

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6763878号  
(P6763878)

(45) 発行日 令和2年9月30日(2020.9.30)

(24) 登録日 令和2年9月14日(2020.9.14)

(51) Int. Cl.		F I	
CO7D 401/12	(2006.01)	CO7D 401/12	CSP
CO7D 417/12	(2006.01)	CO7D 417/12	
CO7D 409/12	(2006.01)	CO7D 409/12	
CO7D 403/12	(2006.01)	CO7D 403/12	
A01P 13/00	(2006.01)	A01P 13/00	

請求項の数 16 (全 82 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-556562 (P2017-556562)  
 (86) (22) 出願日 平成28年4月27日 (2016. 4. 27)  
 (65) 公表番号 特表2018-515470 (P2018-515470A)  
 (43) 公表日 平成30年6月14日 (2018. 6. 14)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/059378  
 (87) 国際公開番号 W02016/174072  
 (87) 国際公開日 平成28年11月3日 (2016. 11. 3)  
 審査請求日 平成31年4月22日 (2019. 4. 22)  
 (31) 優先権主張番号 1507464.4  
 (32) 優先日 平成27年4月30日 (2015. 4. 30)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 英国 (GB)

(73) 特許権者 300091441  
 シンジェンタ パーティシペーションズ  
 アーゲー  
 スイス国4058 バーゼル、シュバルツ  
 バルトアレー 215  
 (74) 代理人 100094569  
 弁理士 田中 伸一郎  
 (74) 代理人 100088694  
 弁理士 弟子丸 健  
 (74) 代理人 100103610  
 弁理士 ▲吉▼田 和彦  
 (74) 代理人 100084663  
 弁理士 箱田 篤  
 (74) 代理人 100093300  
 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

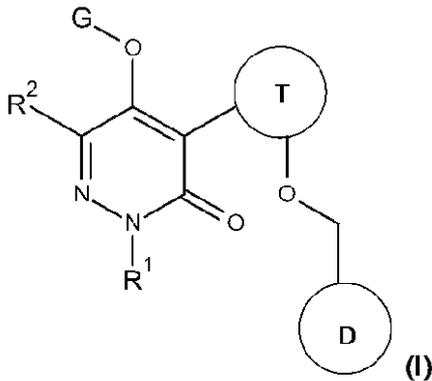
(54) 【発明の名称】 除草性化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)

【化1】



(式中、

R<sup>1</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>シクロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ-C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>アルケニル、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>八口アルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>八口アルケニル、C<sub>2</sub>

~ C<sub>4</sub>アルキニルおよびC<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>ハロアルキニルからなる群から選択され、

R<sup>2</sup>は、水素、ハロゲン、シアノ、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>ハロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>ハロアルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルコキシ - C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル -、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシ - C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシ - C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシ - C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル -、C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>シクロアルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>ハロアルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルキニル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>ヒドロキシアルキル -、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルカルボニル -、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル - S(O)<sub>m</sub> -、アミノ、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルアミノ、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>ジアルキルアミノ、-C(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル)=N-O-C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキルおよびC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>ハロアルキニルからなる群から選択され、

Gは、水素またはC(O)R<sup>3</sup>であり、

R<sup>3</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキニル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル - S -、-NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>、および1つ以上のR<sup>6</sup>で置換されていてもよいフェニルからなる群から選択され、

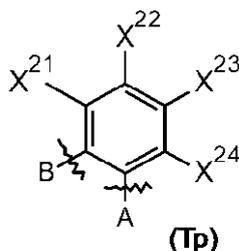
R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、独立して、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルおよびC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシからなる群から選択されるか、またはR<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、一緒にモルホリニル環を形成することができ、

R<sup>6</sup>は、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシおよびC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルコキシからなる群から選択され、および

Tは、窒素、酸素および硫黄から独立して選択される1、2または3つのヘテロ原子を含有する5員または6員単環式ヘテロアリール環系であり、前記5員環系は、X、YおよびR<sup>7</sup>から選択される1つ以上の基で置換され、および前記6員環系は、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>およびR<sup>7</sup>から選択される1つ以上の基で置換され、前記オキシ - アルキル - D部分および前記ピリダジンジオン/ピリダジノン部分は、互いに対してオルトに位置するように環Tを介して結合されており、または

Tは、式(Tp)

【化2】



の置換フェニル環であり、

各X、X<sup>3</sup>、X<sup>23</sup>および各Yは、独立して、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルコキシまたはハロゲンであり、

X<sup>1</sup>は、オキソ、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルコキシまたはハロゲンであり、

X<sup>2</sup>およびX<sup>4</sup>は、独立して、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルコキシ、オキソまたはハロゲンであり、

X<sup>21</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルコキシまたはハロゲンであり、

X<sup>22</sup>およびX<sup>24</sup>は、独立して、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルコキシまたはハロゲンであり、

R<sup>7</sup>は、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルコキシであり、

Aは、前記オキシ - アルキル - D部分への結合点を示し、およびBは、前記ピリダジンジオン/ピリダジノン部分への結合点を示し、および

Dは、酸素、窒素および硫黄から独立して選択される1、2または3つのヘテロ原子を含有する置換または非置換の5員または6員単環式ヘテロアリール環であり、Dが置換さ

10

20

30

40

50

れている場合、少なくとも1つの環炭素原子上において $R^8$ で、および/または環窒素原子上において $R^9$ で置換され、

各 $R^8$ は、独立して、酸素、ヒドロキシル、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルコキシ -  $C_1 \sim C_3$ アルキル -、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ -  $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ -  $C_1 \sim C_3$ アルコキシ -  $C_1 \sim C_3$ アルキル -、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル、 $C_1 \sim C_6$ ヒドロキシアルキル -、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニル -、 $C_1 \sim C_6$ アルキル -  $S(O)_m$  -、アミノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_6$ ジアルキルアミノ、 $-C(C_1 \sim C_3 \text{アルキル}) = N - O - C_1 \sim C_3 \text{アルキル}$ および $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニルであり、

10

各 $R^9$ は、独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ -  $C_1 \sim C_2$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_2 \sim C_4$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_4$ アルキニルまたは $C_2 \sim C_4$ ハロアルキニルであり、および

$m$ は、0、1または2の整数である)

の化合物、またはその塩もしくはN - オキシド。

【請求項2】

Gは、水素または $C(O)R^3$ であり、ここで、 $R^3$ は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_3$ アルケニルまたは $C_2 \sim C_3$ アルキニルである、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

20

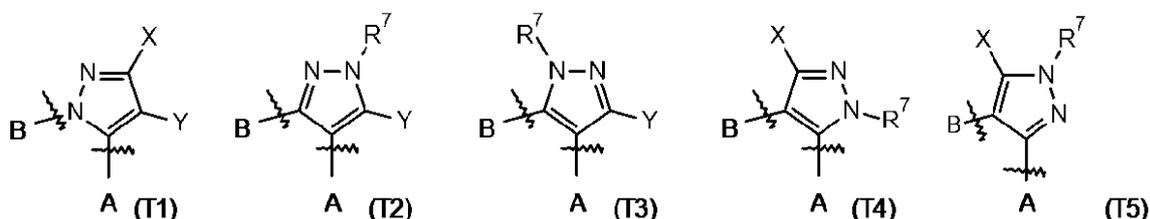
Dは、置換または非置換の、フリル、チエニル、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、1,2,3-トリアゾリル、1,2,4-トリアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、1,2,4-オキサジアゾリル、1,3,4-オキサジアゾリル、1,2,5-オキサジアゾリル、1,2,3-チアジアゾリル、1,2,4-チアジアゾリル、1,3,4-チアジアゾリル、1,2,5-チアジアゾリル、ピリジル、ピリドニル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニル、1,2,3-トリアジニル、1,2,4-トリアジニルまたは1,3,5-トリアジニル環であり、Dが置換されている場合、少なくとも1つの環炭素原子上において $R^8$ で、および/または環窒素原子上において $R^9$ で置換されている、請求項1または2に記載の化合物。

【請求項4】

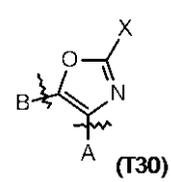
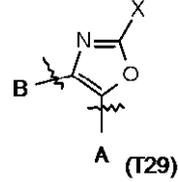
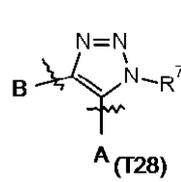
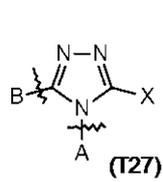
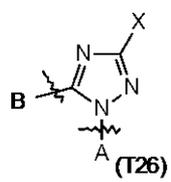
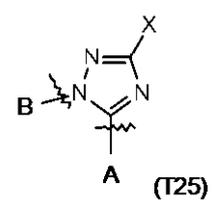
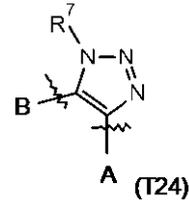
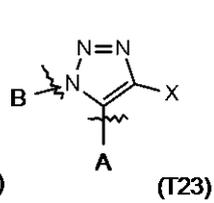
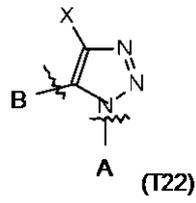
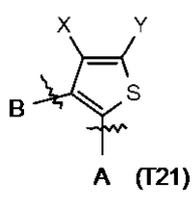
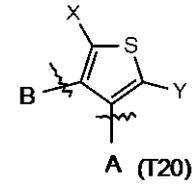
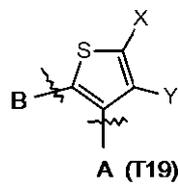
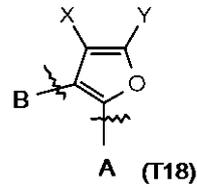
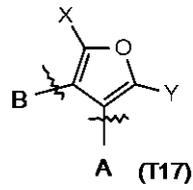
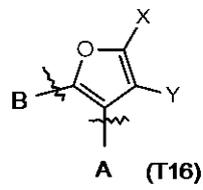
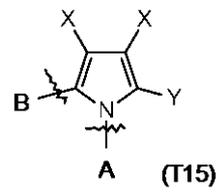
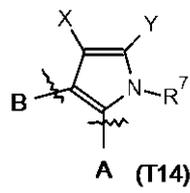
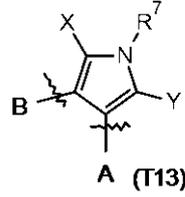
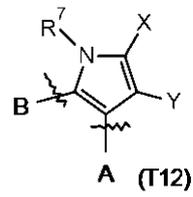
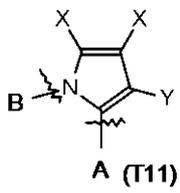
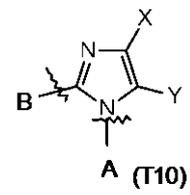
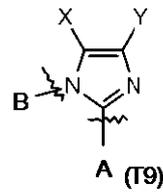
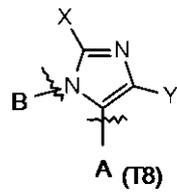
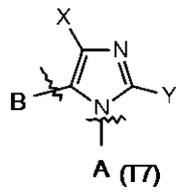
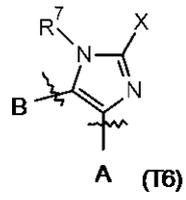
30

Tは、(Tp)および(T1)~(T62)：

【化3】



## 【化 4】

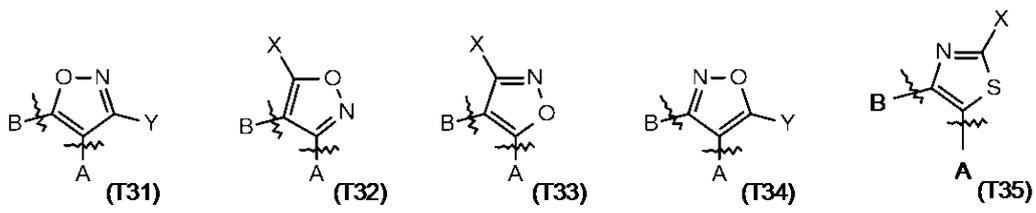


10

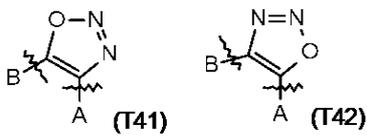
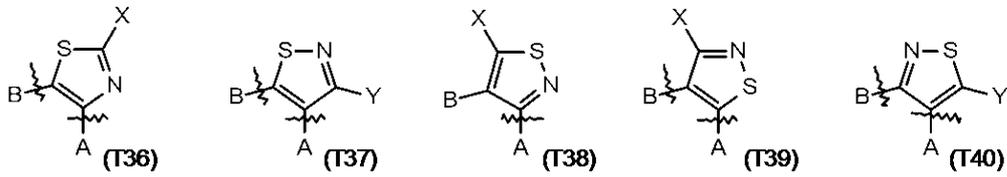
20

30

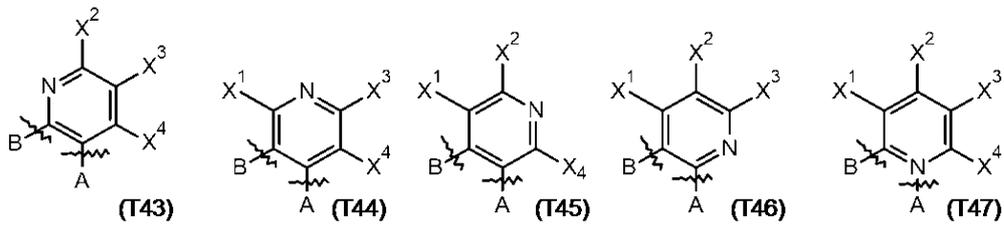
【化5】



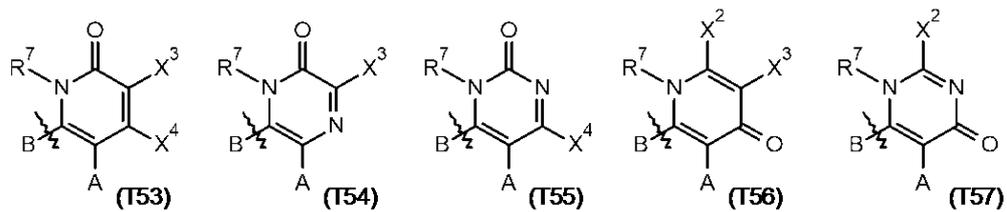
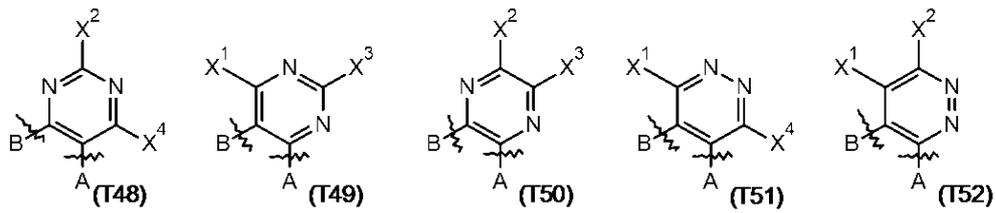
10



20

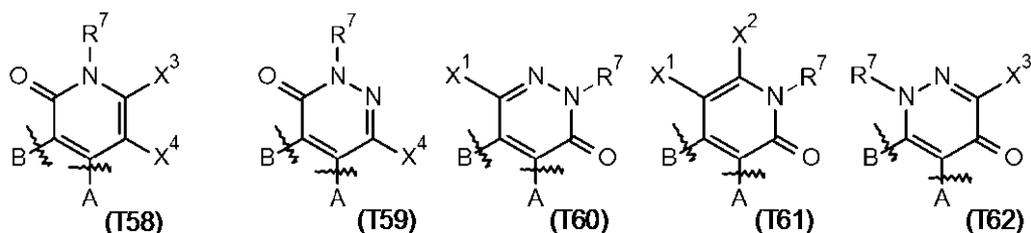


30



40

## 【化6】



(式中、X、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>、Y、R<sup>7</sup>、AおよびBは、請求項1に定義されるとおりである)

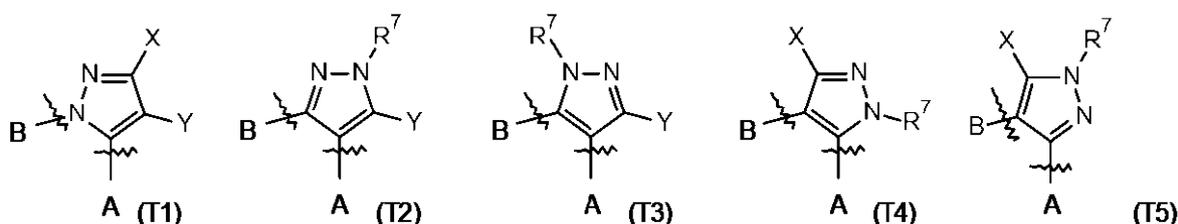
10

からなる群から選択される、請求項1～3のいずれか一項に記載の化合物。

## 【請求項5】

Tは、(Tp)または

## 【化7】



20

(式中、

X、Y、R<sup>7</sup>、AおよびBは、請求項1に定義されるとおりであり、

Aは、前記オキシ-アルキル-D部分への結合点を示し、およびBは、前記ピリダジンジオン/ピリダジノン部分への結合点を示す)

からなる群から選択される任意に置換されたピラゾリル環である、請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物。

## 【請求項6】

Tは、(T1)、(T4)および(T5)から選択され、およびXは、水素またはハロゲンである、請求項4または5に記載の化合物。

30

## 【請求項7】

Tは、(T1)、(T2)および(T3)から選択され、およびYは、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>ハロアルキルまたはハロゲンである、請求項4または5に記載の化合物。

## 【請求項8】

Tは、(T2)、(T3)、(T4)および(T5)から選択され、ここで、R<sup>7</sup>は、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキルまたはC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>ハロアルキルである、請求項4または5に記載の化合物。

## 【請求項9】

Tは、(Tp)であり、およびX<sup>21</sup>は、ハロゲン、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキルまたはC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>ハロアルキルである、請求項1～5のいずれか一項に記載の化合物。

40

## 【請求項10】

Tは、(Tp)であり、およびX<sup>24</sup>は、ハロゲン、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキルまたはC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>ハロアルキルである、請求項1～5のいずれか一項に記載の化合物。

## 【請求項11】

R<sup>1</sup>は、メチル、エチル、プロピルまたはC<sub>1</sub>ハロアルキルである、請求項1～10のいずれか一項に記載の化合物。

## 【請求項12】

R<sup>2</sup>は、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>ハロアルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルコキシ-C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>6</sub>シクロアルキル、C<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>

50

~ C<sub>6</sub>ハロアルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルキニルおよびC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>ハロアルキニルからなる群から選択される、請求項1~11のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項13】

請求項1~12のいずれか一項に記載の除草性化合物と、農学的に許容できる製剤化補助剤とを含む除草組成物。

【請求項14】

少なくとも1つの付加的な殺有害生物剤をさらに含む、請求項13に記載の除草組成物。

【請求項15】

望ましくない植物の成長を制御する方法であって、請求項1~12のいずれか一項に記載の式(I)の化合物または請求項13もしくは14に記載の除草組成物を、前記望ましくない植物またはその所在地に適用することを含む方法。

10

【請求項16】

請求項1~12のいずれか一項に記載の式(I)の化合物の除草剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、式(I)の除草性ヘテロアリール-アルキル-オキシ-置換ヘテロアリール/フェニル-ピリダジン-ジオンおよびヘテロアリール-アルキル-オキシ-置換ヘテロアリール-/フェニル-ピリダジノン誘導体、ならびにこのような誘導体の調製に使用される方法および中間体に関する。本発明は、このような誘導体を含む除草組成物、ならびに望ましくない植物の成長の制御におけるこのような化合物および組成物の使用、特に有用な植物の作物における広葉双子葉植物雑草などの雑草の防除における使用にさらに及ぶ。

20

【背景技術】

【0002】

除草性ピリダジノンが国際公開第2009/086041号から公知である。加えて、除草性5/6員ヘテロシクリル-置換ピリダジノンが国際公開第2011/045271号から公知である。一方、国際公開第2013/160126号には、除草活性を示すインドリル-ピリダジノン誘導体が記載されている。

30

【発明の概要】

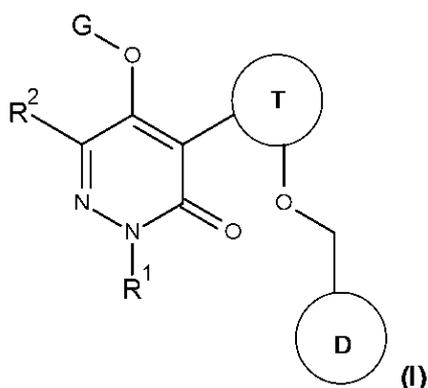
【0003】

本発明は、式(I)のヘテロアリール-アルキル-オキシ-置換ヘテロアリール/フェニル-ピリダジン-ジオンおよびヘテロアリール-アルキル-オキシ-置換ヘテロアリール-/フェニル-ピリダジノン誘導体が意外にも良好な除草活性を示すという発見に基づくものである。

【0004】

したがって、第1の態様において、式(I)

## 【化1】



10

の化合物またはその塩もしくはN - オキシドが提供され、

$R^1$ は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ -  $C_1 \sim C_2$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_2 \sim C_4$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_4$ アルキニルおよび $C_2 \sim C_4$ ハロアルキニルからなる群から選択され、

$R^2$ は、水素、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルコキシ -  $C_1 \sim C_3$ アルキル -、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ -  $C_1 \sim C_3$ アルコキシ -  $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ -  $C_1 \sim C_3$ アルコキシ -  $C_1 \sim C_3$ アルキル -、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル、 $C_1 \sim C_6$ ヒドロキシアルキル -、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニル -、 $C_1 \sim C_6$ アルキル -  $S(O)_m$  -、アミノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_6$ ジアルキルアミノ、 $-C(C_1 \sim C_3 \text{アルキル})=N-O-C_1 \sim C_3 \text{アルキル}$ および $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニルからなる群から選択され、

20

$G$ は、水素または $C(O)R^3$ であり、

$R^3$ は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルケニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキニル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル -  $S$  -、 $-NR^4R^5$ および1つ以上の $R^6$ で置換されてもよいフェニルからなる群から選択され、 $R^4$ および $R^5$ は、独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキルおよび $C_1 \sim C_6$ アルコキシからなる群から選択されるか、または $R^4$ および $R^5$ は、一緒にモルホリニル環を形成することができ、

30

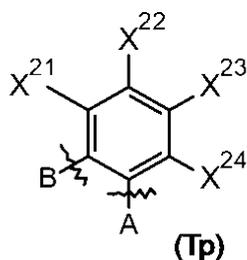
$R^6$ は、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシおよび $C_1 \sim C_3$ ハロアルコキシからなる群から選択され、および

$T$ は、窒素、酸素および硫黄から独立して選択される1、2または3つのヘテロ原子を含有する5員または6員単環式ヘテロアリール環系であり、前記5員環系は、 $X$ 、 $Y$ および $R^7$ から選択される1つ以上の基で置換され、および前記6員環系は、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ および $R^7$ から選択される1つ以上の基で置換され、オキシ - アルキル -  $D$ 部分およびピリダジンジオン/ピリダジノン部分は、互いに対してオルトに位置するように環 $T$ を介して結合され、または

$T$ は、式(Tp)

40

## 【化2】



の置換フェニル環であり、

50

各  $X$ 、 $X^3$ 、 $X^{23}$  および各  $Y$  は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_3$  アルキル、 $C_1 \sim C_3$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$  ハロアルキル、 $C_1 \sim C_3$  ハロアルコキシまたはハロゲンであり、

$X^1$  は、オキソ、 $C_1 \sim C_3$  アルキル、 $C_1 \sim C_3$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$  ハロアルキル、 $C_1 \sim C_3$  ハロアルコキシまたはハロゲンであり、

$X^2$  および  $X^4$  は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_3$  アルキル、 $C_1 \sim C_3$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$  ハロアルキル、 $C_1 \sim C_3$  ハロアルコキシ、オキソまたはハロゲンであり、

$X^{21}$  は、 $C_1 \sim C_3$  アルキル、 $C_1 \sim C_3$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$  ハロアルキル、 $C_1 \sim C_3$  ハロアルコキシまたはハロゲンであり、

$X^{22}$  および  $X^{24}$  は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_3$  アルキル、 $C_1 \sim C_3$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$  ハロアルキル、 $C_1 \sim C_3$  ハロアルコキシまたはハロゲンであり、

$R^7$  は、水素、 $C_1 \sim C_3$  アルキル、 $C_1 \sim C_3$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$  ハロアルキル、 $C_1 \sim C_3$  ハロアルコキシであり、

$A$  は、オキシ - アルキル -  $D$  部分への結合点を示し、および  $B$  は、ピリダジンジオン / ピリダジノン部分への結合点を示し、および

$D$  は、酸素、窒素および硫黄から独立して選択される 1、2 または 3 つのヘテロ原子を含有する置換または非置換の 5 員または 6 員単環式ヘテロアリアル環であり、 $D$  は、置換される場合、少なくとも 1 つの環炭素原子上において  $R^8$  で、および / または環窒素原子上において  $R^9$  で置換され、

各  $R^8$  は、独立して、酸素、ヒドロキシル、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_6$  アルキル、 $C_1 \sim C_6$  ハロアルキル、 $C_1 \sim C_6$  ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_3$  ハロアルコキシ -  $C_1 \sim C_3$  アルキル -、 $C_1 \sim C_6$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$  アルコキシ -  $C_1 \sim C_3$  アルキル、 $C_1 \sim C_3$  アルコキシ -  $C_1 \sim C_3$  アルコキシ -  $C_1 \sim C_3$  アルキル -、 $C_3 \sim C_6$  シクロアルキル、 $C_2 \sim C_6$  アルケニル、 $C_2 \sim C_6$  ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_6$  アルキニル、 $C_1 \sim C_6$  ヒドロキシアルキル -、 $C_1 \sim C_6$  アルキルカルボニル -、 $C_1 \sim C_6$  アルキル -  $S(O)_m$  -、アミノ、 $C_1 \sim C_6$  アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_6$  ジアルキルアミノ、 $-C(C_1 \sim C_3 \text{ アルキル})=N-O-C_1 \sim C_3 \text{ アルキル}$  および  $C_2 \sim C_6$  ハロアルキニルであり、

