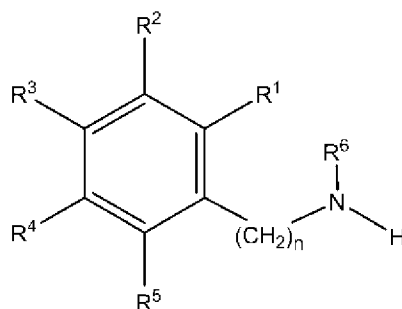
[請求項6] R^6 が水素またはメチル基である請求項5記載の化合物。

[請求項7] XおよびYが酸素である請求項1～6いずれか1項記載の化合物。

[請求項8] 4-メチル-5-オキソ-2, 5-ジヒドロフラン-2-イル ベンジルカーバメート、4-メチル-5-オキソ-2, 5-ジヒドロフラン-2-イル フェネチルカーバメート、4-メチル-5-オキソ-2, 5-ジヒドロフラン-2-イル メチル(フェニル)カーバメート、または4-メチル-5-オキソ-2, 5-ジヒドロフラン-2-イル ベンジル(メチル)カーバメートである請求項1記載の化合物。

[請求項9] 式

[化2]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 は、同一または異なり、それぞれ水素、ハロゲン、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表すか、 R^1 と R^2 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、 R^1 と R^2 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成するか、 R^2 と R^3 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、または R^2 と R^3 とがそれぞれ隣接する炭素

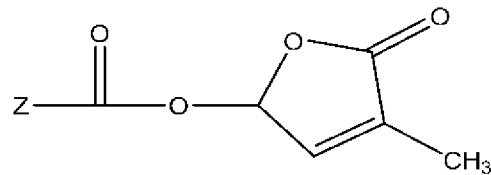
原子と共にベンゼン環を形成し、

R^6 は、水素または低級アルキル基を表し、

n は、0、1または2の整数を表す。）

で示される化合物と、式

[化3]

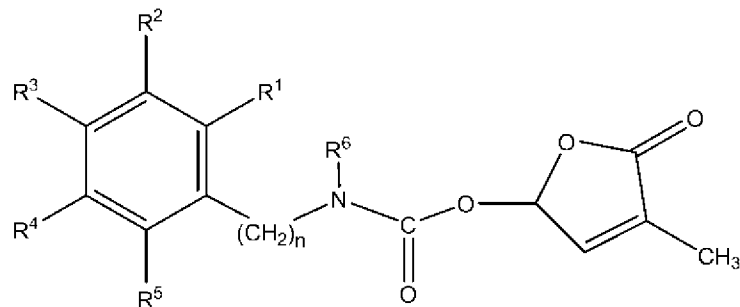


(式中、Zはハロゲン原子を表す。)

で示される化合物とを塩基の存在下に反応させることを特徴とする、

式

[化4]



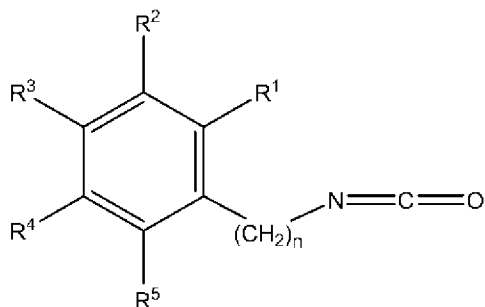
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および n は前記と同じ意味を表す)

で示される化合物の製造方法。

[請求項10]

式

[化5]

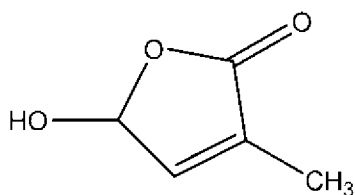


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 は、同一または異なり、それぞれ水素、ハロゲン、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表すか、 R^1 と R^2 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、 R^1 と R^2 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成するか、 R^2 と R^3 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、または R^2 と R^3 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成し、

n は、0、1または2の整数を表す。)