各  $R^9$  は、独立して、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、 $C_3 \sim C_6$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ -  $C_1 \sim C_2$  アルキル、 $C_2 \sim C_4$  アルケニル、 $C_1 \sim C_4$  ハロアルキル、 $C_2 \sim C_4$  ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_4$  アルキニルまたは  $C_2 \sim C_4$  ハロアルキニルであり、および

$m$  は、0、1 または 2 の整数である。

【発明を実施するための形態】

【0005】

式 (I) の化合物は、不斉中心またはキラリティー軸を含有してもよく、単一の鏡像異性体、任意の割合の鏡像異性体対として存在してもよく、または 2 つ以上の不斉中心 / キラリティー軸が存在する場合、あらゆる可能な比率でジアステレオ異性体を含有する。典型的に、鏡像異性体の 1 つは、他の可能な鏡像異性体と比較して向上した生物学的活性を有する。

【0006】

同様に、二置換アルケンがある場合、これらは、 $E$  体もしくは  $Z$  体で、または任意の割合の両方の混合物として存在してもよい。

【0007】

さらに、式 (I) の化合物は、別の互変異性体と平衡状態にあり得る。例えば、式 (I - i) の化合物、すなわち式 (I) (式中、 $R^2$  が水素であり、 $G$  が水素である) の化合物は、少なくとも 3 つの互変異性体で描かれ得る。

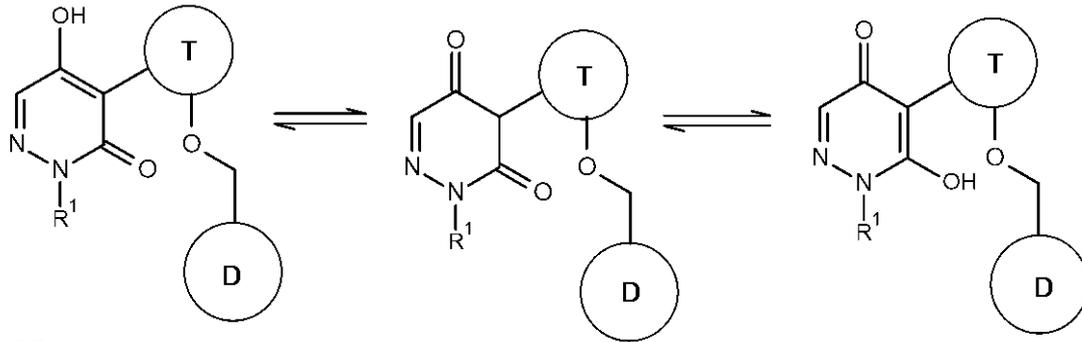
10

20

30

40

## 【化3】



10

## (H)

## 【0008】

全ての互変異性体（単一の互変異性体またはそれらの混合物）、ラセミ混合物および単一の異性体が発明の範囲内に含まれることが理解されるべきである。

## 【0009】

単独かまたはより大きい基（アルコキシ、アルキルチオ、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニル、アルキルアミノカルボニルまたはジアルキルアミノカルボニルなど）の一部としての各アルキル部分は、直鎖状または分枝鎖状であり得る。典型的に、アルキルは、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチルまたは*n*-ヘキシルである。アルキル基は、一般に、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基（より狭い意味で既に定義されている場合を除く）であるが、好ましくは、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $C_1 \sim C_3$ アルキル基であり、より好ましくは、 $C_1 \sim C_2$ アルキル基（メチルなど）である。

20

## 【0010】

アルケニルおよびアルキニル部分は、直鎖状または分枝鎖状の形態であり得、アルケニル部分は、必要に応じて（*E*）-または（*Z*）-配置のいずれかのものであり得る。アルケニルまたはアルキニル部分は、典型的に、 $C_2 \sim C_4$ アルケニルまたは $C_2 \sim C_4$ アルキニル、より詳細には、ビニル、アリル、エチニル、プロパルギルまたはプロパ-1-イニルである。アルケニルおよびアルキニル部分は、1つ以上の二重結合および/または三重結合を任意の組合せで含有し得るが、好ましくは、1つのみの二重結合（アルケニルの場合）または1つのみの三重結合（アルキニルの場合）を含有する。

30

## 【0011】

好ましくは、シクロアルキルという用語は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルを指す。

## 【0012】

ハロゲン（またはハロ）は、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素を包含する。これは、相応して、ハロアルキルまたはハロフェニルなどの他の定義に関連してハロゲンに適用される。

## 【0013】

1～6つの炭素原子の鎖長を有するハロアルキル基は、例えば、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、2,2,2-トリフルオロエチル、2-フルオロエチル、2-クロロエチル、ペンタフルオロエチル、1,1-ジフルオロ-2,2,2-トリクロロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロエチルおよび2,2,2-トリクロロエチル、ヘプタフルオロ-*n*-プロピルおよびペルフルオロ-*n*-ヘキシルである。

40

## 【0014】

アルコキシ基は、好ましくは、1～6つの炭素原子の鎖長を有する。アルコキシは、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシまたは*tert*-ブトキシまたはペンチルオキシまたはヘキシルオキシ異性体、好ましくは、メトキシおよびエトキシである。2つのアルコキシ置換基が同じ

50

炭素原子上に存在してもよいことも理解されるべきである。

【0015】

ハロアルコキシは、例えば、フルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、2, 2, 2 - トリフルオロエトキシ、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエトキシ、2 - フルオロエトキシ、2 - クロロエトキシ、2, 2 - ジフルオロエトキシまたは2, 2, 2 - トリクロロエトキシ、好ましくは、ジフルオロメトキシ、2 - クロロエトキシまたはトリフルオロメトキシである。

【0016】

C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルキル - S - (アルキルチオ)は、例えば、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、n - ブチルチオ、イソブチルチオ、sec - ブチルチオまたはtert - ブチルチオ、好ましくは、メチルチオまたはエチルチオである。

10

【0017】

C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルキル - S(O) - (アルキルスルフィニル)は、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、プロピルスルフィニル、イソプロピルスルフィニル、n - ブチルスルフィニル、イソブチルスルフィニル、sec - ブチルスルフィニルまたはtert - ブチルスルフィニル、好ましくは、メチルスルフィニルまたはエチルスルフィニルである。

【0018】

C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルキル - S(O)<sub>2</sub> - (アルキルスルホニル)は、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、イソプロピルスルホニル、n - ブチルスルホニル、イソブチルスルホニル、sec - ブチルスルホニルまたはtert - ブチルスルホニル、好ましくは、メチルスルホニルまたはエチルスルホニルである。

20

【0019】

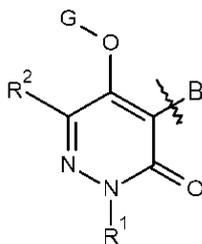
本明細書において使用される際の「ヘテロアリール」という用語は、少なくとも1つの環ヘテロ原子を含有する芳香環系を意味し、単一の環からなる。好ましくは、単一の環は、窒素、酸素および硫黄から独立して選択される1、2または3つの環ヘテロ原子を含有する。典型的に、本発明に関連して使用される際の「ヘテロアリール」としては、フリル、チエニル、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、トリアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、オキサジアゾリル、ピリジル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニルおよびトリアジニル環が挙げられ、これらは、本明細書に

30

【0020】

基(B)

【化4】



(B)

40

は、本明細書においてピリダジンジオン/ピリダジノン部分と呼ばれ、式中、Bが、分子の残りの部分への(すなわち、任意に置換されるヘテロアリール - アルキル - オキシ - ヘテロアリール/フェニル部分への)結合点を示す。

【0021】

本発明は、式(I)の化合物がアミン(例えば、アンモニア、ジメチルアミンおよびトリエチルアミン)、アルカリ金属およびアルカリ土類金属塩基または第四級アンモニウム塩基とともに形成し得る農学的に許容できる塩も含む。塩形成剤として使用されるアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物、アルコキシドおよび炭酸水素塩およ

50

び炭酸塩の中でも、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムおよびカルシウムの水酸化物、アルコキシド、酸化物および炭酸塩、特にナトリウム、マグネシウムおよびカルシウムの水酸化物、アルコキシド、酸化物および炭酸塩が強調される。対応するトリメチルスルホニウム塩も使用され得る。本発明に係る式 ( I ) の化合物は、塩形成中に形成され得る水和物も含む。

【 0 0 2 2 】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、G、D、X、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^{21}$ 、 $X^{22}$ 、 $X^{23}$ 、 $X^{24}$ 、Y、Zおよびmの好ましい値は、以下に記載されるとおりであり、本発明に係る式 ( I ) の化合物は、前記値の任意の組合せを含み得る。任意の特定の組の実施形態についての値が、任意の他の組の実施形態についての値と組み合わせられ得る (このような組合せが互いに矛盾しない場合) ことを当業者は理解するであろう。

10

【 0 0 2 3 】

好ましくは、 $R^1$ が、メチル、エチル、プロピル (特にn - またはc - プロピル) または $C_1$ ハロアルキルからなる群から選択される。より好ましくは、 $R^1$ が、メチル、エチル、シクロプロピルまたは $C_1$ フルオロアルキルである。

【 0 0 2 4 】

好ましくは、 $R^2$ が、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ -  $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニルおよび $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニルからなる群から選択される。より好ましくは、 $R^2$ が、水素、メチル、エチル、シクロプロピル、ハロメチルおよびメトキシメチル、さらにより好ましくは、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、シクロプロピルまたはメチル、さらにより好ましくは、シクロプロピルまたはメチル、最も好ましくは、メチルからなる群から選択される。

20

【 0 0 2 5 】

本明細書に記載されるように、Gが、水素または $-C(O)-R^3$ であり得、 $R^3$ が、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル - S - 、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $-NR^4R^5$ および1つ以上の $R^6$ で任意に置換されるフェニルからなる群から選択される。本明細書に定義されるように、 $R^4$ および $R^5$ が、独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ - からなる群から選択されるか、またはそれらは一緒にモルホリニル環を形成することができる。好ましくは、 $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ独立して、メチル、エチル、プロピル、メトキシ、エトキシおよびプロポキシからなる群から選択される。 $R^6$ が、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシおよび $C_1 \sim C_3$ ハロアルコキシからなる群から選択される。

30

【 0 0 2 6 】

好ましくは、 $R^3$ が、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_3$ アルケニル、 $C_2 \sim C_3$ アルキニル、 $-C_1 \sim C_3$ アルコキシまたは $-NR^4R^5$ であり、ここで、 $R^4$ および $R^5$ が一緒にモルホリニル環を形成する。より好ましくは、 $R^3$ が、イソプロピル、t - ブチル、メチル、エチル、プロパルギル、メトキシ、エトキシまたはtert - ブトキシである。

【 0 0 2 7 】

1つの組の実施形態において、Gが、水素または $-C(O)-R^3$ であり、ここで、 $R^3$ が、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_2 \sim C_3$ アルケニル、 $C_2 \sim C_3$ アルキニルまたは $-C_1 \sim C_3$ アルコキシである。さらなる組の実施形態において、Gが、水素または $-C(O)-R^3$ 、であり、ここで、 $R^3$ が、イソプロピル、t - ブチル、メチル、エチル、プロパルギルまたはメトキシである。しかしながら、Gが水素であるのが特に好ましい。

40

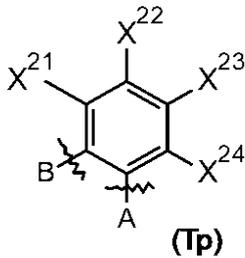
【 0 0 2 8 】

上述されるように、Tが、窒素、酸素および硫黄から独立して選択される1、2または3つのヘテロ原子を含有する5員または6員単環式ヘテロアリアル環系であり、前記5員環系が、X、Yおよび $R^7$ から選択される1つ以上の基で置換され、および前記6員環系が、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ および $R^7$ から選択される1つ以上の基で置換され、オキシ - ア

50

ルキル - D 部分およびピリダジンジオン / ピリダジノン部分が、互いに対してオルトに位置するように環 T を介して結合されるか、または T が、式 (Tp)

【化 5】



10

の置換フェニル環であり、式中、 $X^{21}$ 、 $X^{22}$ 、 $X^{23}$ 、 $X^{24}$ 、A および B が、本明細書に定義されるとおりである。

【0029】

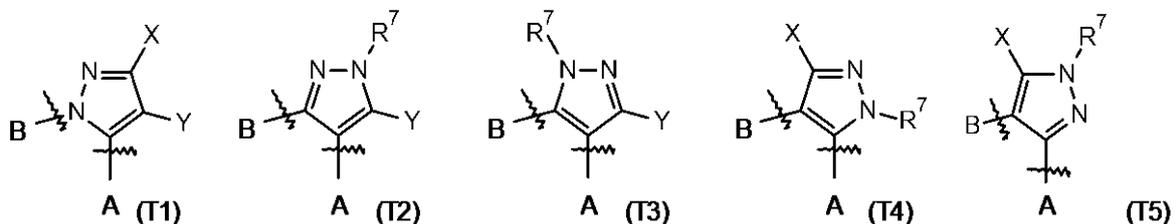
T が 5 員単環式ヘテロアリアル環系である場合、それは、好ましくは、X、Y および  $R^7$  から独立して選択される 1 つ以上の基で置換されるフリル、チエニル、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、トリアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリルまたはオキサジアゾリル環である。T が 6 員単環式ヘテロアリアル環である場合、それは、好ましくは、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$  および  $R^7$  から独立して選択される 1 つ以上の基で置換されるピリジル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニルまたはトリアジニル環である。いずれの場合も、オキシ - アルキル - D 部分および基 B が、互いに対してオルトに位置するように環 T を介して結合されることが重要である。置換基 (存在する場合) に関して、 $R^7$  が、環内の遊離窒素 (「遊離窒素」とは、環 T を基 B またはオキシ - アルキル - D 部分のいずれかに結合するのに関与していない、環 T 内の窒素を意味する) 上にある置換基を指す。 $X^1$  置換基 (存在する場合) は、結合点 B に対してオルトである環原子上にあり、 $X^2$  置換基 (存在する場合) は、結合点 B に対してメタであり、かつ結合点 A に対してパラである環原子上にあり、 $X^3$  置換基 (存在する場合) は、結合点 B に対してパラである環原子上にあり、 $X^4$  置換基 (存在する場合) は、結合点 B に対してメタであり、かつ結合点 A に対してオルトである環原子上にある。

20

【0030】

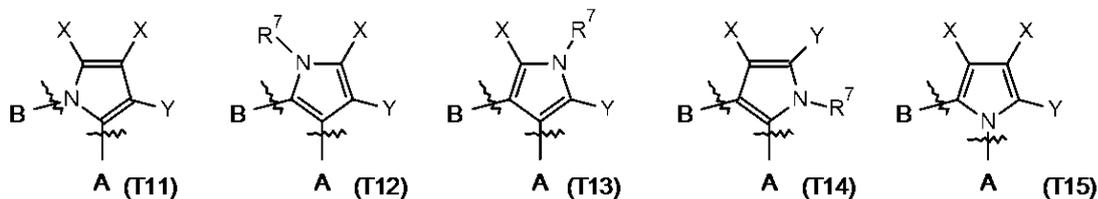
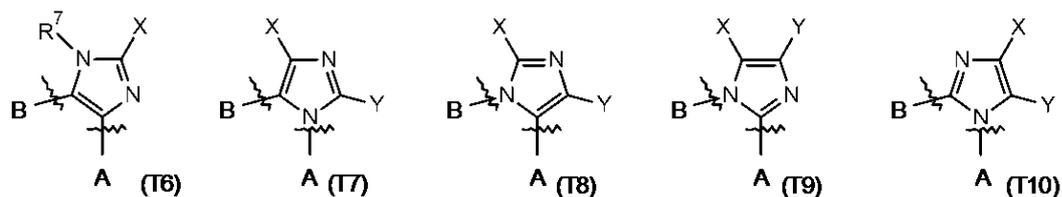
例えば、T が、(Tp) または以下に示される (T1) ~ (T62) :

【化 6】

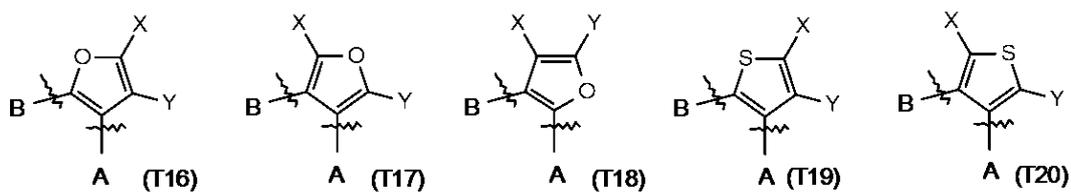


30

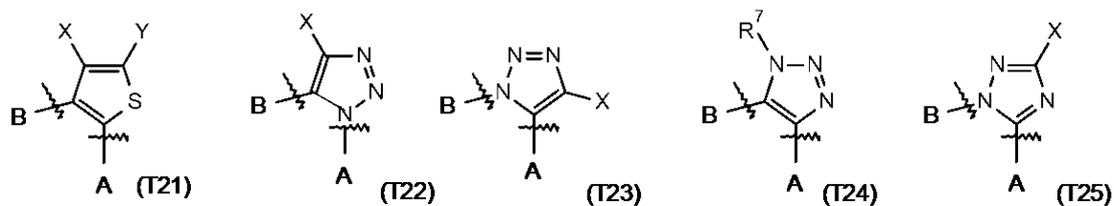
【化7】



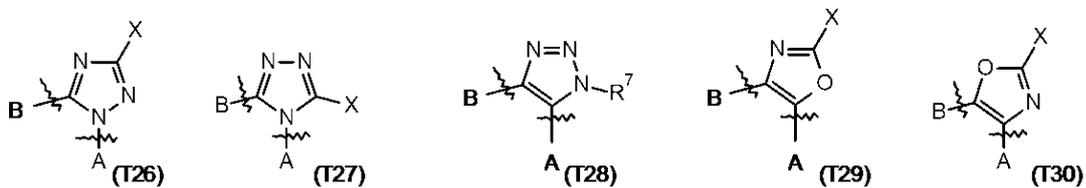
10



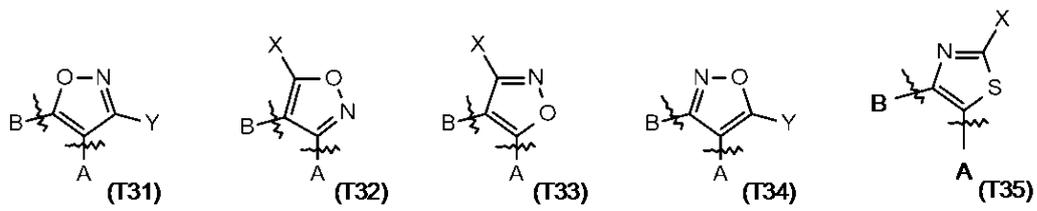
20



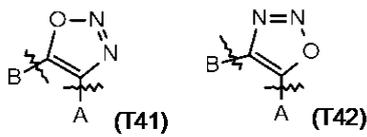
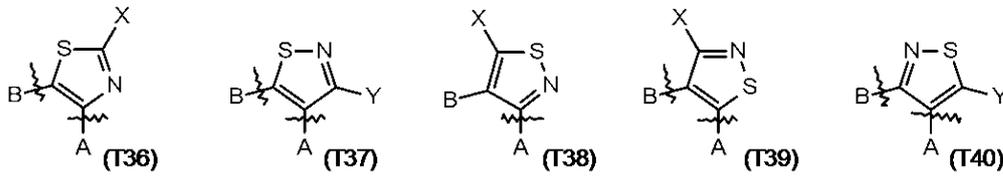
30



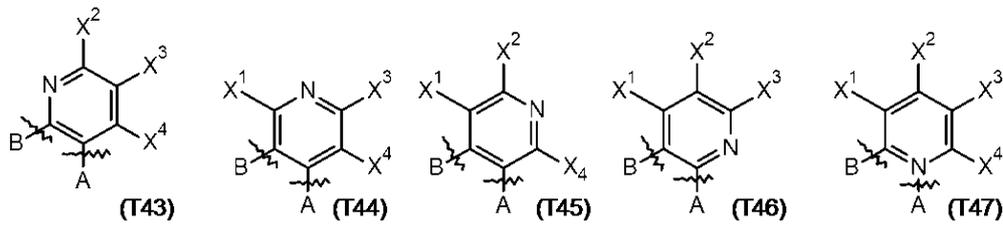
【化 8】



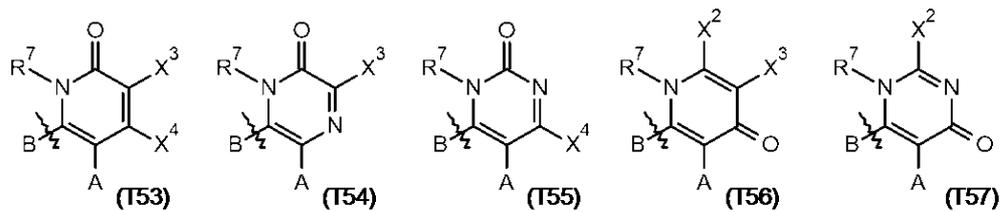
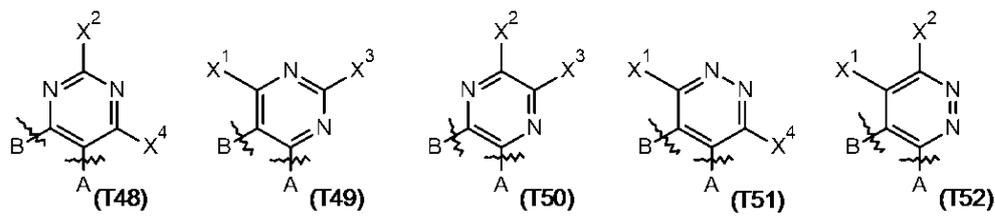
10



20

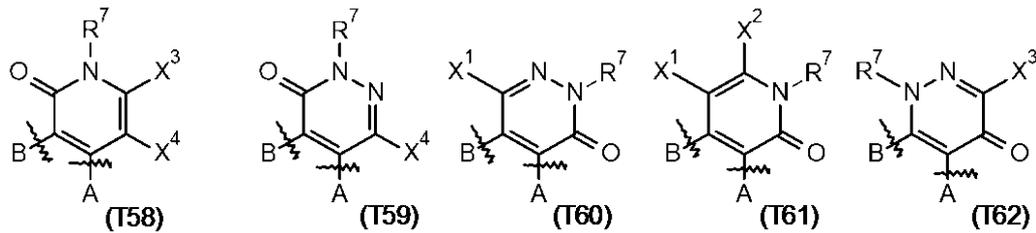


30



40

## 【化9】



(式中、X、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>、Y、R<sup>7</sup>が、本明細書に定義されるとおりである)のいずれか1つから選択されてもよく、ここで、Aが、オキシ-アルキル-D部分への結合点を示し、およびBが、基(B)への結合点を示す。

10

## 【0031】

上記の構造から、当業者は、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>またはX<sup>4</sup>がオキシである場合、環Tが部分的に不飽和であり得ることを理解するであろう。

## 【0032】

Tが(Tp)である実施形態において、X<sup>22</sup>が、好ましくは、水素であり、X<sup>21</sup>が、好ましくは、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキルまたはハロゲン、より好ましくは、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>ハロアルキルまたはハロゲン、さらにより好ましくは、クロロ、フルオロ、プロモ、メチルまたはトリフルオロメチル、最も好ましくは、クロロ、フルオロまたはトリフルオロメチルである。X<sup>23</sup>およびX<sup>24</sup>が、好ましくは、独立して、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキルまたはハロゲンである。より好ましくは、X<sup>23</sup>およびX<sup>24</sup>が、独立して、クロロ、フルオロ、プロモ、メチルまたはトリフルオロメチルである。さらにより好ましくは、X<sup>24</sup>が、ハロゲン、特にクロロである。

20

## 【0033】

Tが5員単環式ヘテロアリール環であり、Tが2つ以上のX基を有する実施形態において、X基が、それぞれ独立して、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルコキシまたはハロゲンから選択される。Tが、基Bに対してオルトに位置するX置換基を有する場合、そのX置換基は、好ましくは、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルコキシまたはハロゲンである。

30

## 【0034】

より好ましくは、Tが、基Bに対してオルトであるX置換基を含有する場合[例えば(T4)、(T5)、(T7)、(T8)、(T9)、(T11)、(T13)、(T14)、(T15)、(T17)、(T18)、(T20)、(T21)、(T22)、(T32)、(T33)、(T37)および(T38)において]、それは、独立して、ハロゲン、より好ましくは、フルオロ、クロロまたはプロモ、さらにより好ましくは、フルオロまたはクロロである。

## 【0035】

Tが、基Bまたは任意に置換されるオキシ-アルキル-D部分のいずれかに対してメタに位置するX置換基を含有する場合[例えば(T1)、(T6)、(T10)、(T11)、(T12)、(T15)、(T16)、(T19)、(T25)、(T26)、(T29)、(T30)、(T35)および(T36)において]、各Xが、好ましくは、独立して、水素またはハロゲン、より好ましくは、水素、フルオロ、クロロまたはプロモ、さらにより好ましくは、水素、フルオロまたはクロロである。

40

## 【0036】

Tが、Y置換基を含有する場合[例えば(T1)、(T2)、(T3)、(T7)、(T8)、(T9)、(T10)、(T11)、(T12)、(T13)、(T14)、(T15)、(T16)、(T17)、(T18)、(T19)、(T20)、(T21)、(T37)および(T40)において]、それは、好ましくは、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキルまたはハロゲンである。より好ましくは、Yが、水素、クロロ

50

、フルオロまたはブロモである。

【0037】

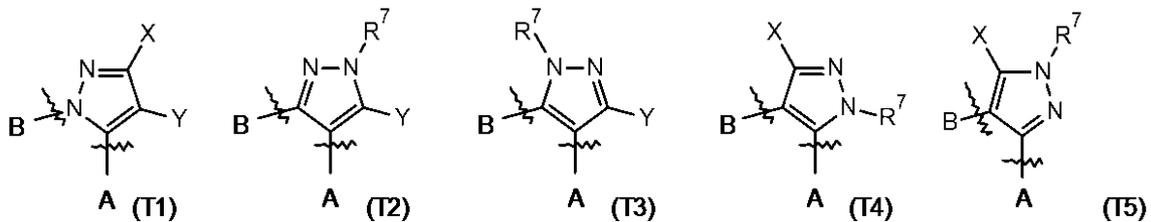
Tが、環Tの遊離窒素(「遊離窒素」とは、環Tを基Bまたはオキシ-アルキル-D部分のいずれかに結合するのに関与していない、環T内の窒素を意味する)上にある置換基であるR<sup>7</sup>置換基を含有する場合[例えば(T2)、(T3)、(T4)、(T5)、(T6)、(T12)、(T13)、(T14)、(T24)および(T28)において]、それは、好ましくは、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキルまたはC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキルである。このようなR<sup>7</sup>置換基が基Bに対してオルトに位置する場合、それは、好ましくは、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキルまたはC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキル、より好ましくは、メチルまたはハロメチルである。

10

【0038】

1つの組の実施形態において、Tが、(Tp)であるか、または

【化10】



20

からなる群から選択される任意に置換されるピラゾリル環であり、式中、

XおよびYが、それぞれ独立して、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルコキシまたはハロゲンであり、

R<sup>7</sup>が、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキルまたはC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルコキシであり、

Aが、オキシ-アルキル-D部分への結合点を示し、およびBが、ピリダジンジオン/ピリダジノン部分への結合点を示す。

【0039】

Tが、(T1)、(T2)、(T3)、(T4)および(T5)からなる群から選択される任意に置換されるピラゾリル環であり、ここで、TがX置換基を含有する実施形態において、すなわち(T1)、(T4)および(T5)において、Xが、好ましくは、水素またはハロゲン、より好ましくは、水素、フルオロ、クロロまたはブロモ、さらにより好ましくは、水素、フルオロまたはクロロである。より好ましくは、Xが基Bに対してオルトに位置するこれらの実施形態において(すなわちT4およびT5において)、Xが、好ましくは、ハロゲン、より好ましくは、フルオロ、クロロまたはブロモ、さらにより好ましくは、フルオロまたはクロロである。

30

【0040】

同様に、TがY置換基を含有するこのような実施形態において、すなわち(T1)、(T2)および(T3)において、Yが、好ましくは、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキルまたはハロゲンである。より好ましくは、Yが、水素、クロロ、フルオロまたはブロモである。同様に、Tが、ピラゾリル環の遊離窒素上にある置換基であるR<sup>7</sup>置換基を含有するこのような実施形態において、すなわち(T2)、(T3)、(T4)および(T5)において、R<sup>7</sup>が、好ましくは、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキルまたはC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキル、より好ましくは、メチルまたはハロメチルである。

40

【0041】

1つの組の実施形態において、Tが(T3)または(T4)であるのが好ましい。これらの実施形態のいくつかの例において、R<sup>7</sup>が、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、好ましくは、メチルまたはエチル、より好ましくは、メチルであり、Yが、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、好ましくは、メチルまたはエチルであり、およびXが、ハロゲン、好ましくは、ブロモ、クロロまたはフルオロ、より好ましくは、クロロである。

50

## 【0042】

さらなる組の実施形態において、Tが、窒素、酸素および硫黄から独立して選択される1、2または3つのヘテロ原子を含有する6員単環式ヘテロアリール環系であり、前記6員環系が、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ および $R^7$ から選択される1つ以上の基で置換される。このような実施形態において、Tが、好ましくは、任意に置換されるピリジル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニルまたはトリアジニル環であり、より好ましくは、(T43)、(T44)、(T45)、(T46)、(T47)、(T48)、(T49)、(T50)、(T51)、(T52)、(T53)、(T54)、(T55)、(T56)、(T57)、(T58)、(T59)、(T60)、(T61)および(T62)からなる群から選択される。

10

## 【0043】

このような実施形態において、 $X^1$ が、好ましくは、オキソ、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキルまたはハロゲン、より好ましくは、 $C_1 \sim C_3$ アルキルまたはハロゲン、さらにより好ましくは、クロロ、フルオロ、プロモ、メチルまたはトリフルオロメチルである。同様に、 $X^2$ および $X^4$ が、それぞれ独立して、好ましくは、水素、オキソ、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキルまたはハロゲン、より好ましくは、水素またはオキソである。このような実施形態において、 $X^3$ が、好ましくは、水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキルまたは $C_1 \sim C_3$ ハロアルキルである。このような実施形態において、 $R^7$ が、好ましくは、水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキルまたは $C_1 \sim C_3$ ハロアルキルである。 $R^7$ が基Bに対してオルトである場合、それは、より好ましくは、 $C_1 \sim C_3$ アルキルまたは $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル

20

## 【0044】

本明細書に記載されるように、Dが、酸素、窒素および硫黄から独立して選択される1、2または3つのヘテロ原子を含有する置換または非置換の5員または6員単環式ヘテロアリール環であり、Dは、置換される場合、少なくとも1つの環炭素原子上において $R^8$ で、および/または環窒素原子上において $R^9$ で置換される。

## 【0045】

好ましくは、Dが、置換(本明細書に記載されるように)または非置換フリル、チエニル、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、1,2,3-トリアゾリル、1,2,4-トリアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、1,2,4-オキサジアゾリル、1,3,4-オキサジアゾリル、1,2,5-オキサジアゾリル、1,2,3-チアジアゾリル、1,2,4-チアジアゾリル、1,3,4-チアジアゾリル、1,2,5-チアジアゾリル、ピリジル、ピリドニル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニル、1,2,3-トリアジニル、1,2,4-トリアジニルまたは1,3,5-トリアジニル環である。例えば、D

30

## 【0046】

より好ましくは、Dが、置換または非置換であり、置換または非置換ピラゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、ピリジル、ピリドニル、ピリミジニル、ピリダジニルまたはピラジニル環である。

## 【0047】

さらにより好ましくは、Dが、置換または非置換のオキサゾリル、チアゾリルまたはピリジル環である。

40

## 【0048】

好ましくは、各 $R^8$ が、独立して、オキソ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルチオである。

## 【0049】

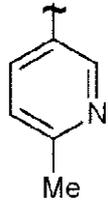
好ましくは、各 $R^9$ が、独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルチオである。

## 【0050】

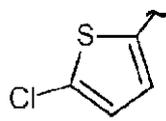
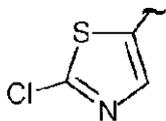
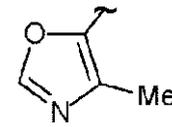
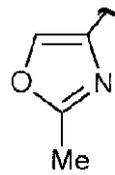
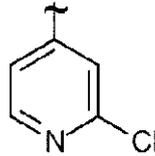
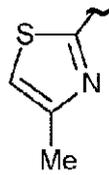
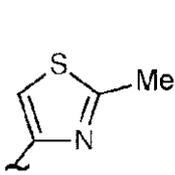
50

1つの好ましい組の実施形態において、Dが、2-ピリジル-、3-ピリジル-、4-ピリジル-、2-チアゾリル-、4-チアゾリル-、5-チアゾリル-、ピラジニル-、2-ピリミジニル-、4-ピリミジニル-、5-ピリミジニル-、3-ピリダジニル-、4-ピリダジニル-

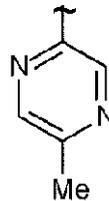
【化11】



10



および



20

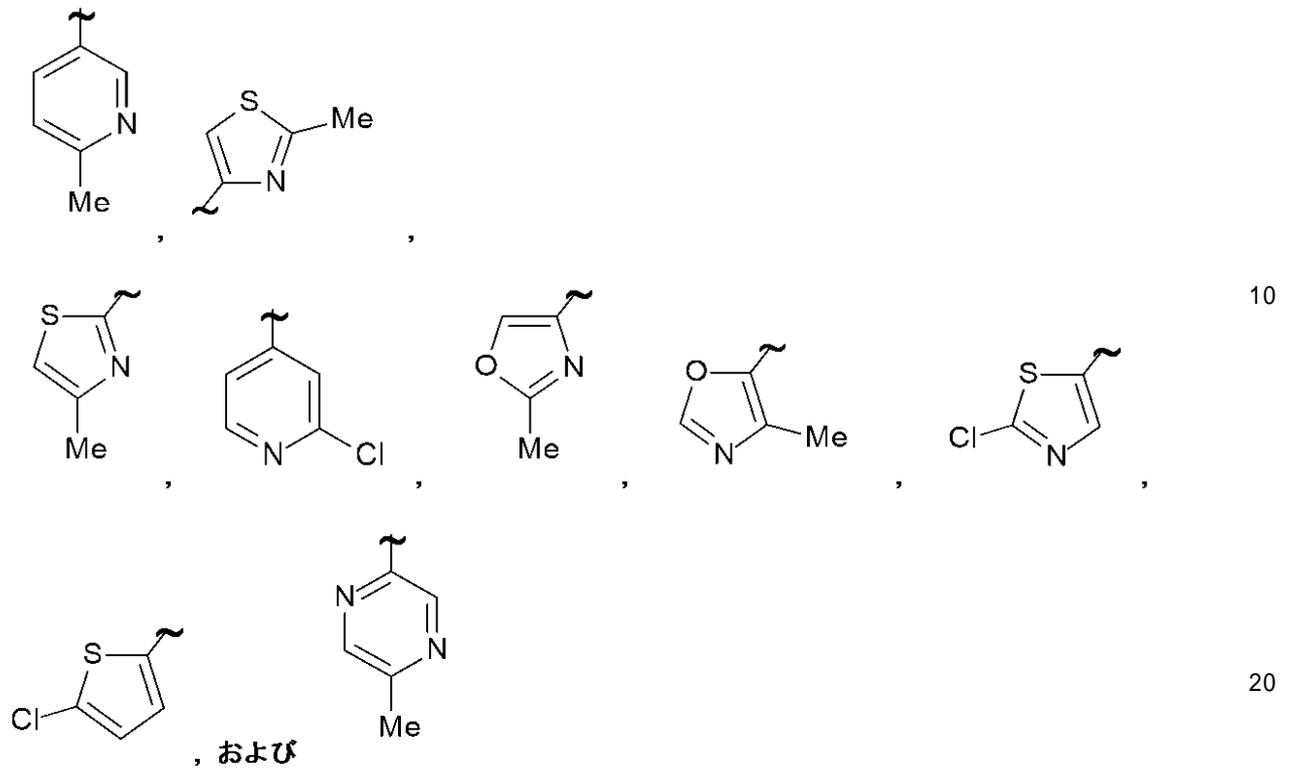
からなる群から選択され、式中、「~」が、分子の残りの部分への結合点を示す。

【0051】

さらなる好ましい組の実施形態において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が、それぞれ独立して、メチルまたはシクロプロピルであり、Gが水素であり、Tが(Tp)であり、X<sup>21</sup>が、クロロまたはフルオロであり、X<sup>22</sup>およびX<sup>23</sup>が両方とも水素であり、X<sup>4</sup>がクロロであり、およびDが、2-ピリジル-、3-ピリジル-、4-ピリジル-、2-チアゾリル-、4-チアゾリル-、5-チアゾリル-、ピラジニル-、2-ピリミジニル-、4-ピリミジニル-、5-ピリミジニル-、3-ピリダジニル-、4-ピリダジニル-

30

## 【化 1 2】



からなる群から選択され、式中、「~」が、分子の残りの部分への結合点を示す。

## 【0052】

これらの好ましい実施形態の1つのサブセットにおいて、 $R^1$ および $R^2$ が両方ともメチルであり、第2のサブセットにおいて、 $R^1$ がメチルであり、 $R^2$ がシクロプロピルであり、および第3のサブセットにおいて、 $R^1$ がシクロプロピルであり、 $R^2$ がメチルである。

## 【0053】

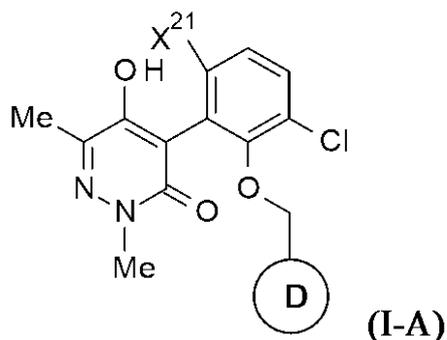
別の組の好ましい実施形態において、Dが、置換もしくは非置換チアゾール、置換もしくは非置換ピリジンまたは置換もしくは非置換ピラジンであり、Dは、置換される場合、少なくとも1つの炭素原子上において $R^8$ で置換され、各 $R^8$ が、ハロゲンおよび $C_1 \sim C_3$ アルキル（より好ましくはクロロおよびメチル）から選択される。

## 【0054】

以下の表1、2、3、4および5が、本発明の式(I)の化合物の185種の具体例を提供する。

## 【0055】

表1 本発明の除草用化合物（ここで、式(I)の化合物が、(I-A)として以下に示される式で表され、式中、Dおよび $X^{21}$ が表中に記載されるとおりである。）



10

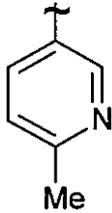
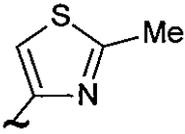
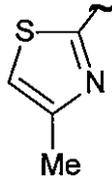
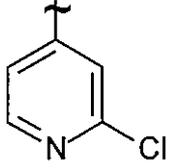
20

30

40

50

【表 1 - 1】

化合物番号	D	X <sup>21</sup>
1.01	2-ピリジル-	Cl
1.02	3-ピリジル-	Cl
1.03	4-ピリジル-	Cl
1.04	2-チアゾリル-	Cl
1.05	4-チアゾリル-	Cl
1.06	5-チアゾリル-	Cl
1.07	ピラジニル-	Cl
1.08	2-ピリミジニル-	Cl
1.09	4-ピリミジニル-	Cl
1.10	5-ピリミジニル-	Cl
1.11		Cl
1.12		Cl
1.13		Cl
1.14		Cl
1.15	3-ピリダジニル-	Cl
1.16	4-ピリダジニル-	Cl

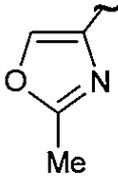
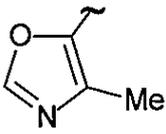
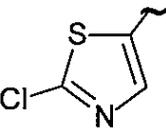
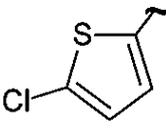
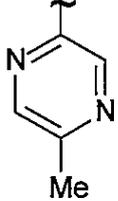
10

20

30

40

【表 1 - 2】

化合物番号	D	X <sup>21</sup>
1.17		Cl
1.18		Cl
1.19		Cl
1.20		Cl
1.21		Cl
1.22	2-ピリジル-	F
1.23	3-ピリジル-	F
1.24	4-ピリジル-	F
1.25	2-チアゾリル-	F
1.26	4-チアゾリル-	F
1.27	5-チアゾリル-	F
1.28	ピラジニル-	F
1.29	2-ピリミジニル-	F
1.30	4-ピリミジニル-	F
1.31	5-ピリミジニル-	F

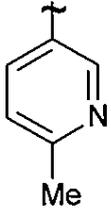
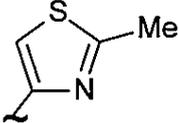
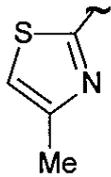
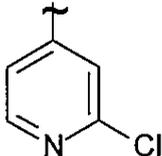
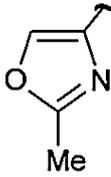
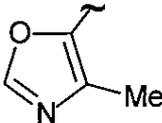
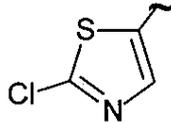
10

20

30

40

【表 1 - 3】

化合物番号	D	X <sup>21</sup>
1.32		F
1.33		F
1.34		F
1.35		F
1.36	3-ピリダジニル-	F
1.37	4-ピリダジニル-	F
1.38		F
1.39		F
1.40		F

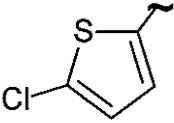
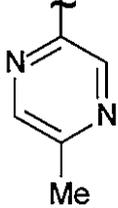
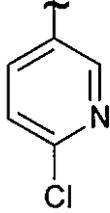
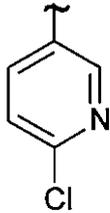
10

20

30

40

【表 1 - 4】

化合物番号	D	X <sup>21</sup>
1.41		F
1.42		F
1.43		Cl
1.44		F

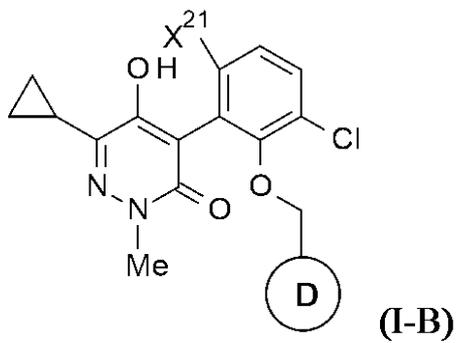
10

20

30

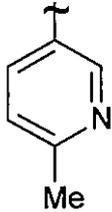
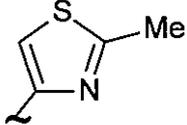
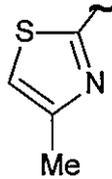
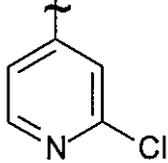
【 0 0 5 6 】

表 2 本発明の除草用化合物（ここで、式(1)の化合物が、(I-B)として以下に示される式で表され、式中、DおよびX<sup>21</sup>が表中に記載されるとおりである。）



40

【表 2 - 1】

化合物番号	D	X <sup>21</sup>
2.01	2-ピリジル-	Cl
2.02	3-ピリジル-	Cl
2.03	4-ピリジル-	Cl
2.04	2-チアゾリル-	Cl
2.05	4-チアゾリル-	Cl
2.06	5-チアゾリル-	Cl
2.07	ピラジニル-	Cl
2.08	2-ピリミジニル-	Cl
2.09	4-ピリミジニル-	Cl
2.10	5-ピリミジニル-	Cl
2.11		Cl
2.12		Cl
2.13		Cl
2.14		Cl
2.15	3-ピリダジニル-	Cl
2.16	4-ピリダジニル-	Cl

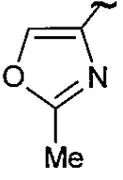
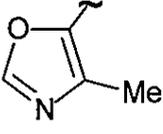
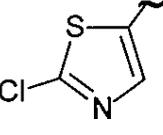
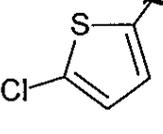
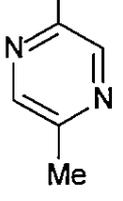
10

20

30

40

【表 2 - 2】

化合物番号	D	X <sup>21</sup>
2.17		Cl
2.18		Cl
2.19		Cl
2.20		Cl
2.21		Cl
2.22	2-ピリジル-	F
2.23	3-ピリジル-	F
2.24	4-ピリジル-	F
2.25	2-チアゾリル-	F
2.26	4-チアゾリル-	F
2.27	5-チアゾリル-	F
2.28	ピラジニル-	F
2.29	2-ピリミジニル-	F
2.30	4-ピリミジニル-	F
2.31	5-ピリミジニル-	F

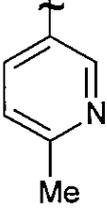
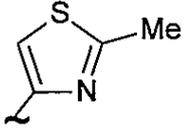
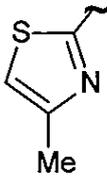
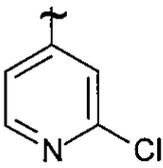
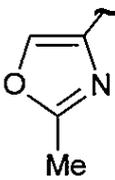
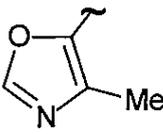
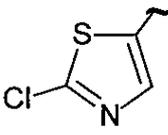
10

20

30

40

【表 2 - 3】

化合物番号	D	X <sup>21</sup>
2.32		F
2.33		F
2.34		F
2.35		F
2.36	3-ピリダジニル-	F
2.37	4-ピリダジニル-	F
2.38		F
2.39		F
2.40		F

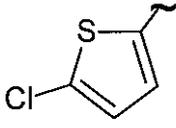
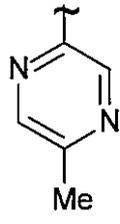
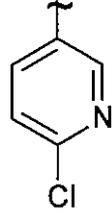
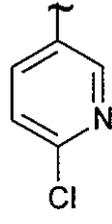
10

20

30

40

【表 2 - 4】

化合物番号	D	X <sup>21</sup>
2.41		F
2.42		F
2.43		Cl
2.44		F

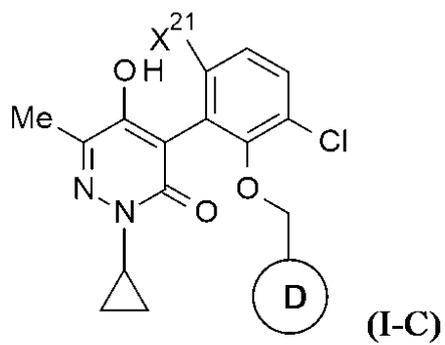
10

20

30

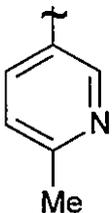
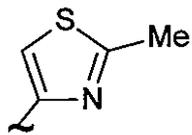
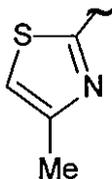
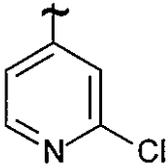
【0057】

表3 本発明の除草用化合物(ここで、式(I)の化合物が、(I-C)として以下に示される式で表され、式中、DおよびX<sup>21</sup>が表中に記載されるとおりである。)



40

【表 3 - 1】

化合物番号	D	X <sup>21</sup>
3.01	2-ピリジル-	Cl
3.02	3-ピリジル-	Cl
3.03	4-ピリジル-	Cl
3.04	2-チアゾリル-	Cl
3.05	4-チアゾリル-	Cl
3.06	5-チアゾリル-	Cl
3.07	ピラジニル-	Cl
3.08	2-ピリミジニル-	Cl
3.09	4-ピリミジニル-	Cl
3.10	5-ピリミジニル-	Cl
3.11		Cl
3.12		Cl
3.13		Cl
3.14		Cl
3.15	3-ピリダジニル-	Cl
3.16	4-ピリダジニル-	Cl

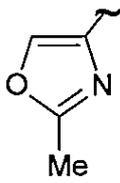
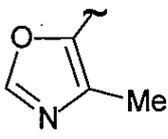
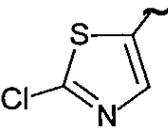
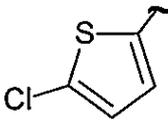
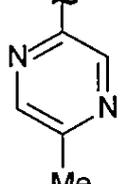
10

20

30

40

【表 3 - 2】

化合物番号	D	X <sup>21</sup>
3.17		Cl
3.18		Cl
3.19		Cl
3.20		Cl
3.21		Cl
3.22	2-ピリジル-	F
3.23	3-ピリジル-	F
3.24	4-ピリジル-	F
3.25	2-チアゾリル-	F
3.26	4-チアゾリル-	F
3.27	5-チアゾリル-	F
3.28	ピラジニル-	F
3.29	2-ピリミジニル-	F
3.30	4-ピリミジニル-	F
3.31	5-ピリミジニル-	F

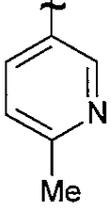
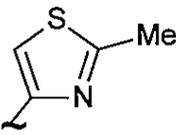
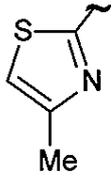
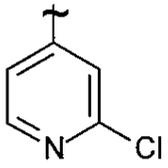
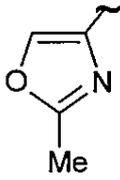
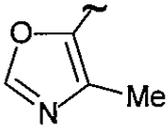
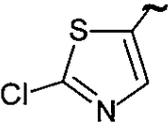
10

20

30

40

【表 3 - 3】

化合物番号	D	X <sup>21</sup>
3.32		F
3.33		F
3.34		F
3.35		F
3.36	3-ピリダジニル-	F
3.37	4-ピリダジニル-	F
3.38		F
3.39		F
3.40		F

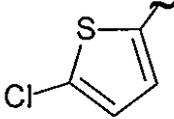
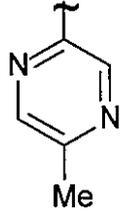
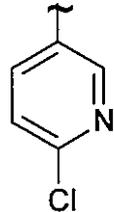
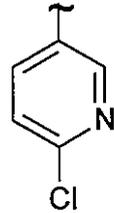
10

20

30

40

【表 3 - 4】

化合物番号	D	X <sup>21</sup>
3.41		F
3.42		F
3.43		Cl
3.44		F

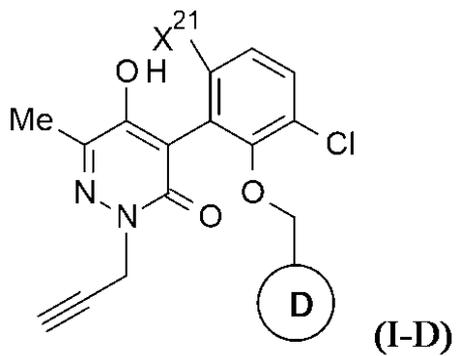
10

20

30

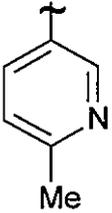
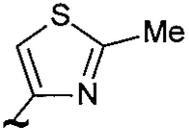
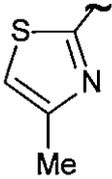
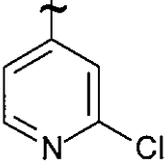
【 0 0 5 8 】

表 4 本発明の除草用化合物（ここで、式(1)の化合物が、(I-D)として以下に示される式で表され、式中、DおよびX<sup>21</sup>が表中に記載されるとおりである。）



40

【表 4 - 1】

化合物番号	D	X <sup>21</sup>
4.01	2-ピリジル-	Cl
4.02	3-ピリジル-	Cl
4.03	4-ピリジル-	Cl
4.04	2-チアゾリル-	Cl
4.05	4-チアゾリル-	Cl
4.06	5-チアゾリル-	Cl
4.07	ピラジニル-	Cl
4.08	2-ピリミジニル-	Cl
4.09	4-ピリミジニル-	Cl
4.10	5-ピリミジニル-	Cl
4.11		Cl
4.12		Cl
4.13		Cl
4.14		Cl
4.15	3-ピリダジニル-	Cl
4.16	4-ピリダジニル-	Cl