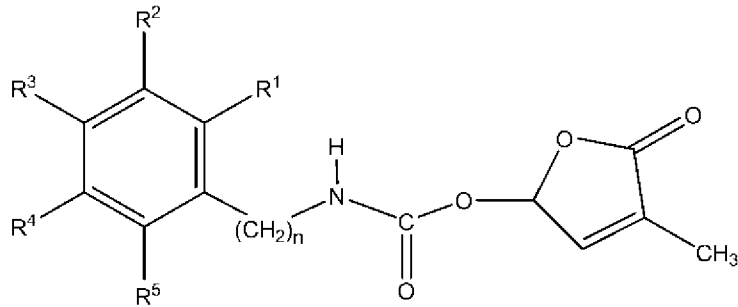
で示される化合物と、式

[化6]



で表される化合物とを塩基の存在下に反応させることを特徴とする式

[化7]



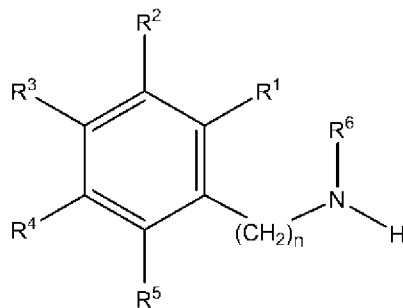
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および n は前記と同じ意味を表す)

で示される化合物の製造方法。

[請求項11]

式

[化8]



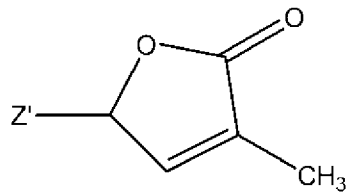
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 は、同一または異なり、それぞれ水素、ハロゲン、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表すか、 R^1 と R^2 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、 R^1 と R^2 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成するか、 R^2 と R^3 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、または R^2 と R^3 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成し、

R^6 は、水素または低級アルキル基を表し、

n は、0、1または2の整数を表す。)

で示される化合物を塩基の存在下、二硫化炭素と反応させ、次いで得られた化合物と、式

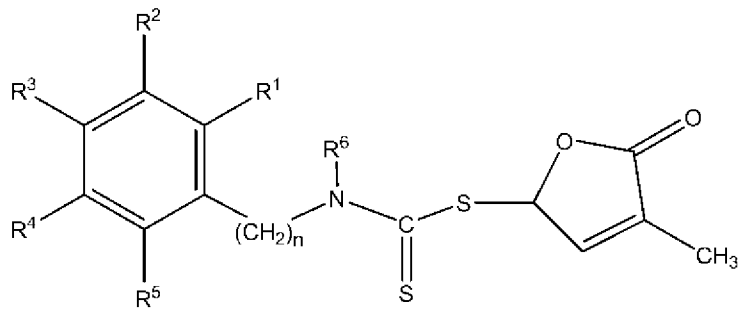
[化9]



(式中、Z' は塩素または臭素を表す。)

で示される化合物とを反応させることを特徴とする、式

[化10]



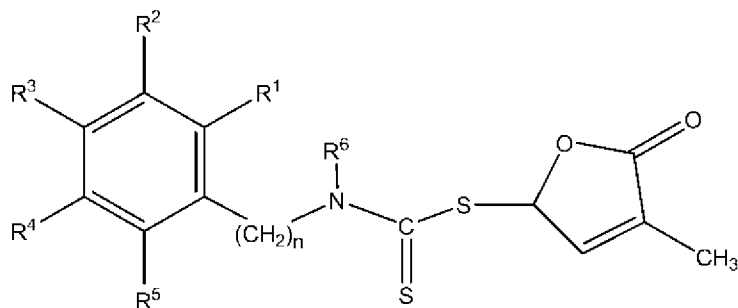
(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶およびnは前記と同じ意味を表す。)

で示される化合物の製造方法。

[請求項12]

式

[化11]



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、およびR⁵は、同一または異なり、そ

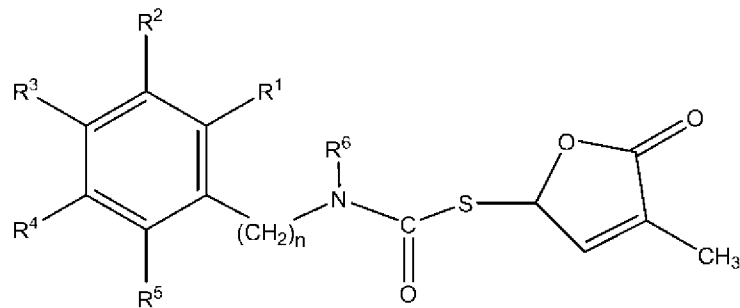
れぞれ水素、ハロゲン、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表すか、 R^1 と R^2 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、 R^1 と R^2 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成するか、 R^2 と R^3 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、または R^2 と R^3 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成し、