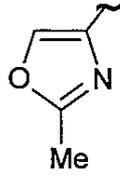
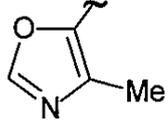
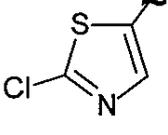
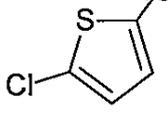
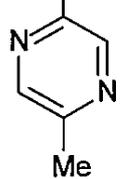
10

20

30

40

【表 4 - 2】

化合物番号	D	X <sup>21</sup>
4.17		Cl
4.18		Cl
4.19		Cl
4.20		Cl
4.21		Cl
4.22	2-ピリジル-	F
4.23	3-ピリジル-	F
4.24	4-ピリジル-	F
4.25	2-チアゾリル-	F
4.26	4-チアゾリル-	F
4.27	5-チアゾリル-	F
4.28	ピラジニル-	F
4.29	2-ピリミジニル-	F
4.30	4-ピリミジニル-	F
4.31	5-ピリミジニル-	F

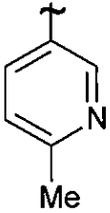
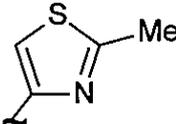
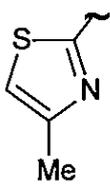
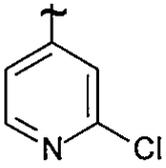
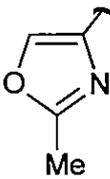
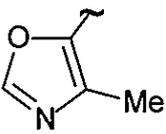
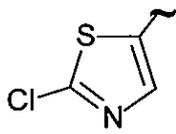
10

20

30

40

【表 4 - 3】

化合物番号	D	X <sup>21</sup>
4.32		F
4.33		F
4.34		F
4.35		F
4.36	3-ピリダジニル-	F
4.37	4-ピリダジニル-	F
4.38		F
4.39		F
4.40		F

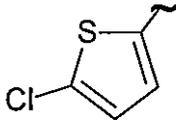
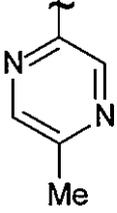
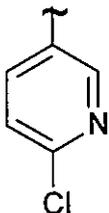
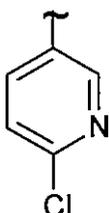
10

20

30

40

【表 4 - 4】

化合物番号	D	X <sup>21</sup>
4.41		F
4.42		F
4.43		Cl
4.44		F

10

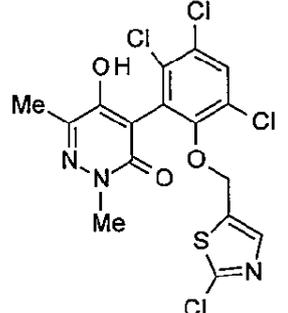
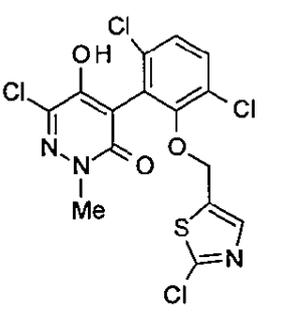
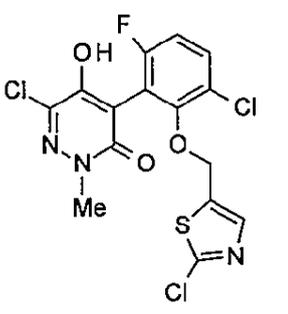
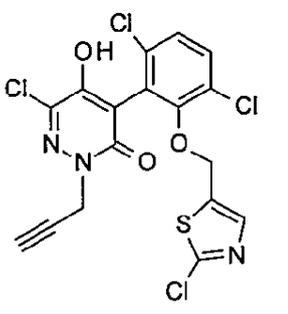
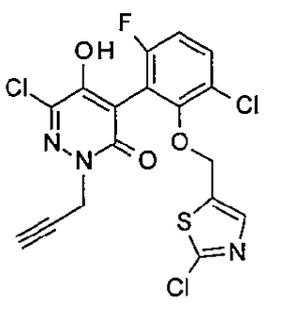
20

30

【 0 0 5 9 】

表 5 本発明の除草用化合物

【表 5 - 1】

化合物番号	構造式
5.01	
5.02	
5.03	
5.04	
5.05	

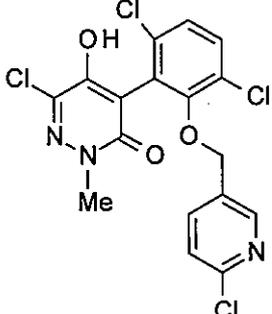
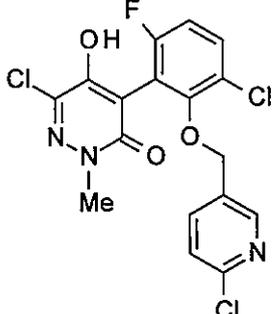
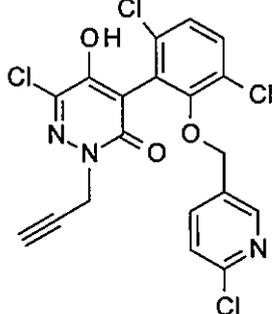
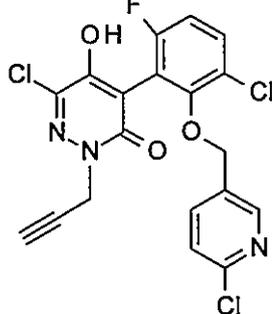
10

20

30

40

【表 5 - 2】

化合物番号	構造式
5.06	
5.07	
5.08	
5.09	

10

20

30

40

## 【 0 0 6 0 】

さらなる組の好ましい実施形態において、TがTpであり、X<sup>21</sup>がハロゲンであり、X<sup>22</sup>が、水素またはハロゲンであり、X<sup>23</sup>が水素であり、X<sup>24</sup>がハロゲンであり、R<sup>1</sup>が、メチルまたはプロパルギルであり、R<sup>2</sup>が、メチルまたはハロゲンであり、Gが水素であり、Dが、2 - ピリジル、3 - ピリジル、4 - ピリジル、2 - チアゾリル、5 - チアゾリル、2 - メチル - 4 - チアゾリル、2 - クロロ - 4 - チアゾリル、4 - メチル - 2 - チアゾリル、2 - クロロ - 4 - ピリジン、2 - クロロ - 5 - チオフェンまたは2 - メチル - 5 - ピラジンであり、より好ましくは、TがTpであり、X<sup>21</sup>が、クロロまたはフルオロで

50

あり、 $X^{22}$ が、水素またはフルオロであり、 $X^{23}$ が水素であり、 $X^{24}$ がクロロであり、 $R^1$ が、メチルまたはプロパルギルであり、 $R^2$ が、メチルまたはクロロであり、 $G$ が水素であり、 $D$ が、2 - ピリジル、3 - ピリジル、4 - ピリジル、2 - チアゾリル、5 - チアゾリル、2 - メチル - 4 - チアゾリル、2 - クロロ - 4 - チアゾリル、4 - メチル - 2 - チアゾリル、2 - クロロ - 4 - ピリジン、2 - クロロ - 5 - チオフェンまたは2 - メチル - 5 - ピラジンであり、最も好ましくは、 $T$ が $Tp$ であり、 $X^{21}$ が、クロロまたはフルオロであり、 $X^{22}$ が、水素またはフルオロであり、 $X^{23}$ が水素であり、 $X^{24}$ がクロロであり、 $R^1$ が、メチルまたはプロパルギルであり、 $R^2$ がメチルであり、 $G$ が水素であり、 $D$ が、3 - ピリジル、4 - ピリジル、2 - チアゾリル、5 - チアゾリル、2 - メチル - 4 - チアゾリル、2 - クロロ - 4 - チアゾリル、4 - メチル - 2 - チアゾリル、2 - クロロ - 4 -

10

## 【0061】

本発明の化合物は、以下のスキーム（式中、置換基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $X^{21}$ 、 $X^{22}$ 、 $X^{23}$ および $X^{24}$ および環状部分 $T$ および $D$ が、（特に明記しない限り）本明細書に記載される定義を有する）に従って調製され得る。

## 【0062】

本発明の特定の化合物（I - i i）は、反応スキーム1に示されるように式（2）の化合物から調製され得る。化合物（I - i i）は、式（I）（式中、 $G$ が水素である）の化合物である。

## 【0063】

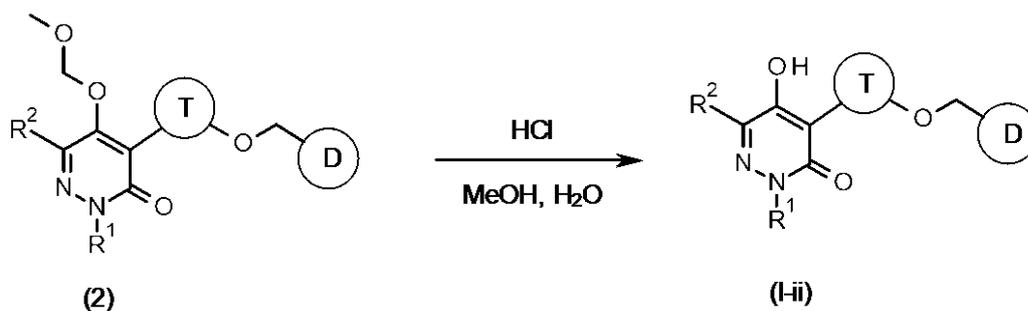
本発明の特定の化合物（I - i i i）は、反応スキーム18に示されるように式（21）の化合物から調製され得る。化合物（I - i i i）は、式（I）（式中、 $G$ が水素であり、 $T$ が、式（Tp）の置換フェニル環である）の化合物である。

20

## 【0064】

反応スキーム1

## 【化13】



30

式（I - i i）の化合物は、0 ~ 50 の温度で水とメタノールとの混合物中の塩酸による式（2）の化合物の処理によって調製され得る。

## 【0065】

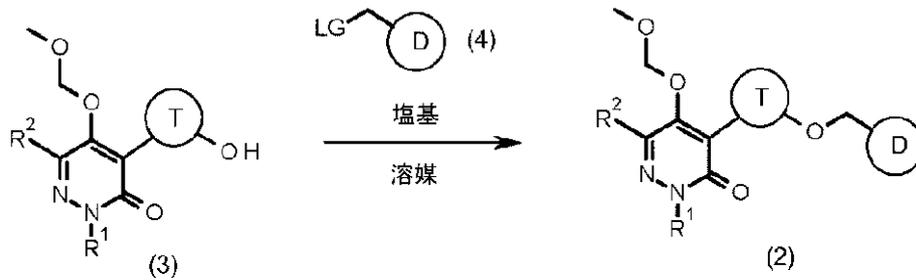
式（2）の化合物は、反応スキーム2に示されるように式（3）の化合物から調製され得る。

40

## 【0066】

反応スキーム2

【化14】



10

式(2)の化合物は、0～70の温度において、好適な塩基および溶媒の存在下での求電子剤(4)〔式中、LGが、ハロゲン化物(例えば、塩化物、臭化物またはヨウ化物)またはスルホネート(例えば、メシレートまたはトシレート)などの脱離基である〕による化合物(3)の処理によって調製され得る。好適な塩基の例は、炭酸カリウムおよび水素化ナトリウムである。好適な溶媒の例は、アセトンおよびN,N-ジメチルホルムアミドである。多くの求電子剤(4)またはそれらの塩が市販されている〔2-(プロモチル)ピリジン臭化水素酸塩および2-クロロ-5-クロロメチルチアゾールなど〕。

【0067】

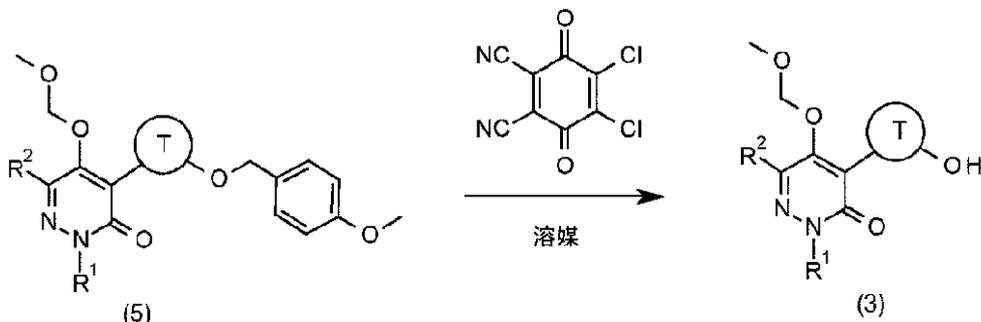
化合物(3)は、反応スキーム3に示されるように化合物(5)から調製され得る。

【0068】

反応スキーム3

20

【化15】



30

式(3)の化合物は、0～50の温度において、溶媒〔ジクロロメタンまたはアセトニトリル水溶液など〕中での2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノン(DDQ)による化合物(5)の処理によって調製され得る。

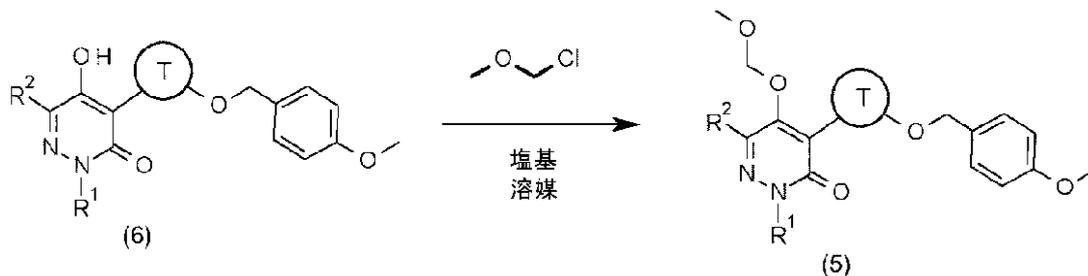
【0069】

化合物(5)は、反応スキーム4に示されるように化合物(6)から調製され得る。

【0070】

反応スキーム4

【化16】



40

式(5)の化合物は、0～40の温度において、好適な塩基および溶媒の存在下でのクロロメチルメチルエーテルによる化合物(6)の処理によって調製され得る。好適な塩基の例は、水素化ナトリウムおよびトリエチルアミンである。好適な溶媒の例は、ジクロ

50

ロメタンおよびN, N - ジメチルホルムアミドである。

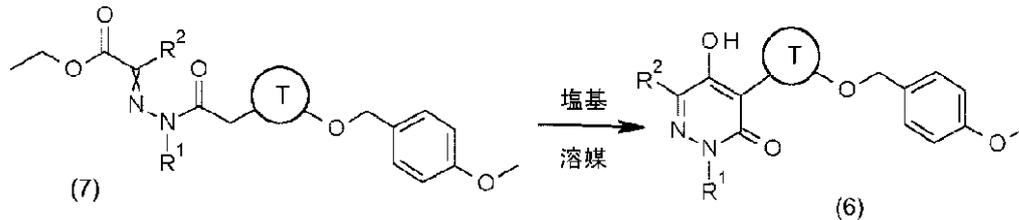
【0071】

化合物(6)は、反応スキーム5に示されるように化合物(7)から調製され得る。

【0072】

反応スキーム5

【化17】



式(6)の化合物は、100~150の温度において、好適な溶媒中での好適な塩基によるエステル化合物(7)の処理によって調製され得る。マイクロ波加熱または従来の加熱が使用され得る。好適な塩基の例は、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)および水素化ナトリウムである。好適な溶媒の例は、アセトニトリル、N, N - ジメチルホルムアミドおよびトルエンである。

【0073】

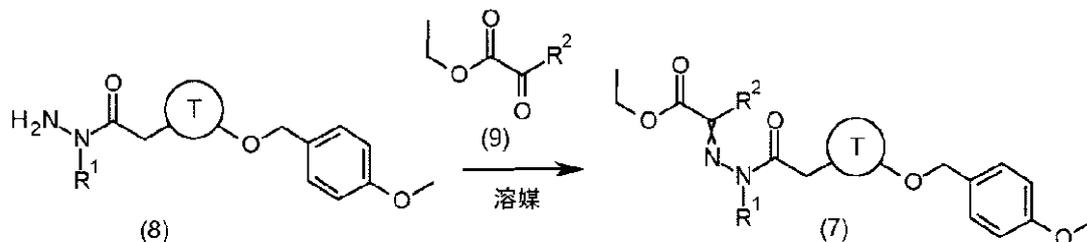
化合物(7)は、反応スキーム6に示されるように式(8)および(9)の化合物から、または反応スキーム16に示されるように式(10)および(20)のから調製され得る。

20

【0074】

反応スキーム6

【化18】



式(7)の化合物は、50~100の温度において、好適な溶媒の存在下での - ケトエステル(9)による化合物(8)の縮合によって調製され得る。好適な溶媒の例は、メタノールおよびエタノールである。反応スキーム6を参照すると、多くの - ケトエステル(9)が市販されている。例は、ピルビン酸エチルおよびエチル3-メチル-2-オキソブチレートである。

【0075】

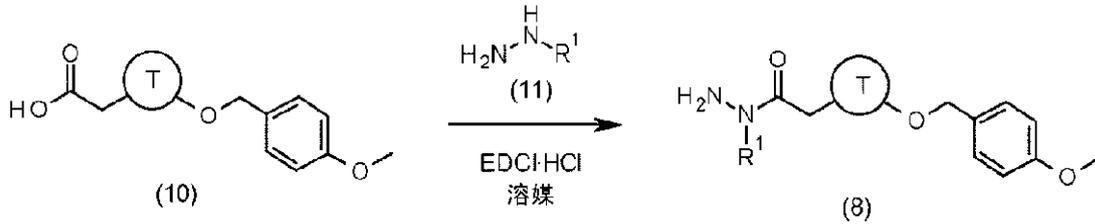
式(8)の化合物は、反応スキーム7に示されるように式(10)および(11)の化合物から調製され得る。

40

【0076】

反応スキーム7

【化19】



式(8)の化合物は、0～40の温度において、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N'-エチルカルボジイミド塩酸塩(EDCI·HCl)および溶媒の存在下での式(10)の化合物とアルキルヒドラジン(11)との反応によって調製され得る。好適な溶媒の例は、ジクロロメタンおよびN,N-ジメチルホルムアミドである。反応スキーム7を参照すると、多くのアルキルヒドラジン(11)が市販されている。例は、メチルヒドラジンおよびエチルヒドラジンである。

10

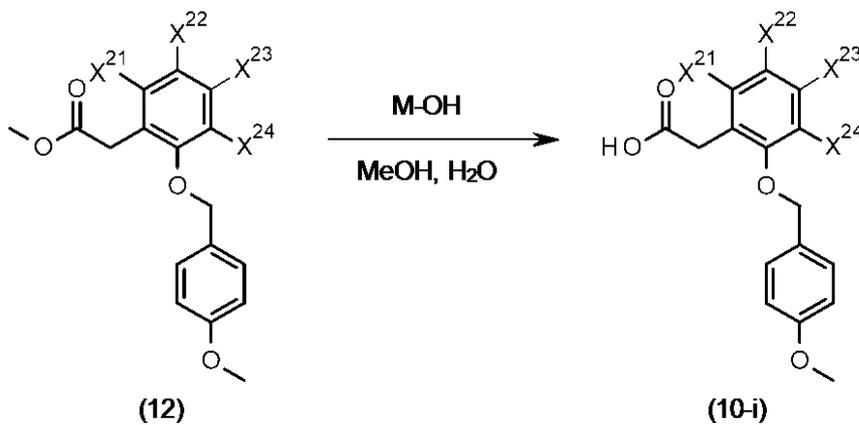
【0077】

式(10-i)の化合物は、式(10)(式中、Tが、式(Tp)の置換フェニル環である)の化合物である。化合物(10-i)は、反応スキーム8に示されるように化合物(12)から調製され得る。

【0078】

反応スキーム8

【化20】



20

30

式(10-i)の化合物は、20～100の温度において、メタノールと水との混合物中でのアルカリ金属水酸化物による式(12)の化合物の加水分解によって調製され得る。好適なアルカリ金属水酸化物の例は、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムである。

【0079】

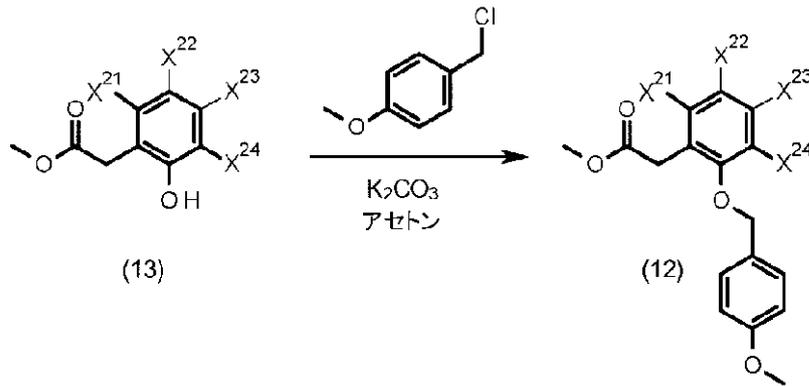
式(12)の化合物は、反応スキーム9に示されるように化合物(13)から調製され得る。

40

【0080】

反応スキーム9

## 【化 2 1】



10

式(12)の化合物は、20～70の温度において、アセトン中の炭酸カリウムの存在下での4-メトキシベンジルクロリドによる式(13)の化合物のアルキル化によって調製され得る。

## 【0081】

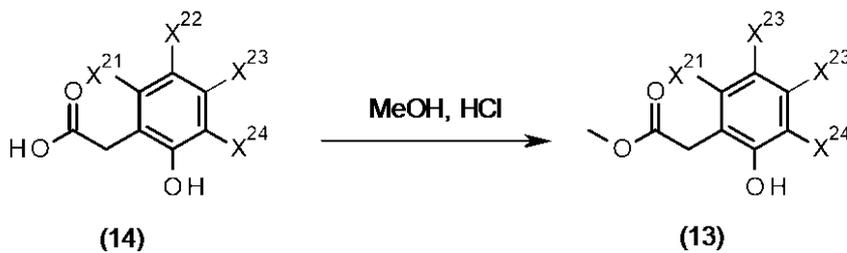
式(13)の化合物は、反応スキーム10に示されるように化合物(14)から調製され得る。

## 【0082】

反応スキーム10

20

## 【化 2 2】



式(13)の化合物は、20～100の温度において、酸[塩酸または硫酸など]の存在下でのメタノールによる化合物(14)のエステル化によって調製され得る。

30

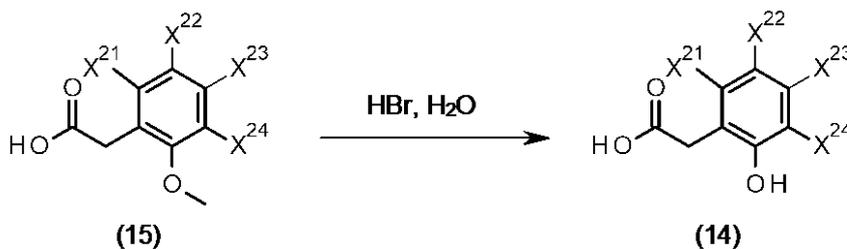
## 【0083】

反応スキーム10を参照すると、化合物(14)の例は、Analytical Biochemistry, 1966, 16, 253に従って調製される2-(3,6-ジクロロ-2-ヒドロキシ-フェニル)酢酸である。他の化合物(14)は、反応スキーム11に従って同様に合成され得る。

## 【0084】

反応スキーム11

## 【化 2 3】



40

式(14)の化合物は、20～100の温度において、水中での臭化水素酸による化合物(15)の処理によって調製され得る。

## 【0085】

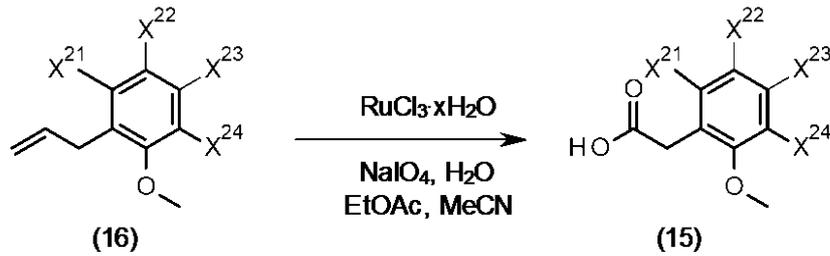
式(15)の化合物は、反応スキーム12に示されるように化合物(16)から調製され得る。

50

【 0 0 8 6 】

反応スキーム 1 2

【 化 2 4 】



式(15)の化合物は、0 ~ 40 の温度において、水と、酢酸エチルと、アセトニトリルとの混合物中での、三塩化ルテニウム水和物およびメタ過ヨウ素酸ナトリウムからインサイチュで生成される四酸化ルテニウムによる化合物(16)の処理によって調製され得る。

【 0 0 8 7 】

式(16)の化合物は、反応スキーム13に示されるように化合物(17)から調製され得る。

【 0 0 8 8 】

反応スキーム 1 3

【 化 2 5 】



式(16)の化合物は、20 ~ 70 の温度において、好適な塩基および溶媒の存在下でのヨウ化メチルによる化合物(17)の処理によって調製され得る。好適な塩基の例は、炭酸カリウムおよび水酸化ナトリウムである。好適な溶媒の例は、アセトンおよびN, N-ジメチルホルムアミドである。

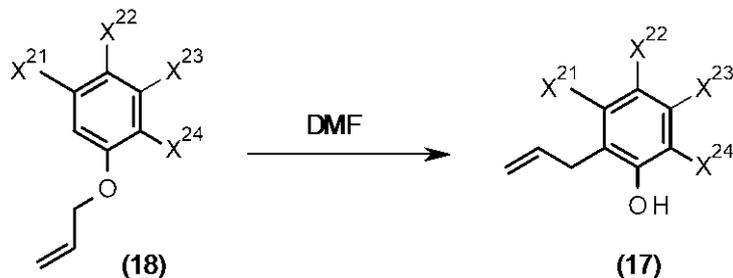
【 0 0 8 9 】

式(17)の化合物は、反応スキーム14に示されるように調製され得る。

【 0 0 9 0 】

反応スキーム 1 4

【 化 2 6 】



化合物(17)は、180 ~ 220 の温度において、N, N-ジメチルホルムアミドの存在下で化合物(18)を加熱することによって調製され得る。

【 0 0 9 1 】

反応スキーム14を参照すると、化合物(18)の例は、J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2001, 1824に従って調製される2-アリルオキシ

10

20

30

40

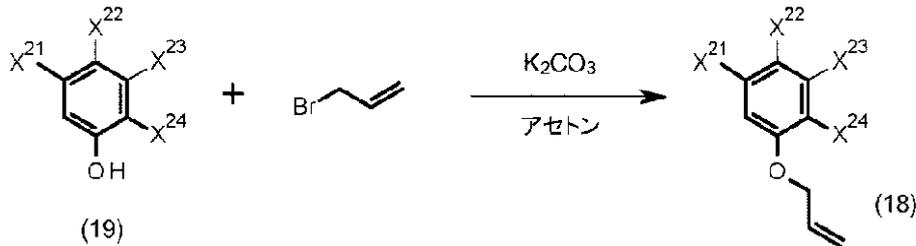
50

- 1, 4 - ジクロロ - ベンゼンである。他の化合物 ( 1 8 ) は、反応スキーム 1 5 に従って同様に合成され得る。

【 0 0 9 2 】

反応スキーム 1 5

【 化 2 7 】



10

化合物 ( 1 8 ) は、20 ~ 70 の温度において、炭酸カリウムおよびアセトンの存在下での臭化アリルによる化合物 ( 1 9 ) の処理によって調製され得る。

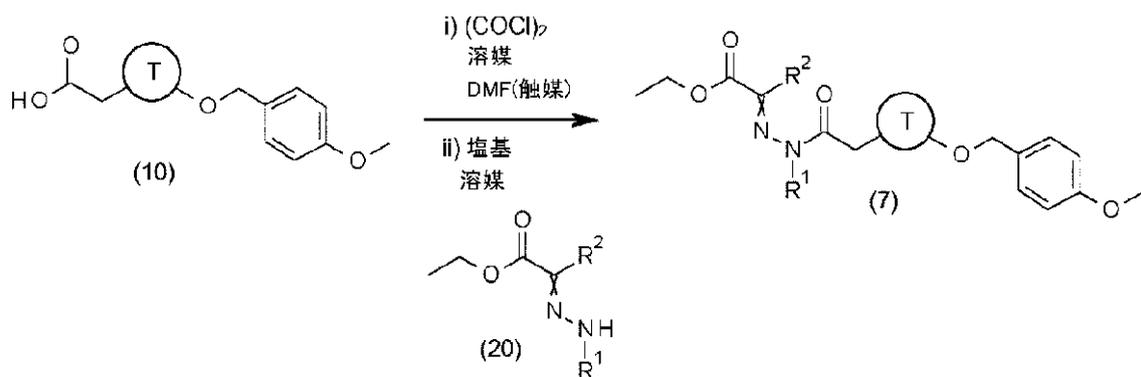
【 0 0 9 3 】

反応スキーム 1 5 を参照すると、多くのフェノール化合物 ( 1 9 ) が市販されている。例は、2, 5 - ジクロロフェノールおよび 2 - クロロ - 5 - フルオロフェノールである。

【 0 0 9 4 】

反応スキーム 1 6

【 化 2 8 】



30

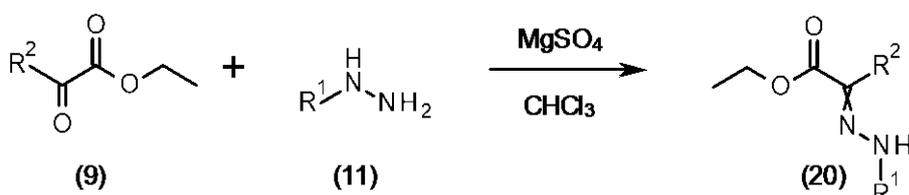
式 ( 7 ) の化合物は、0 ~ 25 の温度において、好適な塩基および溶媒の存在下での化合物 ( 1 0 ) の塩化アシル誘導体によるヒドラゾン ( 2 0 ) の N - アシル化によって調製され得る。塩化アシルは、0 ~ 50 の温度において、任意に、触媒として N, N - ジメチルホルムアミドを含めて、好適な溶媒中での塩化オキサリルによる式 ( 1 0 ) の化合物の処理によって予め形成される。好適な塩基の例は、トリエチルアミンおよびピリジンである。好適な溶媒の例は、ジクロロメタンおよびクロロホルムである。式 ( 2 0 ) の化合物は、反応スキーム 1 7 に示されるようにアルキルヒドラジン ( 1 1 ) および - ケトエステル ( 9 ) から調製され得る。

40

【 0 0 9 5 】

反応スキーム 1 7

【 化 2 9 】



化合物 ( 2 0 ) は、0 ~ 40 の温度において、MgSO<sub>4</sub>およびクロロホルムの存在

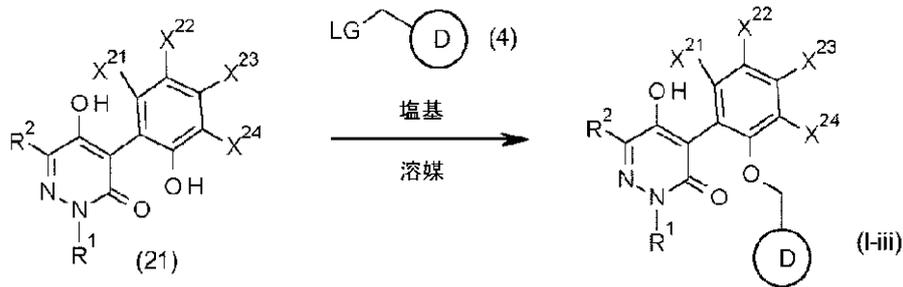
50

下でアルキルヒドラジン(11)および - ケトエステル(9)から調製され得る。反応スキーム17を参照すると、多くのアルキルヒドラジン(11)が市販されている。例は、メチルヒドラジンおよびエチルヒドラジンである。反応スキーム17を参照すると、多くの - ケトエステル(9)が市販されている。例は、ピルビン酸エチルおよびエチル3-メチル-2-オキソブチレートである。

【0096】

反応スキーム18

【化30】



10

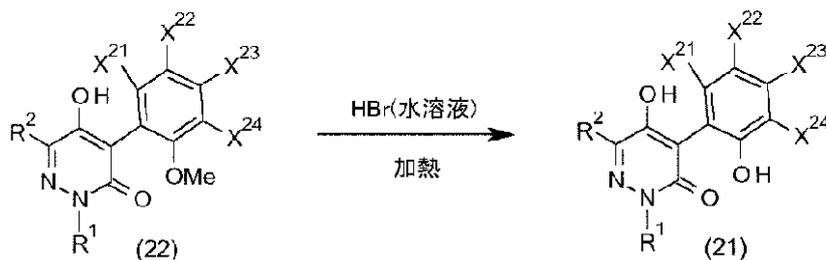
化合物(I-iii)は、-50~70の温度において、好適な塩基および溶媒の存在下での求電子剤(4)[式中、LGが、ハロゲン化物(例えば、塩化物、臭化物またはヨウ化物)またはスルホネート(例えば、メシレートまたはトシレート)などの脱離基である]による式(21)の化合物のアルキル化によって調製され得る。好適な塩基の例は、ナトリウムヘキサメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジドおよび水素化ナトリウムである。好適な溶媒の例は、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランおよびN,N-ジメチルホルムアミドである。多くの求電子剤(4)またはそれらの塩が市販されている[2-(プロモメチル)ピリジン臭化水素酸塩および2-クロロ-5-クロロメチルチアゾールなど]。式(21)の化合物は、反応スキーム19に従って作製される。

20

【0097】

反応スキーム19

【化31】



30

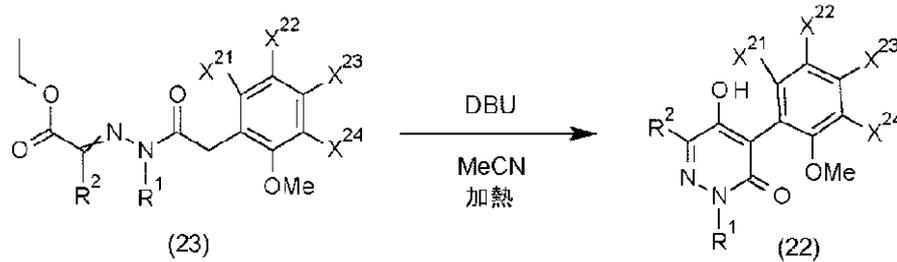
式(21)の化合物は、還流状態で臭化水素酸中の化合物(22)を加熱することによって調製され得る。化合物(22)は、反応スキーム20に従って作製される。

40

【0098】

反応スキーム20

## 【化 3 2】

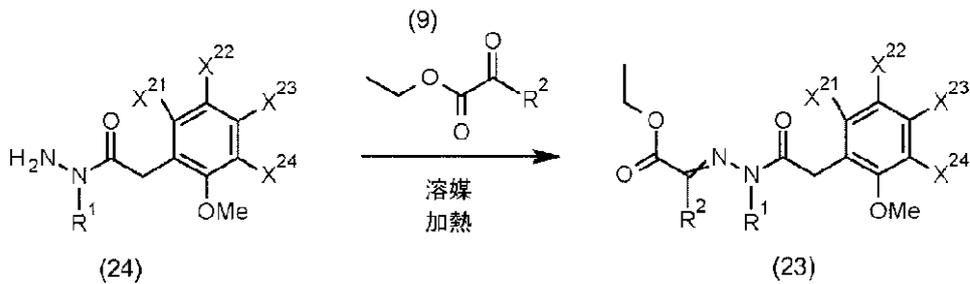


式(22)の化合物は、50 ~ 150 の温度において、アセトニトリル中で1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン[DBU]とともに式(23)のヒドラゾンを加熱することによって調製され得る。ヒドラゾン(23)は、反応スキーム21に従って作製される。

## 【0099】

反応スキーム21

## 【化 3 3】

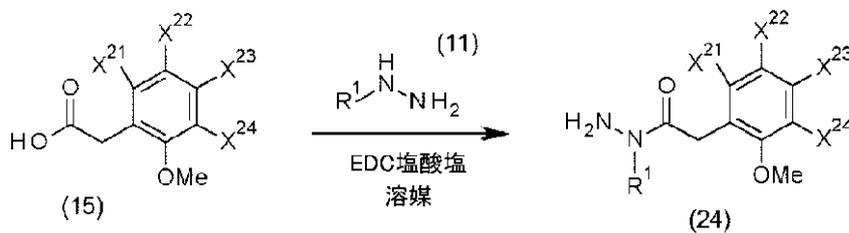


式(23)のヒドラゾンは、25 ~ 100 の温度において、溶媒[メタノールまたはエタノールなど]中で $\alpha$ -ケトエステル(9)とともに式(24)の化合物を加熱することによって調製され得る。反応スキーム21を参照すると、多くの $\alpha$ -ケトエステル(9)が市販されている。例は、ピルピン酸エチルおよびエチル3-メチル-2-オキソブチレートである。式(24)の化合物は、反応スキーム22に従って作製される。

## 【0100】

反応スキーム22

## 【化 3 4】



式(24)の化合物は、0 ~ 60 の温度において、溶媒[ジクロロメタン、テトラヒドロフランまたはアセトニトリルなど]中で、EDC塩酸塩[N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N'-エチルカルボジイミド塩酸塩、CAS番号: 25952-53-8]の存在下で式(15)の化合物をアルキルヒドラジン(11)と反応させることによって調製され得る。塩基が任意に含まれ得る[トリエチルアミンまたはジイソプロピルエチルアミンなど]。式(15)の化合物は、反応スキーム12に従って作製される。反応スキーム22を参照すると、多くのアルキルヒドラジン(11)が市販されている。例は、メチルヒドラジンおよびエチルヒドラジンである。

## 【0101】

10

20

30

40

50

本明細書に記載される特定の中間体も新規であり、したがって、これらは、本発明のさらなる態様を成すことを当業者は理解するであろう。

【0102】

本発明に係る化合物は、非修飾形態で除草剤として使用され得るが、それらは、一般に、担体、溶媒および表面活性物質などの製剤化補助剤を用いて様々な方法で組成物へと製剤化される。製剤は、様々な物理的形態、例えば粉剤、ゲル、水和剤、水和性粒剤、水分散性錠剤、発泡性ペレット、乳化性濃縮物、マイクロ乳化性濃縮物、水中油乳剤、油性フロアブル剤、水性分散液、油性分散液、サスポエマルジョン (suspension)、カプセル懸濁剤、乳化性粒剤、可溶性液体、水溶性濃縮物 (担体として水または水混和性有機溶媒を含む)、含浸ポリマーフィルムの形態または例えば Manual on Development and Use of FAO and WHO Specifications for Pesticides, United Nations, First Edition, Second Revision (2010) から公知の他の形態であり得る。このような製剤は、直接使用されるかまたは使用前に希釈され得る。希釈は、例えば、水、液体肥料、微量栄養素、生物有機体、油または溶媒を用いて行われ得る。

10

【0103】

製剤は、微粉化された固体、粒剤、液剤、分散液または乳剤の形態の組成物を得るために、例えば活性成分を製剤化補助剤と混合することによって調製され得る。活性成分はまた、微粉化された固体、鉱油、植物もしくは動物由来の油、植物もしくは動物由来の変性油、有機溶媒、水、表面活性物質またはそれらの組合せなどの他の補助剤とともに製剤化され得る。

20

【0104】

活性成分はまた、微細なマイクロカプセル中に含有され得る。マイクロカプセルは、多孔質担体中に活性成分を含有する。これにより、活性成分を制御された量で環境中に放出させることができる (例えば、持続放出)。マイクロカプセルは、通常、0.1 ~ 500 μm の直径を有する。マイクロカプセルは、カプセルの重さの約 25 ~ 95 質量% の量で活性成分を含有する。活性成分は、モノリシック固体の形態、固体もしくは液体分散体中の微粒子の形態または好適な溶液の形態であり得る。封入用の膜は、例えば、天然もしくは合成ゴム、セルロース、スチレン/ブタジエンコポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリ尿素、ポリウレタンまたは化学修飾ポリマーおよびデンプンキサンテート (starch xanthate) または当業者に公知の他のポリマーを含み得る。あるいは、活性成分が基剤の固体マトリクス中に微粉化された粒子の形態で含まれた微細なマイクロカプセルが形成され得るが、このマイクロカプセル自体は封入されない。

30

【0105】

本発明に係る組成物の調製に好適な製剤化補助剤はそれ自体公知である。液体担体として、以下のものが使用され得る：水、トルエン、キシレン、石油エーテル、植物油、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酸無水物、アセトニトリル、アセトフェノン、酢酸アミル、2-ブタノン、炭酸ブチレン、クロロベンゼン、シクロヘキサン、シクロヘキサノール、酢酸のアルキルエステル、ジアセトンアルコール、1,2-ジクロロプロパン、ジエタノールアミン、p-ジエチルベンゼン、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールアビエート、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1,4-ジオキサン、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールジベンゾエート、ジプロキシトール (diproxitol)、アルキルピロリドン、酢酸エチル、2-エチルヘキサノール、炭酸エチレン、1,1,1-トリクロロエタン、2-ヘプタノン、-ピネン、d-リモネン、乳酸エチル、エチレングリコール、エチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、-ブチロラクトン、グリセロール、酢酸グリセロー

40

50

ル、二酢酸グリセロール、三酢酸グリセロール、ヘキサデカン、ヘキシレングリコール、酢酸イソアミル、酢酸イソボルニル、イソオクタン、イソホロン、イソプロピルベンゼン、ミリスチン酸イソプロピル、乳酸、ラウリルアミン、酸化メシチル、メトキシプロパノール、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、ラウリン酸メチル、オクタン酸メチル、オレイン酸メチル、塩化メチレン、m - キシレン、n - ヘキサン、n - オクチルアミン、オクタデカン酸、オクチルアミンアセテート、オレイン酸、オレイルアミン、o - キシレン、フェノール、ポリエチレングリコール、プロピオン酸、乳酸プロピル、炭酸プロピレン、プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、p - キシレン、トルエン、リン酸トリエチル、トリエチレングリコール、キシレンスルホン酸、パラフィン、鉱油、トリクロロエチレン、ペルクロロエチレン、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ブチル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、メタノール、エタノール、イソプロパノールおよびアミルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ヘキサノール、オクタノールなどのより高い分子量のアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、N - メチル - 2 - ピロリドンなど。

#### 【0106】

好適な固体担体は、例えば、タルク、二酸化チタン、葉ろう石粘土、シリカ、アタパルジャイト粘土、珪藻土、石灰石、炭酸カルシウム、ベントナイト、カルシウムモンモリロナイト、綿実殻、小麦粉、大豆粉、軽石、木粉、粉碎されたクルミ殻、リグニンおよび同様の物質である。

#### 【0107】

多くの表面活性物質は、固体および液体製剤の両方中、特に、使用前に担体で希釈され得る製剤中で有利に使用され得る。表面活性物質は、アニオン性、カチオン性、非イオン性またはポリマーであってもよく、それらは、乳化剤、湿潤剤もしくは懸濁化剤としてまたは他の目的のために使用され得る。典型的な表面活性物質としては、例えば、ラウリル硫酸ジエタノールアンモニウムなどの硫酸アルキルの塩；ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウムなどのアルキルアリアルスルホネートの塩；ノニルフェノールエトキシレートなどのアルキルフェノール/アルキレンオキシド付加生成物；トリデシルアルコールエトキシレートなどのアルコール/アルキレンオキシド付加生成物；ステアリン酸ナトリウムなどの石けん；ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルナフタレンスルホネートの塩；ナトリウムジ(2 - エチルヘキシル)スルホスクシネートなどのスルホコハク酸塩のジアルキルエステル；オレイン酸ソルビトールなどのソルビトールエステル；ラウリルトリメチルアンモニウムクロリドなどの第四級アミン、ポリエチレングリコールステアレートなどの脂肪酸のポリエチレングリコールエステル；エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのブロックコポリマー；ならびにモノ - およびジ - アルキルリン酸エステルの塩；ならびにさらに例えば McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey (1981) に記載されているさらなる物質が挙げられる。

#### 【0108】

殺有害生物製剤に使用され得るさらなる補助剤としては、結晶化抑制剤、粘度調整剤、懸濁化剤、染料、酸化防止剤、発泡剤、光吸収剤、混合助剤、消泡剤、錯化剤、中和剤または pH 調整物質および緩衝液、腐食防止剤、香料、湿潤剤、吸収向上剤、微量栄養素、可塑剤、滑剤、潤滑剤、分散剤、増粘剤、不凍剤、殺菌剤、ならびに液体および固体肥料が挙げられる。

#### 【0109】

本発明に係る組成物は、植物もしくは動物由来の油、鉱油、このような油のアルキルエステルまたはこのような油と油誘導体との混合物を含む添加剤を含み得る。本発明に係る組成物中の油添加剤の量は、一般に、適用される混合物を基準にして 0.01 ~ 10% である。例えば、油添加剤は、スプレー混合物が調製された後、所望の濃度でスプレータン

10

20

30

40

50

クに加えられ得る。好ましい油添加剤は、鉱油または植物由来の油、例えばナタネ油、オリーブ油もしくはヒマワリ油、乳化植物油、植物由来の油のアルキルエステル、例えばメチル誘導体または魚油もしくは牛脂などの動物由来の油を含む。好ましい油添加剤は、 $C_8 \sim C_{22}$  脂肪酸のアルキルエステル、特に  $C_{12} \sim C_{18}$  脂肪酸のメチル誘導体、例えばラウリン酸、パルミチン酸およびオレイン酸のメチルエステル（それぞれラウリン酸メチル、パルミチン酸メチルおよびオレイン酸メチル）を含む。多くの油誘導体が、Compendium of Herbicide Adjuvants, 10<sup>th</sup> Edition, Southern Illinois University, 2010 から公知である。

【0110】

10

除草組成物は、一般に、0.1～99質量%、特に0.1～95質量%の式Iの化合物、および1～99.9質量%の製剤化補助剤（これは、好ましくは0～25質量%の表面活性物質を含む）を含む。本発明の組成物は、一般に、0.1～99質量%、特に0.1～95質量%の本発明の化合物、および1～99.9質量%の製剤化補助剤（これは、好ましくは0～25質量%の表面活性物質を含む）を含む。市販の製品は、好ましくは濃縮物として製剤化され得るが、最終使用者は、通常、希釈製剤を用いるであろう。

【0111】

適用量は、広い範囲内で変化し、土壌の性質、適用方法、作物植物、防除される有害生物、そのときの気候条件、ならびに適用方法、適用の時期および標的作物に左右される他の要因に応じて決まる。一般的な指針として、化合物は、1～2000l/ha、特に10～1000l/haの割合で適用され得る。

20

【0112】

好ましい製剤は、以下の組成を有し得る（質量%）。

【0113】

乳剤濃縮物：

活性成分： 1～95%、好ましくは60～90%  
 表面活性剤： 1～30%、好ましくは5～20%  
 液体担体： 1～80%、好ましくは1～35%

【0114】

ダスト剤：

活性成分： 0.1～10%、好ましくは0.1～5%  
 固体担体： 99.9～90%、好ましくは99.9～99%

30

【0115】

懸濁濃縮物：

活性成分： 5～75%、好ましくは10～50%  
 水： 94～24%、好ましくは88～30%  
 表面活性剤： 1～40%、好ましくは2～30%

【0116】

水和剤：

活性成分： 0.5～90%、好ましくは1～80%  
 表面活性剤： 0.5～20%、好ましくは1～15%  
 固体担体： 5～95%、好ましくは15～90%

40

【0117】

粒剤：

活性成分： 0.1～30%、好ましくは0.1～15%  
 固体担体： 99.5～70%、好ましくは97～85%

【0118】

以下の実施例は、本発明をさらに例示するが、本発明を限定するものではない。

【0119】

水和剤	a)	b)	c)
活性成分	25 %	50 %	75 %
リグノスルホン酸ナトリウム	5 %	5 %	—
ラウリル硫酸ナトリウム	3 %	—	5 %
ジイソブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム	—	6 %	10 %
フェノールポリエチレングリコールエーテル (7~8モルのエチレンオキシド)	—	2 %	—
高度に分散したケイ酸	5 %	10 %	10 %
カオリン	62 %	27 %	—

10

## 【 0 1 2 0 】

この組合せは、補助剤と十分に混合され、混合物が好適なミルにおいて十分に粉碎され、これにより水和剤が得られ、これは、水で希釈されて所望の濃度の懸濁液が得られる。

## 【 0 1 2 1 】

乾燥種子処理用の粉剤	a)	b)	c)
活性成分	25 %	50 %	75 %
軽油	5 %	5 %	5 %
高度に分散したケイ酸	5 %	5 %	—
カオリン	65 %	40 %	—
タルカム	—	—	20

20

## 【 0 1 2 2 】

この組合せは、補助剤と十分に混合され、混合物が好適なミルにおいて十分に粉碎され、種子処理に直接使用され得る粉剤が得られる。

## 【 0 1 2 3 】

乳剤濃縮物			
活性成分	10 %		
オクチルフェノールポリエチレングリコールエーテル (4~5モルのエチレンオキシド)		3 %	
ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム	3 %		
ヒマシ油ポリグリコールエーテル(35モルのエチレンオキシド)			4 %
シクロヘキサノン	30 %		
キシレン混合物	50 %		

30

## 【 0 1 2 4 】

植物保護に使用され得る、任意の所要の希釈率の乳剤は、水による希釈によってこの濃縮物から得られる。

## 【 0 1 2 5 】

ダスト剤	a)	b)	c)
活性成分	5 %	6 %	4 %
タルカム	95 %	—	—
カオリン	—	94 %	—
無機充填剤	—	—	96 %

40

## 【 0 1 2 6 】

即時使用可能なダスト剤が、担体と組み合わせて混合し、混合物を好適なミルにおいて粉碎することによって得られる。このような粉末は、種子の乾式粉衣(dry dressing)にも使用され得る。

## 【 0 1 2 7 】

押出粒剤

50

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

## 【0128】

この組合せは補助剤と混合され、粉碎され、混合物は水で濡らされる。混合物は押し出され、次に空気流中で乾燥される。

## 【0129】

被覆粒剤

活性成分 8%  
 ポリエチレングリコール(分子量200) 3%  
 カオリン 89%

10

## 【0130】

この微粉化された組合せは、ミキサー中において、ポリエチレングリコールで濡らされたカオリンに均一に適用される。このように、ほこりのない被覆粒剤が得られる。

## 【0131】

懸濁濃縮物

活性成分 40%  
 プロピレングリコール 10%  
 ノニルフェノールポリエチレングリコールエーテル(15モルのエチレンオキシド) 6%

20

リグノスルホン酸ナトリウム 10%  
 カルボキシメチルセルロース 1%  
 シリコン油(水中75%の乳剤の形態) 1%  
 水 32%

## 【0132】

この微粉化された組合せが補助剤と均質混合され、懸濁濃縮物が得られ、この懸濁濃縮物から任意の所望の希釈率の懸濁液が水による希釈によって得られる。このような希釈を用いて、生きた植物ならびに植物繁殖材料が噴霧、注ぎかけまたは浸漬によって処理され、微生物による寄生から保護され得る。

30

## 【0133】

種子処理用のフロアブル濃縮物

活性成分 40%  
 プロピレングリコール 5%  
 コポリマーブタノールPO/EO 2%  
 10~20モルのEOを含むトリスチレンフェノール 2%  
 1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン(水中20%の溶液の形態) 0.5%