R^6 は、水素または低級アルキル基を表し、

n は、0、1または2の整数を表す。）

で示される化合物と酸化剤とを反応させることを特徴とする、式

[化12]



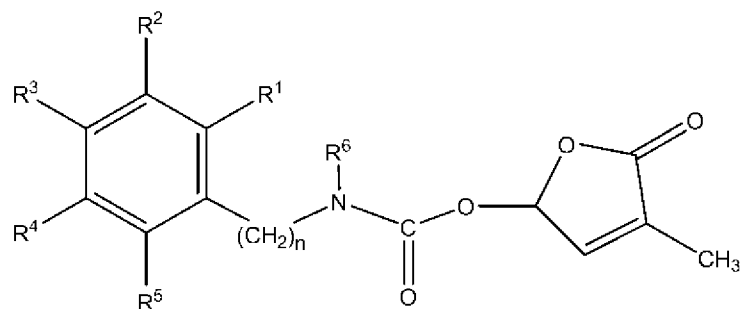
（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および n は前記と同じ意味を表す。）

で示される化合物の製造方法。

[請求項13]

式

[化13]



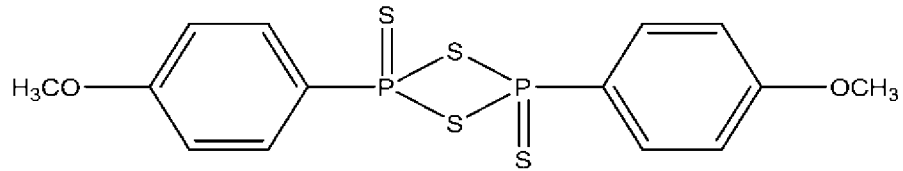
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 は、同一または異なり、それぞれ水素、ハロゲン、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表すか、 R^1 と R^2 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、 R^1 と R^2 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成するか、 R^2 と R^3 とが互いに結合して低級アルキレンジオキシ基を形成するか、または R^2 と R^3 とがそれぞれ隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成し、

R^6 は、水素または低級アルキル基を表し、

n は、0、1または2の整数を表す。)

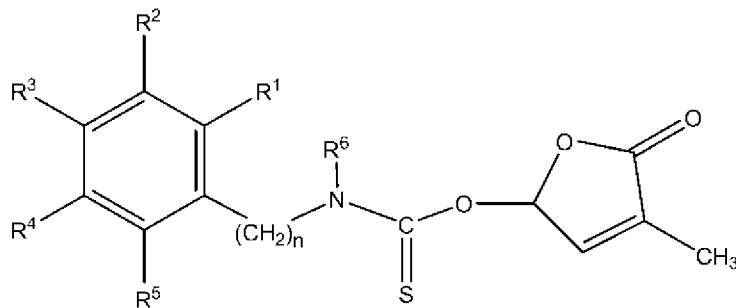
で示される化合物と、式

[化14]



で示される化合物とを有機溶媒中で反応させることを特徴とする、式

[化15]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および n は前記と同じ意味を表す。)

で示される化合物の製造方法。

[請求項14]

請求項1～8いずれか1項記載の化合物を有効成分として含有する根寄生植物防除剤。

- [請求項15] 農作物播種前の農耕地に請求項 1～8 いずれか 1 項記載の化合物の有効量を施用する、根寄生植物防除方法。
- [請求項16] 請求項 1～8 いずれか 1 項記載の化合物の根寄生植物防除剤としての用途。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D307/60(2006.01)i, A01N47/18(2006.01)i, A01N47/20(2006.01)i, A01P13/02(2006.01)i, C07D307/64(2006.01)i, C07D407/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D307/60, A01N47/18, A01N47/20, A01P13/02, C07D307/64, C07D407/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN), JSTplus/JMEDplus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-282513 A (Morishita Jintan Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), paragraphs [0002] to [0005] (Family: none)	1-16
A	Koichi YONEYAMA et al., "Chemical stimulation of seed germination of root parasitic weeds, Striga and Orobanche spp.", Chemical Regulation of Plants, 25 December 1999 (25.12.1999), vol.34, no.2, pages 181 to 190, particularly, page 186, right column, 1st paragraph	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 May, 2011 (17.05.11)