モノアゾ顔料カルシウム塩 5%  
 シリコン油(水中75%の乳剤の形態) 0.2%  
 水 45.3%

40

## 【0134】

この微粉化された組合せが補助剤と均質混合され、懸濁濃縮物が得られ、この懸濁濃縮物から任意の所望の希釈率の懸濁液が水による希釈によって得られる。このような希釈を用いて、生きた植物ならびに植物繁殖材料が噴霧、注ぎかけまたは浸漬によって処理され、微生物による寄生から保護され得る。

## 【0135】

持続放出性カプセル懸濁剤

28部のこの組合せを2部の芳香族溶媒および7部のトルエンジイソシアネート/ポリメチレン-ポリフェニルイソシアネート-混合物(8:1)と混合する。この混合物を所望の粒度が得られるまで1.2部のポリビニルアルコールと、0.05部の消泡剤と、5

50

1. 6部の水との混合物中で乳化する。この乳剤に5.3部の水中の2.8部の1,6-ジアミノヘキサンの混合物を加える。混合物を重合反応が完了するまで攪拌する。得られたカプセル懸濁剤を、0.25部の増粘剤および3部の分散剤を加えることによって安定化させる。カプセル懸濁剤製剤は、28%の活性成分を含有する。カプセルの中間直径は8~15 $\mu\text{m}$ である。得られた製剤を該当する目的に好適な装置中で水性懸濁液として種子に適用する。

【0136】

本発明に係る組成物は、少なくとも1つの付加的な殺有害生物剤をさらに含み得る。例えば、本発明に係る化合物はまた、他の除草剤または植物成長調節剤と組み合わせて使用され得る。好ましい実施形態において、付加的な殺有害生物剤は、除草剤および/または除草剤毒性緩和剤である。

【0137】

したがって、式(I)の化合物は、様々な除草剤混合物を提供するために、1つ以上の他の除草剤と組み合わせて使用され得る。このような混合物の具体例としては、(ここで、「I」は、式(I)の化合物を表す): -I + アセトクロール; I + アシフルオルフェン - ナトリウム; I + アクロニフェン; I + アラクロール; I + アロキシジム; I + アメトリン; I + アミカルバゾン; I + アミドスルフロソ; I + アミノシクロピラクロール; I + アミノピラリド; I + アミトロール; I + アシュラム; I + アトラジン; I + ベンスルフロソ - メチル; I + ベンタゾン; I + ビシクロピロン; I + ビフェノックス; I + ビスピリバック - ナトリウム; I + プロマシル; I + プロモキシニル; I + ブタフェナシル; I + カフェンストロール; I + カルフェントラゾン - エチル; I + クロリムロン - エチル; I + クロロトルロン; I + シノスルフロソ; I + クレトジム; I + クロジナホップ - プロパルギル; I + クロマゾン; I + クロピラリド; I + シハロホップ - ブチル; I + 2,4-D (そのコリン塩および2-エチルヘキシルエステルを含む); I + ダイムロン; I + デスメジファミン; I + ジカンバ (そのアルミニウム塩、アミノプロピル塩、ビス - アミノプロピルメチル塩、コリン塩、ジグリコールアミン塩、ジメチルアミン塩、ジメチルアンモニウム塩、カリウム塩およびナトリウム塩を含む); I + ジクロホップ - メチル; I + ジフェンゾコート; I + ジフルフェニカン; I + ジフルフェンゾピル; I + ジメタクロール; I + ジメテナミド - P; I + ジクワットジプロミド; I + ジウロン; I + エスプロカルブ; I + エトフメセート; I + フェノキサプロップ - P - エチル; I + フェンキノトリオン; I + フラザスルフロソ; I + フロラスラム; I + フルアジホップ - P - ブチル; I + フルカルバゾン - ナトリウム; I + フルフェナセット; I + フルメトラリン; I + フルメトスラム; I + フルミオキサジン; I + フルピルスルフロソ - メチル - ナトリウム; I + フルロキシピル - メブチル; I + フルチアセット - メチル; I + ホメサフェン; I + ホラムスルフロソ; I + グルホシネート (そのアンモニウム塩を含む); I + グリホサート (その二アンモニウム塩、イソプロピルアンモニウム塩およびカリウム塩を含む); I + ハラウキシフェン - メチル; I + ハロスルフロソ - メチル; I + ハロキシホップ - メチル; I + ヘキサジノン; I + イマザモックス; I + イマザピック; I + イマザピル; I + イマザキン; I + イマゼタピル; I + インダジファミン; I + ヨードスルフロソ - メチル - ナトリウム; I + イオフェンスルフロソ; I + イオフェンスルフロソ - ナトリウム; I + イオキシニル; I + イプフェンカルバゾン; I + イソキサベン; I + イソキサフルトール; I + ラクトフェン; I + リニユロン; I + メコプロップ - P; I + メフェナセット; I + メソスルフロソ; I + メソスルフロソ - メチル; I + メソトリオン; I + メタミトロン; I + メトプロムロン; I + メトラクロール; I + メトクスロン; I + メトリブジン; I + メトスルフロソ; I + モリネート; I + ナプロパミド; I + ニコスルフロソ; I + ノルフルラゾン; I + オルソスルファミン; I + オキサジアルギル; I + オキサジアゾン; I + オキシフルオルフェン; I + パラコートジクロリド; I + ベンジメタリン; I + ペノキススラム; I + フェンメジファミン; I + ピクロラム; I + ピコリナフェン; I + ピノキサデン; I + プレチラクロール; I + プリミスルフロソ - メチル; I + プロジアミン; I + プロメトリン; I + プロバクロール; I + プロパニル; I + プロバキザホップ; I + プ

10

20

30

40

50

ロファミン；I + プロピザミド；I + プロスルホカルブ；I + プロスルフロン；I + ピラスルホトール；I + ピラゾリネート、I + ピラゾスルフロン - エチル；I + ピリベンゾキシム；I + ピリデート；I + ピリフタリド；I + ピリチオバック - ナトリウム；I + ピロキサスルホン；I + ピロックススラム；I + キンクロラック；I + キザロホップ - P - エチル；I + リムスルフロン；I + サフルフェナシル；I + セトキシジム；I + S - メトラクロール；I + スルコトリオン；I + スルフェントラゾン；I + テブチウロン；I + テフリルトリオン；I + テンボトリオン；I + テルブチラジン；I + テルブトリン；I + チエンカルバゾン；I + チフェンスルフロン；I + チアフェナシル；I + トルピラレート；I + トプラメゾン；I + トラルコキシジム；I + トリアファモン；I + トリアスルフロン；I + トリベヌロン - メチル；I + トリクロピル；I + トリフロキシスルフロン - ナトリウム；I + トリフルジモキサジンおよびトリトスルフロンが挙げられる。

10

## 【0138】

このような混合物の特に好ましい例としては、- I + アメトリン；I + アトラジン；I + ビシクロピロン；I + ブタフェナシル；I + クロロトルロン；I + クロジナホップ - プロパルギル；I + クロマゾン；I + 2, 4 - D (そのコリン塩および2 - エチルヘキシルエステルを含む)；I + ジカンバ(そのアルミニウム塩、アミノプロピル塩、ビス - アミノプロピルメチル塩、コリン塩、ジグリコールアミン塩、ジメチルアミン塩、ジメチルアンモニウム塩、カリウム塩およびナトリウム塩を含む)；I + ジメタクロール；I + ジクワットジプロミド；I + フルアジホップ - P - ブチル；I + フルメトラリン；I + ホメサフェン；I + グルホシネート - アンモニウム；I + グリホサート(そのニアンモニウム塩、イソプロピルアンモニウム塩およびカリウム塩を含む)；I + メソトリオン；I + モリネート；I + ナプロパミド；I + ニコスルフロン；I + パラコートジクロリド；I + ピノキサデン；I + プレチラクロール；I + プリミスルフロン - メチル；I + プロメトリン；I + プロスルホカルブ；I + プロスルフロン；I + ピリデート；I + ピリフタリド；I + ピラゾリネート、I + S - メトラクロール；I + テルブチラジン；I + テルブトリン；I + トラルコキシジム；I + トリアスルフロンおよびI + トリフロキシスルフロン - ナトリウムが挙げられる。

20

## 【0139】

穀物(特にコムギおよびノまたはオオムギ)における雑草防除のための好ましい除草剤混合物生成物としては、- I + アミドスルフロン；I + アミノピラリド；I + プロモキシニル；I + カルフェントラゾン - エチル；I + クロロトルロン；I + クロジナホップ - プロパルギル；I + クロピラリド；I + 2, 4 - D (そのコリン塩および2 - エチルヘキシルエステルを含む)；I + ジカンバ(そのアルミニウム塩、アミノプロピル塩、ビス - アミノプロピルメチル塩、コリン塩、ジグリコールアミン塩、ジメチルアミン塩、ジメチルアンモニウム塩、カリウム塩およびナトリウム塩を含む)；I + ジフェンゾコート；I + ジフルフェニカン；I + フェノキサプロップ - P - エチル；I + フロラスラム；I + フルカルバゾン - ナトリウム；I + フルフェナセット；フルピルスルフロン - メチル - ナトリウム；I + フルロキシピル - メブチル；I + ハラウキシフェン - メチル；I + ヨードスルフロン - メチル - ナトリウム；I + イオフェンスルフロン；I + イオフェンスルフロン - ナトリウム；I + メソスルフロン；I + メソスルフロン - メチル；I + メトスルフロン；I + ペンジメタリン；I + ピノキサデン；I + プロスルホカルブ；I + ピラスルホトール；I + ピロキサスルホン；I + ピロックススラム；I + トプラメゾン；I + トラルコキシジム；I + トリアスルフロンおよびI + トリベヌロン - メチルが挙げられる。

30

40

## 【0140】

トウモロコシにおける雑草防除のための好ましい除草剤混合物生成物としては、- I + アセトクロール；I + アラクロル；I + アトラジン；I + ビシクロピロン；I + 2, 4 - D (そのコリン塩および2 - エチルヘキシルエステルを含む)；I + ジカンバ(そのアルミニウム塩、アミノプロピル塩、ビス - アミノプロピルメチル塩、コリン塩、ジグリコールアミン塩、ジメチルアミン塩、ジメチルアンモニウム塩、カリウム塩およびナトリウム塩を含む)；I + ジフルフェンゾピル；I + ジメテナミド - P；I + フルミオキサジン；

50

I + フルチアセット - メチル ; I + ホラムスルフロン ; I + グルホシネート ( そのアンモニウム塩を含む ) ; I + グリホサート ( その二アンモニウム塩、イソプロピルアンモニウム塩およびカリウム塩を含む ) ; I + イソキサフルトール ; I + メソトリオン ; I + ニコスルフロン ; I + プリミスルフロン - メチル ; I + プロスルフロン ; I + ピロキサスルホン ; I + リムスルフロン ; I + S - メトラクロール、I + テルブチラジン ; I + テンボトリオン ; I + チエンカルバゾンおよび I + チフェンスルフロンが挙げられる。

【 0 1 4 1 】

コメにおける雑草防除のための好ましい除草剤混合物生成物としては、 - I + 2 , 4 - D ; I + 2 , 4 - D コリン塩 ; I + 2 , 4 - D - 2 - エチルヘキシルエステル ; I + ベンスルフロン - メチル ; I + ビスピリバック - ナトリウム ; I + カフェンストロール ; I + シノスルフロン ; I + クロマゾン ; I + シハ口ホップ - ブチル ; I + ダイムロン ; I + ジカンバ ( そのアルミニウム塩、アミノプロピル塩、ビス - アミノプロピルメチル塩、コリン塩、ジグリコールアミン塩、ジメチルアミン塩、ジメチルアンモニウム塩、カリウム塩およびナトリウム塩を含む ) ; I + エスプロカルブ ; I + フェノキサプロップ - P - エチル ; I + フロラスラム ; I + ハラウキシフェン - メチル ; I + ハロスルフロン - メチル ; I + イオフェンスルフロン ; I + イプフェンカルバゾン ; I + メフェナセット ; I + メソトリオン ; I + メトスルフロン ; I + モリネート ; I + オルソスルファミロン ; I + オキサジアルギル ; I + オキサジアゾン ; I + ペンジメタリン ; I + ペノキススラム ; I + プレチラクロール ; I + ピラゾリネート、I + ピラゾスルフロン - エチル ; I + ピリベンゾキシム ; I + ピリフタリド ; I + キンクロラック ; I + テフリルトリオン ; I + トリアファモンおよび I + トリアスルフロンが挙げられる。

【 0 1 4 2 】

ダイズにおける雑草防除のための好ましい除草剤混合物としては、 - I + アシフルオルフェン - ナトリウム ; I + アメトリン ; I + アトラジン ; I + ベンタゾン ; I + ビシクロピロン ; I + プロモキシニル ; I + カルフェントラゾン - エチル ; I + クロリムロン - エチル ; I + クレトジム ; I + クロマゾン ; I + 2 , 4 - D ( そのコリン塩および 2 - エチルヘキシルエステルを含む ) ; I + ジカンバ ( そのアルミニウム塩、アミノプロピル塩、ビス - アミノプロピルメチル塩、コリン塩、ジグリコールアミン塩、ジメチルアミン塩、ジメチルアンモニウム塩、カリウム塩およびナトリウム塩を含む ) ; I + ジクワットジプロミド ; I + ジウロン ; I + フェノキサプロップ - P - エチル ; I + フルアジホップ - P - ブチル ; I + フルフェナセット ; I + フルミオキサジン ; I + ホメサフェン ; I + グルホシネート ( そのアンモニウム塩を含む ) ; I + グリホサート ( その二アンモニウム塩、イソプロピルアンモニウム塩およびカリウム塩を含む ) ; I + イマゼタピル ; I + ラクトフェン ; I + メソトリオン ; I + メトラクロール ; I + メトリブジン ; I + ニコスルフロン ; I + オキシフルオルフェン ; I + パラコートジクロリド ; I + ペンジメタリン ; I + ピロキサスルホン ; I + キザロホップ - P - エチル ; I + サフルフェナシル ; I + セトキシジム ; I + S - メトラクロールおよび I + スルフェントラゾンが挙げられる。

【 0 1 4 3 】

例えば The Pesticide Manual , Fourteenth Edition , British Crop Protection Council , 2006 に記載されているように、式 ( I ) の化合物の混合相手は、エステルまたは塩の形態でもあり得る。

【 0 1 4 4 】

式 ( I ) の化合物はまた、The Pesticide Manual において例が示されている殺真菌剤、殺線虫剤または殺虫剤などの他の農薬との混合物中で使用され得る。

【 0 1 4 5 】

式 ( I ) の化合物対混合相手の混合比は、好ましくは、1 : 100 ~ 1000 : 1 である。

【 0 1 4 6 】

10

20

30

40

50

混合物は、上記の製剤中で有利に使用され得る（その場合、「活性成分」は、式 I の化合物と混合相手とのそれぞれの混合物に関する）。

【0147】

本発明の式 (I) の化合物はまた、除草剤毒性緩和剤と組み合わせられ得る。好ましい組合せ（ここで、「I」は、式 (I) の化合物を表す）としては、- I + ベノキサコール、I + クロキントセット - メキシル；I + シプロスルファミド；I + ジクロルミド；I + フェンクロラゾール - エチル；I + フェンクロリム；I + フルキソフェニム；I + フリラゾール I + イソキサジフェン - エチル；I + メフェンピル - ジエチル；I + N - (2 - メトキシベンゾイル) - 4 - [(メチルアミノカルボニル) アミノ] ベンゼンスルホンアミドおよび I + オキサベトリニルが挙げられる。

10

【0148】

特に好ましいのは、式 I の化合物と、シプロスルファミド、イソキサジフェン - エチル、クロキントセット - メキシルおよび/または N - (2 - メトキシベンゾイル) - 4 - [(メチル - アミノカルボニル) アミノ] ベンゼンスルホンアミドとの混合物である。

【0149】

例えば The Pesticide Manual, 14<sup>th</sup> Edition (BCPC), 2006 に記載されているように、式 (I) の化合物の毒性緩和剤は、エステルまたは塩の形態でもあり得る。国際公開第 02 / 34048 号に開示されているように、クロキントセット - メキシルへの言及は、そのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、鉄塩、アンモニウム塩、第四級アンモニウム塩、スルホニウム塩またはホスホニウム塩にも適用され、フェンクロラゾール - エチルへの言及は、フェンクロラゾールなどにも適用される。

20

【0150】

好ましくは、式 (I) の化合物対毒性緩和剤の混合比は、100 : 1 ~ 1 : 10、特に 20 : 1 ~ 1 : 1 である。

【0151】

混合物は、上記の製剤中で有利に使用され得る（その場合、「活性成分」は、式 (I) の化合物と毒性緩和剤とのそれぞれの混合物に関する）。

【0152】

本発明の式 (I) の化合物は、除草剤として有用である。したがって、本発明は、望ましくない植物を防除するための方法であって、有効量の本発明の化合物または前記化合物を含有する除草組成物を前記植物またはそれらを含む所在地に適用する工程を含む方法をさらに含む。「防除」は、殺滅し、成長を低減するかもしくは遅らせるか、または発芽を防止もしくは低減することを意味する。一般に、防除される植物は、望ましくない植物（雑草）である。「所在地」は、植物が生育しているかまたは生育する予定の場所を意味する。

30

【0153】

式 (I) の化合物の適用量は、広い範囲内で変化してもよく、土壌の性質、適用方法（出芽前または出芽後；種子粉衣；まき溝への適用；不耕起適用 (no tillage application) など）、作物植物、防除される雑草、そのときの気候条件、ならびに適用方法、適用の時期および標的作物に左右される他の要因に応じて決まる。本発明に係る式 (I) の化合物は、一般に、10 ~ 2000 g / ha、特に 50 ~ 1000 g / ha の割合で適用される。

40

【0154】

適用は、一般に、典型的に、広い範囲のために、トラクターに取り付けられた噴霧器によって組成物を噴霧することによって行われるが、散布（粉末の場合）、滴下または灌漑処理 (drench) などの他の方法も使用され得る。

【0155】

本発明に係る組成物を使用することが可能な有用な植物としては、穀物、例えばオオムギおよびコムギ、ワタ、ナタネ、ヒマワリ、トウモロコシ、コメ、ダイズ、テンサイ、サ

50

トウキビおよび芝生などの作物が挙げられる。

【0156】

作物植物は、果樹、ヤシの木、ココヤシの木または他の堅果類などの樹木も含み得る。ブドウなどのつる植物、果実のなる低木、果実植物および野菜類も含まれる。

【0157】

作物は、従来の交配法または遺伝子組み換えにより、除草剤または除草剤のクラスに対して耐性にされた作物も含むと理解されるべきである（例えば、ALS-、GS-、EPSPS-、PPO-、ACCase-およびHPPD-阻害剤）。従来の交配法によってイミダゾリノン、例えばイマザモックスに対して耐性にされた作物の例は、Clearfield（登録商標）夏ナタネ（キャノーラ）である。遺伝子組み換え法によって除草剤に対して耐性にされた作物の例としては、商品名Roundup Ready（登録商標）およびLiberty Link（登録商標）で市販されている例えばグリホサート-およびグルホシネート抵抗性トウモロコシ品種が挙げられる。特に好ましい態様において、作物植物は、例えば、国際公開第2010/029311号に教示されているように、ホモゲンチシン酸ソラネシルトランスフェラーゼ（homogentisate solanesyltransferase）を過剰発現するように操作されている。

10

【0158】

作物はまた、遺伝子組み換え法によって有害な昆虫に対する抵抗性が与えられたもの、例えばBtトウモロコシ（アワノメイガに対して抵抗性）、Btワタ（メキシコワタノミゾウムシに対して抵抗性）およびさらにBtジャガイモ（コロラドハムシに対して抵抗性）であると理解されるべきである。Btトウモロコシの例は、NK（登録商標）（Syngenta Seeds）のBt 176トウモロコシハイブリッドである。Bt毒素は、バチルスチューリンゲンシス（*Bacillus thuringiensis*）土壤中細菌によって天然に形成されるタンパク質である。毒素またはこのような毒素を合成することが可能なトランスジェニック植物の例は、欧州特許出願公開第451 878号明細書、欧州特許出願公開第374 753号明細書、国際公開第93/07278号、国際公開第95/34656号、国際公開第03/052073号および欧州特許出願公開第427 529号明細書に記載されている。殺虫抵抗性をコードし、1つ以上の毒素を発現する1つ以上の遺伝子を含むトランスジェニック植物の例は、KnockOut（登録商標）（トウモロコシ）、Yield Gard（登録商標）（トウモロコシ）、NuCOTIN33B（登録商標）（ワタ）、Bollgard（登録商標）（ワタ）、NewLeaf（登録商標）（ジャガイモ）、NatureGard（登録商標）およびProtecta（登録商標）である。植物作物またはその種子材料は、除草剤に対して抵抗性であると同時に、昆虫の摂食に対して抵抗性であることが可能である（「多重（stacked）」トランスジェニック事象）。例えば、種子は、グリホサートに対して耐性であると同時に、殺虫性Cry3タンパク質の発現能を有することが可能である。

20

30

【0159】

作物はまた、従来の交配法または遺伝子組み換えによって得られ、いわゆる出力形質（例えば、向上した貯蔵安定性、より高い栄養価および向上した風味）を含む作物を含むと理解されるべきである。

40

【0160】

他の有用な植物としては、例えばゴルフ場、芝生、公園および沿道にあるか、または芝生用に商業的に栽培された芝草および花または低木などの観賞植物が挙げられる。

【0161】

式Iの化合物および本発明の組成物は、典型的に、様々な単子葉植物および双子葉植物雑草種を防除するのに使用され得る。典型的に防除され得る単子葉植物種の例としては、ノスズメノテッポウ（*Alopecurus myosuroides*）、カラスムギ（*Avena fatua*）、ニクキビ（*Brachiaria plantaginea*）、ウマノチャヒキ（*Bromus tectorum*）、シヨクヨウガヤツリ（*Cyperus esculentus*）、オニメヒシバ（*Digitaria sangu*

50

nalis)、イヌビエ(*Echinochloa crus-galli*)、ホソムギ(*Lolium perenne*)、ネズミムギ(*Lolium multiflorum*)、キビ(*Panicum miliaceum*)、スズメノカタビラ(*Poa annua*)、エノコログサ(*Setaria viridis*)、アキノエノコログサ(*Setaria faberi*)およびモロコシ(*Sorghum bicolor*)が挙げられる。防除され得る双子葉植物種の例としては、イチビ(*Abutilon theophrasti*)、アオゲイトウ(*Amaranthus retroflexus*)、コセンダングサ(*Bidens pilosa*)、シロザ(*Chenopodium album*)、ショウジョウソウモドキ(*Euphorbia heterophylla*)、シラホシムグラ(*Galium aparine*)、アメリカアサガオ(*Ipomoea hederacea*)、ホウキギ(*Kochia scoparia*)、ソバカズラ(*Polygonum convolvulus*)、アメリカキンゴジカ(*Sida spinosa*)、ノハラガラシ(*Sinapis arvensis*)、イヌホオズキ(*Solanum nigrum*)、コハコベ(*Stellaria media*)、オオイヌノフグリ(*Veronica persica*)およびオナモミ(*Xanthium strumarium*)が挙げられる。雑草はまた、作物植物とみなされ得るが、作物の領域の外側で成長する植物(「エスケープ(escape)」)または前に植えられていた異なる作物から残された種子から成長する植物(「ボランティア(volunteer)」)を含み得る。このようなボランティアまたはエスケープは、特定の他の除草剤に対して耐性であり得る。

10

20

## 【0162】

ここで、本発明の様々な態様および実施形態は、例としてより詳細に例示される。本発明の範囲から逸脱せずに詳細の変更がなされ得ることが理解されるであろう。

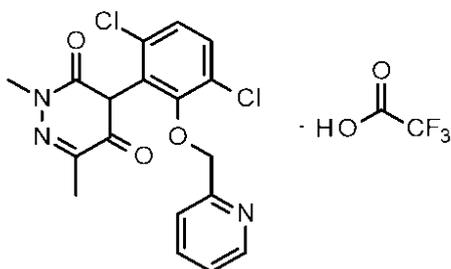
## 【実施例】

## 【0163】

## 調製実施例

実施例1 4-[3,6-ジクロロ-2-(2-ピリジルメトキシ)フェニル]-2,6-ジメチル-ピリダジン-3,5-ジオン、トリフルオロ酢酸塩の調製

## 【化35】



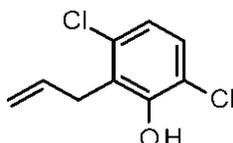
30

## 1.1 2-アリル-3,6-ジクロロ-フェノール

2-アリルオキシ-1,4-ジクロロ-ベンゼン(1.0g、4.9mmol、1.0当量)と、N,N-ジメチルホルムアミド(0.1mL)との混合物を1時間にわたって220の外部温度で加熱した。混合物を室温に冷まし、減圧下で濃縮したところ、2-アリル-3,6-ジクロロ-フェノールが褐色の油(0.99g、99%)として得られた。

40

## 【化36】



$^1\text{H NMR}$  (400MHz、 $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{H}$ : 7.18-7.08 (1H, m) 6.

50

9.5 - 6.85 (1H, m) 6.02 - 5.84 (1H, m) 5.71 (1H, s) 5.14 - 4.99 (2H, m) 3.59 (2H, dt).

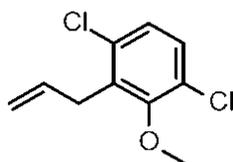
【0164】

1.2 2-アリル-1,4-ジクロロ-3-メトキシ-ベンゼン

ヨードメタン(12.9 mL、207 mmol)をアセトン(490 mL)中の2-アリル-3,6-ジクロロ-フェノール(40.0 g、197 mmol)および炭酸カリウム(30.2 g、217 mmol)の懸濁液に加え、混合物を室温で24時間撹拌した。混合物をろ過し、ろ液を減圧下で濃縮した。残渣をジエチルエーテル(150 mL)と、水(150 mL)との混合物に溶解させ、次に分離した。有機抽出物をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させ、疎水性フリットに通し、減圧下で濃縮したところ、2-アリル-1,4-ジクロロ-3-メトキシ-ベンゼン(38.0 g、89%)がオレンジ色の油として得られた。

10

【化37】



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ : 7.23 - 7.17 (m, 1H)、7.14 - 7.07 (m, 1H)、6.03 - 5.90 (m, 1H)、5.12 - 4.96 (m, 2H)、3.86 (s, 3H)、3.58 (td, 2H).

20

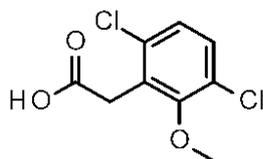
【0165】

1.3 2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシ-フェニル)酢酸

塩化ルテニウム(III)水和物(0.355 g、1.71 mmol)を水(250 mL)と、アセトニトリル(170 mL)と、酢酸エチル(170 mL)との混合物中の2-アリル-1,4-ジクロロ-3-メトキシ-ベンゼン(18.6 g、85.7 mmol)の溶液に加えた。メタ過ヨウ素酸ナトリウム(91.8 g、428 mmol)を30分間の期間にわたって少しずつ加えた。混合物を10分間撹拌し、次に5℃に冷却した。混合物を2時間にわたるメタ重亜硫酸ナトリウム(0.65 g/g)の水溶液の添加によってクエンチした。混合物を塩水(200 mL)で希釈し、次に分離した。水層を酢酸エチル(3×200 mL)で抽出した。組み合わされた有機抽出物をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させ、ろ過し、減圧下で濃縮した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製したところ、2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシ-フェニル)酢酸(11.9 g、59%)が白色の固体として得られた。

30

【化38】



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ : 7.28 (d, 1H)、7.14 (d, 1H)、3.93 (s, 2H)、3.88 (s, 3H).

40

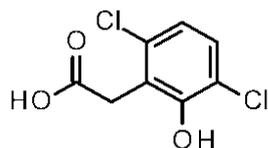
【0166】

1.4 2-(3,6-ジクロロ-2-ヒドロキシ-フェニル)酢酸

2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシ-フェニル)酢酸(11.8 g、50.2 mmol)を臭化水素酸(48%の水溶液)(100 mL、887 mmol)に加え、混合物を9時間にわたって還流状態で加熱した。混合物を室温に冷ました。混合物をろ過し、ろ取物をジクロロメタンおよび酢酸エチルの1:1混合物(200 mL)に溶解させた。混合物をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させ、疎水性フリットに通し、減圧下で濃縮したところ、2-(3,6-ジクロロ-2-ヒドロキシ-フェニル)酢酸(10.2 g、92%)が黄色の固体として得られた。

50

## 【化39】



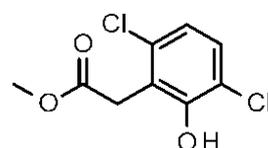
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{H}$ : 12.45 (br. s., 1H), 9.91 (br. s., 1H), 7.31 (d, 1H), 6.97 (d, 1H), 3.72 (s, 2H).

## 【0167】

1.5 メチル2-(3,6-ジクロロ-2-ヒドロキシ-フェニル)アセテート

硫酸(4.5 mL)をメタノール(45 mL)中の2-(3,6-ジクロロ-2-ヒドロキシ-フェニル)酢酸(10.1 g, 45.7 mmol)の溶液に加え、混合物を1時間にわたって還流状態で加熱した。混合物を室温に冷まし、水(100 mL)で希釈した。混合物をジクロロメタン(3×100 mL)で抽出し、組み合わされた有機抽出物を $\text{MgSO}_4$ 上で乾燥させ、疎水性フリットに通し、減圧下で濃縮した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製したところ、メチル2-(3,6-ジクロロ-2-ヒドロキシ-フェニル)アセテート(10.6 g, 99%)が白色の固体として得られた。

## 【化40】



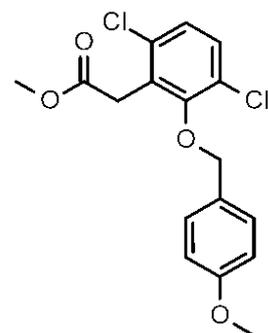
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{H}$ : 7.22 (d, 1H), 6.96 (d, 1H), 6.13 (br. s., 1H), 3.91 (s, 2H), 3.74 (s, 3H).

## 【0168】

1.6 メチル2-[3,6-ジクロロ-2-[(4-メトキシフェニル)メトキシ]フェニル]アセテート

1-(クロロメチル)-4-メトキシ-ベンゼン(13.6 mL, 101 mmol)をアセトン(230 mL)中のメチル2-(3,6-ジクロロ-2-ヒドロキシ-フェニル)アセテート(21.5 g, 91.5 mmol)および炭酸カリウム(14.0 g, 101 mmol)の懸濁液に加えた。混合物を室温で72時間攪拌した。混合物をろ過し、ろ液を減圧下で濃縮した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製したところ、メチル2-[3,6-ジクロロ-2-[(4-メトキシフェニル)メトキシ]フェニル]アセテート(22.5 g, 69%)が黄色の固体として得られた。

## 【化41】



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{H}$ : 7.42 - 7.34 (m, 2H), 7

10

20

30

40

50

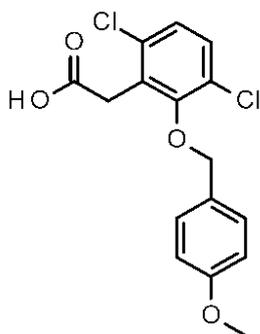
. 31 (d, 1H)、7.15 (d, 1H)、6.97 - 6.89 (m, 2H)、4.95 (s, 2H)、3.84 (s, 3H)、3.81 (s, 2H)、3.70 (s, 3H)

【0169】

1.7 2 - [3, 6 - ジクロロ - 2 - [(4 - メトキシフェニル)メトキシ]フェニル]酢酸

水 (127 mL) 中の水酸化ナトリウム (12.7 g, 317 mmol) の溶液をメタノール (127 mL) 中のメチル 2 - [3, 6 - ジクロロ - 2 - [(4 - メトキシフェニル)メトキシ]フェニル]アセテート (22.5 g, 63.3 mmol) の溶液に加え、混合物を3時間にわたって還流状態で加熱した。混合物を室温に冷まし、減圧下で濃縮した。残渣を水 (100 mL) で希釈し、混合物を塩酸 (180 mL, 2.0 M) の添加によって pH 1 になるまで酸性化したところ、沈殿物が形成された。混合物をろ過し、ろ取物をジクロロメタン (150 mL) に溶解させた。混合物を  $MgSO_4$  上で乾燥させ、疎水性フリットに通し、減圧下で濃縮した。粗生成物をジクロロメタン - イソヘキサンから再結晶化させたところ、2 - [3, 6 - ジクロロ - 2 - [(4 - メトキシフェニル)メトキシ]フェニル]酢酸 (15.0 g, 69%) がベージュ色の固体として得られた。

【化42】



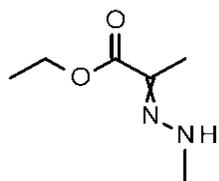
$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ : 7.40 - 7.34 (m, 2H)、7.32 (d, 1H)、7.15 (d, 1H)、6.95 - 6.86 (m, 2H)、4.96 (s, 2H)、3.83 (s, 2H)、3.82 (s, 3H) .

【0170】

1.8 エチル (2E/Z) - 2 - (メチルヒドラゾノ) プロパノエート

クロロホルム (20 mL) 中のメチルヒドラジン (5.00 g, 109 mmol) の溶液を0 でクロロホルム (60 mL) 中のエチル 2 - オキソプロパノエート (12.9 g, 111 mmol) および  $MgSO_4$  (13.3 g, 111 mmol) の懸濁液に加えた。反応混合物を室温に温め、さらに16時間攪拌した。反応物をろ過し、ろ液を減圧下で濃縮したところ、E/Z異性体の混合物としてのエチル - 2 - (メチルヒドラゾノ) プロパノエート (15.1 g, 96%) が黄色の油として得られた。

【化43】



メジャー異性体についての $^1H$  NMRデータ: (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ : 5.58 (br. s, 1H)、4.30 (q, 2H)、3.24 (s, 3H)、1.92 (s, 3H)、1.34 (t, 3H) .

【0171】

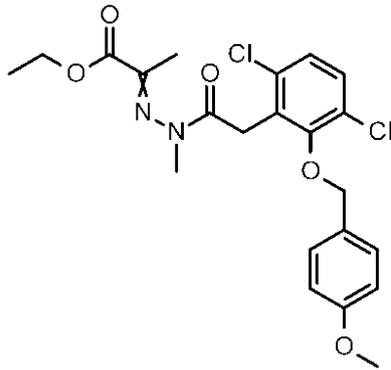
1.9 エチル 2 - [[2 - [3, 6 - ジクロロ - 2 - [(4 - メトキシフェニル)メト

キシ]フェニル]アセチル]-メチル-ヒドラゾノ]プロパノエート

塩化オキサリル(0.15 mL、1.8 mmol)をジクロロメタン(7.3 mL)とN,N-ジメチルホルムアミド(0.1 mL)との混合物中の2-[3,6-ジクロロ-2-[(4-メトキシフェニル)メトキシ]フェニル]酢酸(0.50 g、1.5 mmol)の溶液に滴下して加えた。混合物を泡立ちが停止するまで30分間攪拌した。混合物を減圧下で濃縮し、残渣をジクロロメタン(5.0 mL)に溶解させ、次に0 でジクロロメタン(7.4 mL)中のエチル(2E/Z)-2-(メチルヒドラゾノ)プロパノエート(0.21 g、1.5 mmol)およびピリジン(0.40 mL、3.2 mmol)の溶液に加えた。混合物を室温に温め、次に16時間攪拌した。混合物をHClの水溶液(20 mL、2.0 M)およびNaHCO<sub>3</sub>の飽和水溶液(20 mL)で洗浄した。有機抽出物をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させ、疎水性フリットに通し、減圧下で濃縮した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製したところ、エチル(2E/Z)-2-[[2-[3,6-ジクロロ-2-[(4-メトキシフェニル)メトキシ]フェニル]アセチル]-メチル-ヒドラゾノ]プロパノエート(0.12 g、17%)がオレンジ色の油として得られた。

10

【化44】



20

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.41 - 7.34 (m, 2H), 7.31 - 7.27 (m, 1H), 7.15 (d, 1H), 6.88 (d, 2H), 4.94 (s, 2H), 4.33 (q, 2H), 4.19 (s, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 1.36 (t, 3H).

30

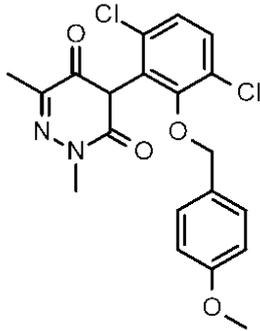
【0172】

1.10 4-[3,6-ジクロロ-2-[(4-メトキシフェニル)メトキシ]フェニル]-2,6-ジメチル-ピリダジン-3,5-ジオン

1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン[DBU](0.27 mL、1.6 mmol)をマイクロ波バイアル中において、アセトニトリル(3.0 mL)中のエチル(2E/Z)-2-[[2-[3,6-ジクロロ-2-[(4-メトキシフェニル)メトキシ]フェニル]アセチル]-メチル-ヒドラゾノ]プロパノエート(0.30 g、0.64 mmol)の溶液に加えた。混合物を125 で45分間加熱し、次に室温に冷ました。混合物を酢酸エチル(10 mL)で希釈し、次に塩酸(10 mL、2.0 M)で洗浄した。組み合わされた有機抽出物をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させ、疎水性フリットに通し、減圧下で濃縮した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製したところ、4-[3,6-ジクロロ-2-[(4-メトキシフェニル)メトキシ]フェニル]-5-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-ピリダジン-3-オン(0.14 g、53%)が白色の発泡体として得られた。

40

## 【化45】



10

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{H}$ : 7.44 (d, 1H)、7.26 (d, 1H)、7.10 - 7.03 (m, 2H)、6.82 - 6.76 (m, 2H)、6.02 (br. s., 1H)、5.03 (d, 1H)、4.66 (d, 1H)、3.80 (s, 3H)、3.72 (s, 3H)、2.25 (s, 3H)。

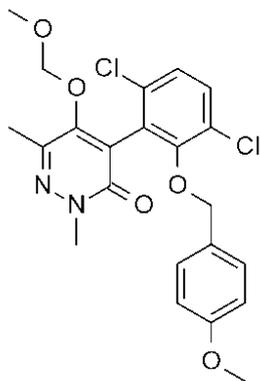
## 【0173】

1.11 4-[3,6-ジクロロ-2-[(4-メトキシフェニル)メトキシ]フェニル]-5-(メトキシメトキシ)-2,6-ジメチル-ピリダジン-3-オン

水素化ナトリウム(0.076 g、1.9 mmol)を0 でN,N-ジメチルホルムアミド(4.8 mL)中の4-[3,6-ジクロロ-2-[(4-メトキシフェニル)メトキシ]フェニル]-5-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-ピリダジン-3-オン(0.40 g、0.95 mmol)の溶液に加え、混合物を10分間攪拌した。クロロメチルメチルエーテル(0.15 g、1.9 mmol)を加え、混合物を室温に温めた。混合物を30分間攪拌し、次に酢酸エチル(10 mL)および水(10 mL)で希釈し、次に分離した。有機抽出物を $\text{MgSO}_4$ 上で乾燥させ、疎水性フリットに通し、減圧下で濃縮した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製したところ、4-[3,6-ジクロロ-2-[(4-メトキシフェニル)メトキシ]フェニル]-5-(メトキシメトキシ)-2,6-ジメチル-ピリダジン-3-オン(0.37 g、83%)が無色油として得られた。

20

## 【化46】



30

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{H}$ : 7.42 (d, 1H)、7.24 (d, 1H)、7.10 (d, 2H)、6.81 (d, 2H)、5.07 (d, 1H)、4.73 - 4.70 (m, 1H)、4.69 - 4.67 (m, 1H)、4.65 (d, 1H)、3.80 (s, 3H)、3.71 (s, 3H)、3.29 (s, 3H)、2.30 (s, 3H)。

40

## 【0174】

1.12 4-(3,6-ジクロロ-2-ヒドロキシ-フェニル)-5-(メトキシメトキシ)-2,6-ジメチル-ピリダジン-3-オン

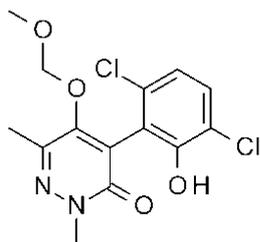
2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノン[DDQ](0.11 g、0

50

．50 mmol) をジクロロメタン (1.2 mL) 中の 4 - [ 3 , 6 - ジクロロ - 2 - [ ( 4 - メトキシフェニル ) メトキシ ] フェニル ] - 5 - ( メトキシメトキシ ) - 2 , 6 - ジメチル - ピリダジン - 3 - オン ( 0.11 g , 0.24 mmol ) の溶液に加えた。混合物を 24 時間攪拌した。混合物を水 ( 10 mL ) の添加によってクエンチし、次に分離した。水層をジクロロメタン ( 2 × 10 mL ) で抽出した。組み合わされた有機抽出物を  $MgSO_4$  上で乾燥させ、ろ過し、減圧下で濃縮した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製したところ、4 - ( 3 , 6 - ジクロロ - 2 - ヒドロキシ - フェニル ) - 5 - ( メトキシメトキシ ) - 2 , 6 - ジメチル - ピリダジン - 3 - オン ( 0.055 g , 6.7% ) が赤色の固体として得られた。

## 【化 47】

10



$^1H$  NMR ( 400 MHz ,  $CDCl_3$  ) :  $\delta$  : 7.35 ( d , 1 H ) , 7.03 ( d , 1 H ) , 4.72 ( d , 1 H ) , 4.62 ( d , 1 H ) , 3.81 ( s , 3 H ) , 3.34 ( s , 3 H ) , 2.40 ( s , 3 H ) .

20

## 【 0175】

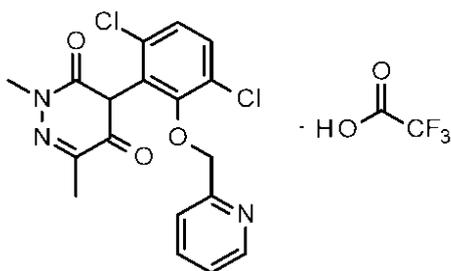
1.13 4 - [ 3 , 6 - ジクロロ - 2 - ( 2 - ピリジルメトキシ ) フェニル ] - 2 , 6 - ジメチル - ピリダジン - 3 , 5 - ジオントリフルオロ酢酸塩 ( 表 1 中に定義される化合物 1.01 )

炭酸カリウム ( 0.044 g , 0.32 mmol ) をアセトン ( 2.0 mL ) 中の 4 - ( 3 , 6 - ジクロロ - 2 - ヒドロキシ - フェニル ) - 5 - ( メトキシメトキシ ) - 2 , 6 - ジメチル - ピリダジン - 3 - オン ( 0.050 g , 0.14 mmol ) および 2 - ( プロモメチル ) ピリジン臭化水素酸塩 ( 0.073 g , 0.29 mmol ) の溶液に加え、混合物を 60 で 4 時間加熱した。混合物を室温に冷まし、次にろ過し、ろ液を減圧下で濃縮した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製したところ、オレンジ色の油 ( 0.012 g ) が得られた。この材料をメタノール ( 0.14 mL ) に溶解させ、HCl の水溶液 ( 2.0 M , 0.041 mL , 0.083 mmol ) を加えた。混合物を一晩攪拌し、次に減圧下で濃縮した。粗材料を分取 HPLC (  $H_2O$  - MeCN 中 0.1% の TFA で溶離しながら ) によって精製したところ、4 - [ 3 , 6 - ジクロロ - 2 - ( 2 - ピリジルメトキシ ) フェニル ] - 5 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチル - ピリダジン - 3 - オントリフルオロアセテート ( 0.0046 g , 6% ) が無色油として得られた。

30

## 【化 48】

40



$^1H$  NMR ( 400 MHz , メタノール -  $d_4$  ) :  $\delta$  : 8.65 ( dd , 1 H ) , 8.33 ( dt , 1 H ) , 7.84 - 7.73 ( m , 2 H ) , 7.58 ( d , 1 H ) , 7.42 ( d , 1 H ) , 5.37 - 5.29 ( m , 1 H ) , 5.26 - 5.16 ( m , 1 H ) ,

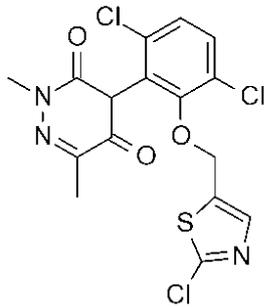
50

3.55 (s, 3H)、2.25 (s, 3H) .

【0176】

実施例2 4-[3,6-ジクロロ-2-[(2-クロロチアゾール-5-イル)メトキシ]フェニル]-2,6-ジメチル-ピリダジン-3,5-ジオンの調製

【化49】



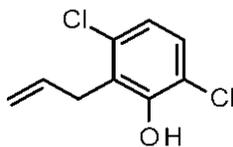
10

2.1 2-アリル-3,6-ジクロロ-フェノール

2-アリルオキシ-1,4-ジクロロ-ベンゼン(1.0g、4.9mmol、1.0当量)と、N,N-ジメチルホルムアミド(0.1mL)との混合物を1時間にわたって220の外部温度で加熱した。混合物を室温に冷まし、減圧下で濃縮したところ、2-アリル-3,6-ジクロロ-フェノールが褐色の油(0.99g、99%)として得られた。

20

【化50】



$^1\text{H}$  NMR(400MHz、 $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{H}$ : 7.18-7.08(1H, m) 6.95-6.85(1H, m) 6.02-5.84(1H, m) 5.71(1H, s) 5.14-4.99(2H, m) 3.59(2H, dt) .

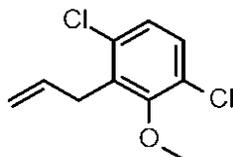
【0177】

30

2.2 2-アリル-1,4-ジクロロ-3-メトキシ-ベンゼン

ヨードメタン(12.9mL、207mmol)をアセトン(490mL)中の2-アリル-3,6-ジクロロ-フェノール(40.0g、197mmol)および炭酸カリウム(30.2g、217mmol)の懸濁液に加え、混合物を25で24時間攪拌した。混合物をろ過し、ろ液を減圧下で濃縮した。残渣をジエチルエーテル(150mL)と水(150mL)との混合物に溶解させ、次に分離した。有機抽出物を $\text{MgSO}_4$ 上で乾燥させ、疎水性フリットに通し、減圧下で濃縮したところ、2-アリル-1,4-ジクロロ-3-メトキシ-ベンゼン(38.0g、89%)がオレンジ色の油として得られた。

【化51】



40

$^1\text{H}$  NMR(400MHz、 $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{H}$ : 7.23-7.17(m, 1H)、7.14-7.07(m, 1H)、6.03-5.90(m, 1H)、5.12-4.96(m, 2H)、3.86(s, 3H)、3.58(td, 2H) .

【0178】

2.3 2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシ-フェニル)酢酸

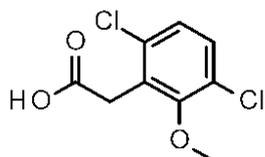
塩化ルテニウム(III)水和物(0.355g、1.71mmol)を水(250m

50

L)と、アセトニトリル(170 mL)と、酢酸エチル(170 mL)との混合物中の2-アリル-1,4-ジクロロ-3-メトキシ-ベンゼン(18.6 g、85.7 mmol)の溶液に加えた。メタ過ヨウ素酸ナトリウム(91.8 g、428 mmol)を30分間の期間にわたって少しずつ加えた。混合物を10分間攪拌し、次に5 に冷却した。混合物を2時間にわたるメタ重亜硫酸ナトリウム(65質量%)の水溶液の添加によってクエンチした。混合物を塩水(200 mL)で希釈し、次に分離した。水層を酢酸エチル(3×200 mL)で抽出した。組み合わされた有機抽出物をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させ、ろ過し、減圧下で濃縮した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製したところ、2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシ-フェニル)酢酸(11.9 g、59%)が白色の固体として得られた。

10

## 【化52】



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ : 7.28 (d, 1H), 7.14 (d, 1H), 3.93 (s, 2H), 3.88 (s, 3H).

## 【0179】

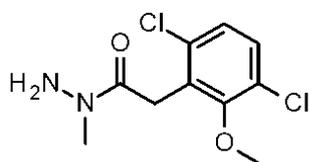
2.4 2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシ-フェニル)-N-メチル-アセトヒドラジド

20

EDC塩酸塩[N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N'-エチルカルボジイミド塩酸塩、CAS番号:25952-53-8](0.98 g、5.1 mmol)をジクロロメタン(21 mL)中の2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシ-フェニル)酢酸(1.0 g、4.3 mmol)の溶液に加えた。混合物を20分間攪拌し、メチルヒドラジン(0.20 g、0.22 mL、4.3 mmol)を加えた。反応物を21時間攪拌した。混合物を減圧下で濃縮し、粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製した。所望のヒドラジド2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシ-フェニル)-N-メチル-アセトヒドラジド(0.667 g、60%)が無色油として得られ、それを静置するとすぐに固化した。

30

## 【化53】



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 7.26 - 7.19 (m, 1H), 7.17 - 7.06 (m, 1H), 4.52 (br. s., 1H), 4.26 - 3.89 (m, 3H), 3.86 (s, 3H), 3.24 (s, 1H), 3.29 - 3.19 (m, 2H).

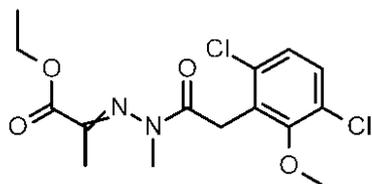
40

## 【0180】

2.5 エチル2-[[2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシ-フェニル)アセチル]-メチル-ヒドラゾノ]プロパノエート

ピルビン酸エチル(0.29 g、0.28 mL、2.5 mmol)をエタノール(12 mL)中の2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシ-フェニル)-N-メチル-アセトヒドラジド(0.65 g、2.5 mmol)の溶液に加え、混合物を2時間にわたって還流状態で加熱した。混合物を減圧下で濃縮したところ、エチル2-[[2-(3,6-ジクロロ-2-メトキシ-フェニル)アセチル]-メチル-ヒドラゾノ]プロパノエート(0.866 g、97%)が無色油として得られた。

## 【化54】



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 7.27 - 7.21 (m, 1H)、7.12 (d,  $J = 8.7$ , 1H)、4.33 (q,  $J = 7.1$ , 2H)、4.20 (s, 2H)、3.84 (s, 3H)、3.42 (s, 3H)、2.33 (s, 3H)、1.37 (t,  $J = 7.2$ , 3H) .

10

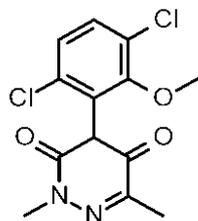
## 【0181】

2.6 4 - (3,6 - ジクロロ - 2 - メトキシ - フェニル) - 2,6 - ジメチル - ピリダジン - 3,5 - ジオン

1,8 - ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデカ - 7 - エン[DBU] (0.90 g、0.89 mL、5.9 mmol) をアセトニトリル (12 mL) 中のエチル 2 - [[2 - (3,6 - ジクロロ - 2 - メトキシ - フェニル) アセチル] - メチル - ヒドラゾノ] プロパノエート (0.85 g、2.4 mmol) の溶液に加えた。混合物をマイクロ波照射によって125 で45分間加熱し、次に周囲温度に冷ました。混合物を酢酸エチル (30 mL) で希釈し、次に希塩酸 (20 mL、2.0 M) で洗浄した。有機抽出物を  $\text{MgSO}_4$  上で乾燥させ、ろ過し、減圧下で濃縮した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製したところ、4 - (3,6 - ジクロロ - 2 - メトキシ - フェニル) - 2,6 - ジメチル - ピリダジン - 3,5 - ジオン (0.317 g、43%) が黄色の固体として得られた。

20

## 【化55】



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  (ppm): 10.70 (br. s., 1H)、7.56 (d,  $J = 8.7$ , 1H)、7.36 (d,  $J = 8.7$ , 1H)、3.60 (s, 3H)、3.58 (s, 3H)、2.24 (s, 3H) .