Date of mailing of the international search report
31 May, 2011 (31.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057973

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MANGNUS, E.M. et al, Tentative molecular mechanism for germination stimulation of Striga and Orobanche seeds by strigol and its synthetic analogs, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1992, Vol.40, No.6, p.1066-1070, particularly, Scheme II, IV, page 1069, right column, 1st paragraph	1-16
A	Yukihiro SUGIMOTO, "Chemical and biological studies on interactions between root parasitic weeds and their host plants", Regulation of Plant Growth & Development, vol.44, no.1, 2009, pages 2 to 9, particularly, page 6, left column, lines 8 to 38	1-16
A	KONDO, Y. et al, Synthesis and seed germination stimulating activity of some imino analogs of strigolactones, Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2007, Vol.71, No.11, p.2781-2786, entire text	1-16
A	JP 50-53361 A (BASF AG.), 12 May 1975 (12.05.1975), example 40; claim 1 & US 3965119 A & GB 1480908 A & DE 2346305 A & FR 2243690 A & BE 819946 A & BE 819946 A1 & CH 599190 A & CH 615170 A & AT 336038 B & AT 743074 A & NL 7412208 A & NO 743304 A & SE 7411527 A & ES 430075 A & ES 438514 A & CA 1049023 A & CA 1071644 A & DK 483274 A & ZA 7405850 A & AT 32676 A & AT 335470 B & SE 416468 B	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D307/60(2006.01)i, A01N47/18(2006.01)i, A01N47/20(2006.01)i, A01P13/02(2006.01)i, C07D307/64(2006.01)i, C07D407/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D307/60, A01N47/18, A01N47/20, A01P13/02, C07D307/64, C07D407/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY(STN), JSTplus/JMEDplus/JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-282513 A (森下仁丹株式会社) 2006. 10. 19, 段落【0002】 - 【0005】 (ファミリーなし)	1-16
A	米山弘一他, 根寄生雑草 <i>Striga</i> 類および <i>Orobanchae</i> 類における種子発芽の化学的誘導, 植物の化学調節, 1999. 12. 25, Vol. 34 No. 2, p. 181-190, 特に、第186頁右欄第1段落	1-16

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 05. 2011

国際調査報告の発送日

31. 05. 2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

砂原 一公

4P

4763

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	MANGNUS, E. M. et al, Tentative molecular mechanism for germination stimulation of Striga and Orobanche seeds by strigol and its synthetic analogs, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1992, Vol. 40, No. 6, p. 1066-1070, 特に、Scheme II 及び IV, 第 1069 頁右欄第 1 段落	1-16
A	杉本幸裕, 根寄生植物と宿主植物の相互作用に関する生物有機化学的研究, 植物の生長調節, Vol. 44, No. 1, 2009, p. 2-9, 特に、第 6 頁左欄第 8 - 38 行目	1-16
A	KONDO, Y. et al, Synthesis and seed germination stimulating activity of some imino analogs of strigolactones, Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2007, Vol. 71, No. 11, p. 2781-2786, 全文	1-16
A	JP 50-53361 A (バspf・アクチエンゲゼルシヤフト) 1975. 05. 12, 実施例 40、請求項 1 & US 3965119 A & GB 1480908 A & DE 2346305 A & FR 2243690 A & BE 819946 A & BE 819946 A1 & CH 599190 A & CH 615170 A & AT 336038 B & AT 743074 A & NL 7412208 A & NO 743304 A & SE 7411527 A & ES 430075 A & ES 438514 A & CA 1049023 A & CA 1071644 A & DK 483274 A & ZA 7405850 A & AT 32676 A & AT 335470 B & SE 416468 B	1-16