30

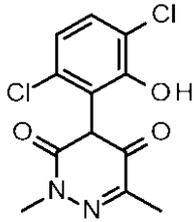
## 【0182】

2.7 4 - (3,6 - ジクロロ - 2 - ヒドロキシ - フェニル) - 2,6 - ジメチル - ピリダジン - 3,5 - ジオン

臭化水素酸 (48% の水溶液) (0.94 g、0.63 mL、5.6 mmol) を 4 - (3,6 - ジクロロ - 2 - メトキシ - フェニル) - 2,6 - ジメチル - ピリダジン - 3,5 - ジオン (0.10 g、0.32 mmol) に加え、混合物を4時間にわたって還流状態で加熱した。混合物を周囲温度に冷まし、次に酢酸エチル (3 x 10 mL) で抽出した。組み合わせられた有機抽出物を  $\text{MgSO}_4$  上で乾燥させ、ろ過し、減圧下で濃縮したところ、4 - (3,6 - ジクロロ - 2 - ヒドロキシ - フェニル) - 2,6 - ジメチル - ピリダジン - 3,5 - ジオン (64 mg、67%) がオレンジ色の発泡体として得られた。

40

## 【化56】



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm): 10.49 (br. s., 1H), 9.52 (br. s., 1H), 7.40 (d,  $J = 8.7$ , 1H), 7.00 (d,  $J = 8.6$ , 1H), 3.56 (s, 3H), 2.21 (s, 3H).

10

## 【0183】

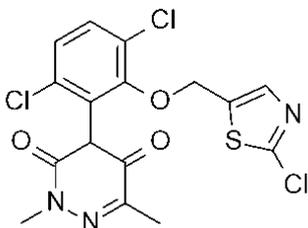
2.8 4-[3,6-ジクロロ-2-[(2-クロロチアゾール-5-イル)メトキシ]フェニル]-2,6-ジメチル-ピリダジン-3,5-ジオン(表1中に定義される化合物1.19)

水素化ナトリウム(鉱油中60%) (0.11 g, 2.8 mmol)を $\text{N}_2$ 雰囲気下においてN,N-ジメチルホルムアミド(6.6 mL)中で懸濁させた。N,N-ジメチルホルムアミド(6.6 mL)中の4-(3,6-ジクロロ-2-ヒドロキシ-フェニル)-2,6-ジメチル-ピリダジン-3,5-ジオン(0.40 g, 1.3 mmol)の溶液を周囲温度で加えた。混合物を5分間攪拌したところ、黄色の溶液が得られた。N,N-ジメチルホルムアミド(1.0 mL)中の2-クロロ-5-(クロロメチル)チアゾール(0.25 g, 1.5 mmol)の溶液を加え、混合物を3時間攪拌したところ、沈殿物が形成された。混合物を水(10 mL)と氷(10 g)との混合物に注ぎ、次に希塩酸(10 mL, 2.0 M)の添加によってpH1になるまで酸性化した。混合物を酢酸エチル(3×10 mL)で抽出し、組み合わされた有機抽出物を $\text{MgSO}_4$ 上で乾燥させ、疎水性フリットに通し、減圧下で濃縮した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって部分的に精製したところ、白色の発泡体を得られた。分取HPLCによるさらなる精製により、生成物4-[3,6-ジクロロ-2-[(2-クロロチアゾール-5-イル)メトキシ]フェニル]-5-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-ピリダジン-3-オン(242 mg, 42%)が白色の固体として得られた。

20

30

## 【化57】



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm): 10.76 (s, 1H), 7.61 (d,  $J = 8.7$ , 1H), 7.55 (s, 1H), 7.42 (d,  $J = 8.7$ , 1H), 5.15 - 5.10 (m, 1H), 5.05 - 4.96 (m, 1H), 3.56 (s, 3H), 2.22 (s, 3H).

40

## 【0184】

化合物1.01、1.02、1.03、1.04、1.06、1.12、1.13、1.14、1.19、1.20、1.21、1.23、1.24、1.25、1.27、1.33、1.34、1.35、1.40、4.19、4.40、5.01および5.02を、上述される一般的な方法を用いて調製した。以下の表6は、これらの化合物の構造およびNMR特性評価データを示す。

## 【0185】

表6 式(1)(式中、Tが $T_p$ であり、 $X^{23}$ がHであり、 $X^{24}$ がClであり、GがHであり、 $R^1$ 、

50

R<sup>2</sup>、X<sup>21</sup>、X<sup>22</sup>およびDが表中に示されるとおりである。)の化合物についての物理的データ。ハイフンまたは「~」が、分子の残りの部分への結合点を示す。

【表 6 - 1】

化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X <sup>21</sup>	X <sup>22</sup>	D	NMRの詳細
1.01	Me	Me	Cl	H	2-ピリジル-	(トリフルオロ酢酸塩として) <sup>1</sup> H NMR (400 MHz, <i>d4</i> -メタノール) δ <sub>H</sub> : 8.65 (dd, 1H), 8.33 (dt, 1H), 7.84-7.73 (m, 2H), 7.58 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 5.37-5.29 (m, 1H), 5.26-5.16 (m, 1H), 3.55 (s, 3H), 2.25 (s, 3H).
1.02	Me	Me	Cl	H	3-ピリジル-	<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10.87 (bs, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.52 (s, 1H), 7.91 (d, J=7.84, 1H), 7.67-7.61 (m, 2H), 7.42 (d, J=8.72, 1H), 5.04 (d, J=12.3, 1H), 4.94 (d, J=12.3, 1H), 3.48 (s, 3H), 2.15 (s, 3H).
1.03	Me	Me	Cl	H	4-ピリジル-	<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10.89 (bs, 1H), 8.69 (s, 2H), 7.64 (d, J=8.72, 1H), 7.45-7.43 (m, 3H), 5.11 (d, J=14.4, 1H), 4.97 (d, J=14.64, 1H), 3.41 (s, 3H), 2.13 (s, 3H).
1.04	Me	Me	Cl	H	2-チアゾリル-	<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10.82 (bs, 1H), 7.76 (s, 2H), 7.64 (d, J=8.7, 1H), 7.45 (d, J=8.7, 1H), 5.20 (d, J=12.2, 1H), 5.10 (d, J=12.2, 1H), 3.53 (s, 3H), 2.20 (s, 3H).

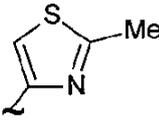
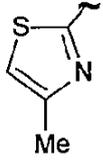
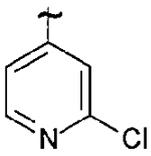
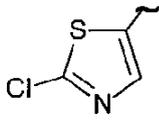
10

20

30

40

【表 6 - 2】

化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X <sup>21</sup>	X <sup>22</sup>	D	NMR の詳細
1.06	Me	Me	Cl	H	5-チアゾリル-	<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10.77 (bs, 1H), 9.08 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.60 (d, J=8.7, 1H), 7.41 (d, J=8.7, 1H), 5.17 (d, J=11.6, 1H), 5.04 (d, J=11.6, 1H), 3.57 (s, 3H), 2.21 (s, 3H).
1.12	Me	Me	Cl	H		<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10.63 (bs, 1H), 7.58 (d, J=8.7, 1H), 7.38 (d, J=8.7, 1H), 7.18 (s, 1H), 4.89 (d, J=11.6, 1H), 4.80 (d, J=11.5, 1H), 3.53 (s, 3H), 2.57 (s, 3H), 2.18 (s, 3H).
1.13	Me	Me	Cl	H		<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10.79 (bs, 1H), 7.63 (d, J=8.7, 1H), 7.44 (d, J=8.7, 1H), 7.26 (s, 1H), 5.13 (d, J=12.2, 1H), 5.03 (d, J=12.3, 1H), 3.53 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.19 (s, 3H).
1.14	Me	Me	Cl	H		<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10.85 (bs, 1H), 8.32 (d, J=5.0, 1H), 7.61 (d, J=8.7, 1H), 7.41 (d, J=8.7, 1H), 7.17 (d, J=4.4, 2H), 5.02 (d, J=14.2, 1H), 4.88 (d, J=14.1, 1H), 3.41 (s, 3H), 2.11 (s, 3H).
1.19	Me	Me	Cl	H		<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10.75 (s, 1H), 7.61 (d, J=8.64, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.42 (d, J=8.72, 1H), 5.13 (d, J=12.3, 1H), 5.01 (d, J=12.3, 1H), 3.56 (s, 3H), 2.22 (s, 3H).

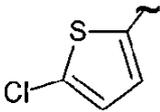
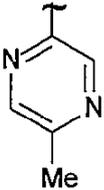
10

20

30

40

【表 6 - 3】

化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X <sup>21</sup>	X <sup>22</sup>	D	NMR の詳細
1.20	Me	Me	Cl	H		<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ <sub>H</sub> : 10.75 (s, 1H), 7.60 (d, J = 8.8, 1H), 7.41 (d, J = 8.8, 1H), 6.97 (d, J = 3.8, 1H), 6.87 (d, J = 3.8, 1H), 5.08-4.97 (m, 1H), 4.92-4.82 (m, 1H), 3.57 (s, 3H), 2.23 (s, 3H).
1.21	Me	Me	Cl	H		<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, <i>d</i> <sub>6</sub> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10.75 (br. s., 1H), 8.42 (d, J = 0.9, 1H), 8.29 (d, J = 1.2, 1H), 7.61 (d, J = 8.7, 1H), 7.41 (d, J = 8.8, 1H), 5.05-4.95 (m, 1H), 4.94-4.84 (m, 1H), 3.47 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.13 (s, 3H).
1.23	Me	Me	F	H	3-ピリジル-	<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, <i>d</i> <sub>6</sub> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10.88 (bs, 1H), 8.65 (d, J=3.9, 1H), 8.52 (s, 1H), 7.89 (d, J=7.6, 1H), 7.65-7.59 (m, 2H), 7.18 (t, J=8.7, 1H), 5.06 (d, J=12.2, 1H), 4.93 (d, J=12.2, 1H), 3.48 (s, 3H), 2.16 (s, 3H).
1.24	Me	Me	F	H	4-ピリジル-	<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, <i>d</i> <sub>6</sub> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10.84 (bs, 1H), 8.74 (bs, 2H), 7.68-7.64 (m, 1H), 7.59 (m, 2H), 7.21 (t, J=8.7, 1H), 5.19 (d, J=14.8, 1H), 5.03 (d, J=14.8, 1H), 3.42 (s, 3H), 2.14 (s, 3H).

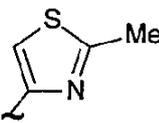
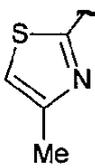
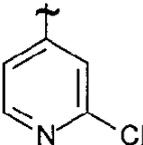
10

20

30

40

【表 6 - 4】

化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X <sup>21</sup>	X <sup>22</sup>	D	NMR の詳細
1.25	Me	Me	F	H	2-チアゾリル	<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, d6-DMSO) δ <sub>H</sub> : 10.88 (bs, 1H), 7.75 (s, 2H), 7.67-7.63 (m, 1H), 7.21 (t, J=8.7, 1H), 5.24 (d, J=12.2, 1H), 5.12 (d, J=12.2, 1H), 3.53 (s, 3H), 2.20 (s, 3H).
1.27	Me	Me	F	H	5-チアゾリル-	<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, d6-DMSO) δ <sub>H</sub> : 10.84 (bs, 1H), 9.08 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.61-7.58 (m, 1H), 7.18-7.14 (m, 1H), 5.21 (d, J=11.6, 1H), 5.06 (d, J=11.6, 1H), 3.55 (s, 3H), 2.19 (s, 3H).
1.33	Me	Me	F	H		<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, d6-DMSO) δ <sub>H</sub> : 10.67 (bs, 1H), 7.62-7.58 (m, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.15 (t, J=8.7, 1H), 4.92 (d, J=11.6, 1H), 4.79 (d, J=11.6, 1H), 3.53 (s, 3H), 2.57 (s, 3H), 2.19 (s, 3H).
1.34	Me	Me	F	H		<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, d6-DMSO) δ <sub>H</sub> : 10.84 (bs, 1H), 7.66-7.62 (m, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.20 (t, J=8.7, 1H), 5.17 (d, J=12.2, 1H), 5.04 (d, J=12.2, 1H), 3.53 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.19 (s, 3H).
1.35	Me	Me	F	H		<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, d6-DMSO) δ <sub>H</sub> : 10.89 (bs, 1H), 8.32 (d, J=5, 1H), 7.66-7.62 (m, 1H), 7.21-7.17 (m, 3H), 5.04 (d, J=14, 1H), 4.87 (d, J=14, 1H), 3.44 (s, 3H), 2.14 (s, 3H).

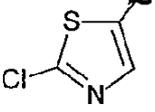
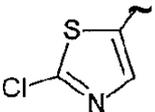
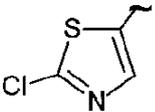
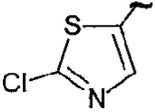
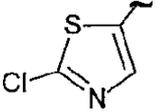
10

20

30

40

【表 6 - 5】

化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X <sup>21</sup>	X <sup>22</sup>	D	NMR の詳細
1.40	Me	Me	F	H		<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, d <sub>6</sub> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10.81 (bs, 1H), 7.64-7.60 (m, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.17 (t, J=8.7, 1H), 5.16 (d, J=12.4, 1H), 5.03 (d, J=12.4, 1H), 3.55 (s, 3H), 2.21 (s, 3H).
4.19	-CH <sub>2</sub> C ≡CH	Me	Cl	H		<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ <sub>H</sub> : 7.35 (d, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.20 (d, 1H), 5.18-5.10 (m, 1H), 5.01-4.87 (m, 2H), 4.73 (dd, 1H), 2.36-2.30 (m, 4H).
4.40	-CH <sub>2</sub> C ≡CH	Me	F	H		<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ <sub>H</sub> : 7.50 (dd, J = 9.0 および 5.6, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.02 (t, J = 8.6, 1H), 5.27 (d, J = 12.2, 1H), 5.02-4.82 (m, 3H), 2.37-2.32 (m, 4H).
5.01	Me	Me	Cl	Cl		<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ <sub>H</sub> : 10.92 (br. s., 1H), 8.04 (s, 1H), 7.54 (br. s., 1H), 5.17-5.08 (m, 1H), 5.06-4.96 (m, 1H), 3.55 (br. s., 3H), 2.21 (br. s., 3H).
5.02	Me	Cl	Cl	H		<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ <sub>H</sub> : 7.34 (d, J = 8.7, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.18 (d, J = 8.7, 1H), 5.19 (dd, J = 12.3 および 0.6, 1H), 4.93 (d, J = 12.8, 1H), 3.71 (s, 3H).

10

20

30

40

## 【 0 1 8 6 】

## 生物学的実施例

## B 1 出芽後適用の有効性

様々な試験種の種子をポット中の標準土壌に播種する： - イヌホオズキ ( *Solanum nigrum* ) ( SOLNI )、アオゲイトウ ( *Amaranthus retroflexus* ) ( AMARE )、アキノエノコログサ ( *Setaria faberi* ) ( SETFA )、イヌビエ ( *Echinochloa crus-galli* ) ( ECHCG )、アメリカアサガオ ( *Ipomoea hederacea* ) ( IPOHE )、ホソムギ ( *Lolium perenne* ) ( LOLPE )。温室において制御された条件

50

下(24/16、昼/夜; 14時間の明時間; 65%の湿度)で8日栽培した後(出芽後)、0.5%のTween 20(ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、CAS RN 9005-64-5)を含有するアセトン/水(50:50)溶液中の技術的な活性成分の製剤による噴霧水溶液を植物に噴霧する。化合物を1000および62.5g/haで適用する。次に、試験植物を温室において制御された条件下(24/16、昼/夜; 14時間の明時間; 65%の湿度)で成長させ、1日2回水を与える。13日後、試験を植物に対して引き起こされた損傷パーセンテージについて評価する。生物学的活性を5段階評価で評価する(5 = 80 ~ 100%; 4 = 60 ~ 79%; 3 = 40 ~ 59%; 2 = 20 ~ 39%; 1 = 0 ~ 19%)。

【0187】

表7 出芽後適用後の式(1)の化合物による雑草種の防除

【表 7】

化合物	適用量 (g/ha)	AMARE	SOLNI	SETFA	LOLPE	ECHCG	IPOHE
1.02	1000	4	5	5	4	4	5
	62.5	4	4	3	2	3	3
1.03	1000	4	5	5	4	5	4
	62.5	1	4	1	1	2	4
1.04	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	5	5	5	3	4	5
1.06	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	4	5	5	4	5	5
1.12	1000	5	5	5	4	4	5
	62.5	3	3	2	1	2	4
1.13	1000	4	5	5	4	5	5
	62.5	3	4	4	2	3	4
1.14	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	5	4	4	3	4	5
1.19	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	5	5	5	5	3	5
1.20	1000	3	5	5	4	5	5
	62.5	1	5	2	2	2	5
1.21	1000	3	4	5	2	4	5
	62.5	2	3	3	1	1	4
1.23	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	4	4	2	2	2	4
1.24	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	2	4	1	1	3	4
1.25	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	5	5	5	4	4	5
1.33	1000	5	5	5	4	4	5
	62.5	3	4	2	2	3	4
1.34	1000	5	5	5	4	5	5
	62.5	4	5	4	3	4	5
1.40	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	5	5	5	5	5	5
4.19	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	5	5	5	5	5	5
4.40	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	4	5	5	5	5	5
5.01	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	3	5	2	2	2	5

10

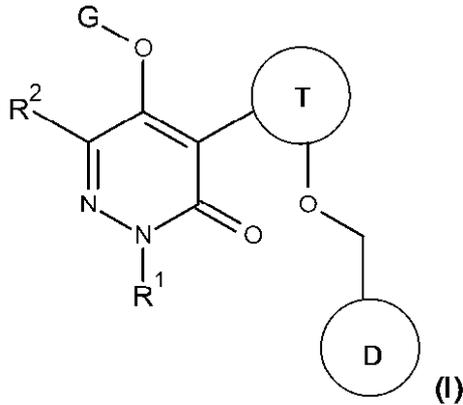
20

30

40

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

〔 1 〕 式 ( I )



10

(式中、

R<sup>1</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>シクロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ-C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>アルケニル、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>ハロアルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>ハロアルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>アルキニルおよびC<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>ハロアルキニルからなる群から選択され、

R<sup>2</sup>は、水素、ハロゲン、シアノ、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>ハロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>ハロアルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルコキシ-C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル-、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシ-C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシ-C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシ-C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル-、C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>シクロアルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>ハロアルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルキニル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>ヒドロキシアルキル-、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルカルボニル-、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル-S(O)<sub>m</sub>-、アミノ、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルアミノ、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>ジアルキルアミノ、-C(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル)=N-O-C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキルおよびC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>ハロアルキニルからなる群から選択され、

20

Gは、水素またはC(O)R<sup>3</sup>であり、

R<sup>3</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキニル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル-S-、-NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>、および1つ以上のR<sup>6</sup>で置換されているフェニルからなる群から選択され、

R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、独立して、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルおよびC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシからなる群から選択されるか、またはR<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、一緒にモルホリニル環を形成することができ、

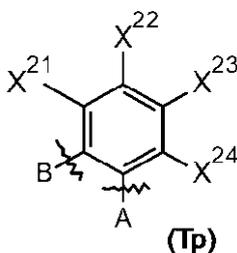
30

R<sup>6</sup>は、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシおよびC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ハロアルコキシからなる群から選択され、および

Tは、窒素、酸素および硫黄から独立して選択される1、2または3つのヘテロ原子を含有する5員または6員単環式ヘテロアリール環系であり、前記5員環系は、X、YおよびR<sup>7</sup>から選択される1つ以上の基で置換され、および前記6員環系は、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>およびR<sup>7</sup>から選択される1つ以上の基で置換され、前記オキシ-アルキル-D部分および前記ピリダジンジオン/ピリダジノン部分は、互いに対してオルトに位置するように環Tを介して結合されており、または

Tは、式(Tp)

40

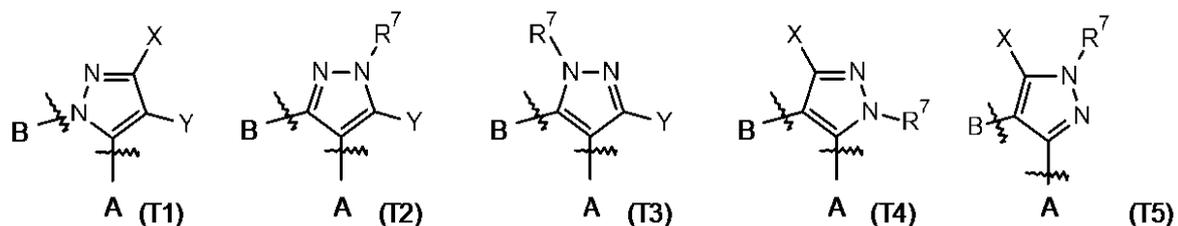


の置換フェニル環であり、

各X、X<sup>3</sup>、X<sup>23</sup>および各Yは、独立して、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコ

50

キシ、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルコキシまたはハロゲンであり、  
 $X^1$ は、オキソ、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルコキシまたはハロゲンであり、  
 $X^2$ および $X^4$ は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルコキシ、オキソまたはハロゲンであり、  
 $X^{21}$ は、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルコキシまたはハロゲンであり、  
 $X^{22}$ および $X^{24}$ は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルコキシまたはハロゲンであり、  
 $R^7$ は、水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルコキシであり、  
Aは、前記オキシ - アルキル - D部分への結合点を示し、およびBは、前記ピリダジンジオン / ピリダジノン部分への結合点を示し、および  
Dは、酸素、窒素および硫黄から独立して選択される1、2または3つのヘテロ原子を含有する置換または非置換の5員または6員単環式ヘテロアリアル環であり、Dが置換されている場合、少なくとも1つの環炭素原子上において $R^8$ で、および / または環窒素原子上において $R^9$ で置換され、  
各 $R^8$ は、独立して、酸素、ヒドロキシル、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ ハロアルコキシ -  $C_1 \sim C_3$ アルキル - 、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ -  $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ -  $C_1 \sim C_3$ アルコキシ -  $C_1 \sim C_3$ アルキル - 、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル、 $C_1 \sim C_6$ ヒドロキシアルキル - 、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニル - 、 $C_1 \sim C_6$ アルキル - S(O)<sub>m</sub> - 、アミノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_6$ ジアルキルアミノ、 $-C(C_1 \sim C_3$ アルキル)<sub>3</sub> = N - O -  $C_1 \sim C_3$ アルキルおよび $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニルであり、  
各 $R^9$ は、独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ -  $C_1 \sim C_2$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_2 \sim C_4$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_4$ アルキニルまたは $C_2 \sim C_4$ ハロアルキニルであり、および  
mは、0、1または2の整数である )  
の化合物、またはその塩もしくはN - オキシド。  
〔2〕Gは、水素またはC(O)R<sup>3</sup>であり、ここで、R<sup>3</sup>は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_3$ アルケニルまたは $C_2 \sim C_3$ アルキニルである、前記〔1〕に記載の化合物。  
〔3〕Dは、置換または非置換の、フリル、チエニル、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、1, 2, 3 - トリアゾリル、1, 2, 4 - トリアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、1, 2, 4 - オキサジアゾリル、1, 3, 4 - オキサジアゾリル、1, 2, 5 - オキサジアゾリル、1, 2, 3 - チアジアゾリル、1, 2, 4 - チアジアゾリル、1, 3, 4 - チアジアゾリル、1, 2, 5 - チアジアゾリル、ピリジル、ピリドニル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニル、1, 2, 3 - トリアジニル、1, 2, 4 - トリアジニルまたは1, 3, 5 - トリアジニル環であり、Dが置換されている場合、少なくとも1つの環炭素原子上において $R^8$ で、および / または環窒素原子上において $R^9$ で置換されている、前記〔1〕または〔2〕に記載の化合物。  
〔4〕Tは、(Tp) および (T1) ~ (T62) :



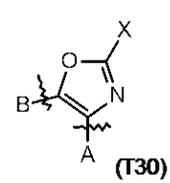
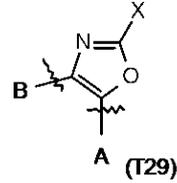
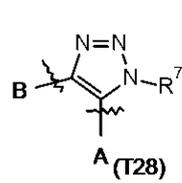
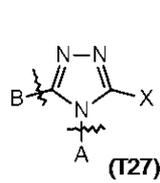
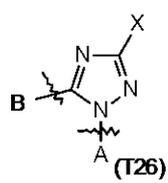
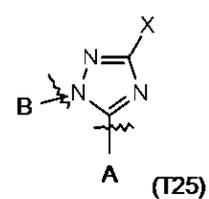
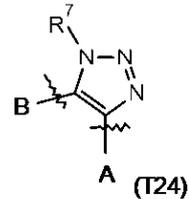
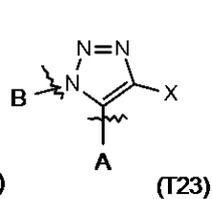
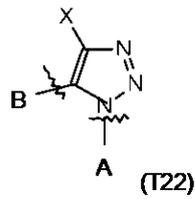
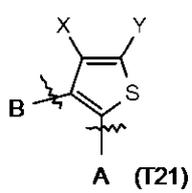
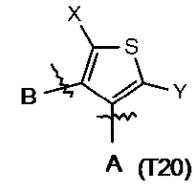
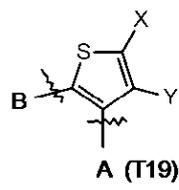
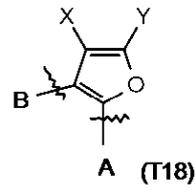
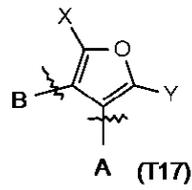
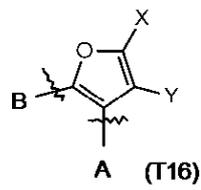
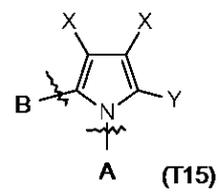
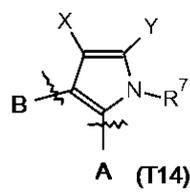
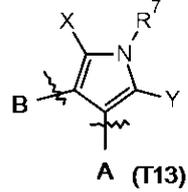
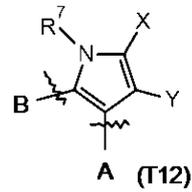
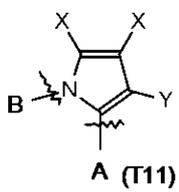
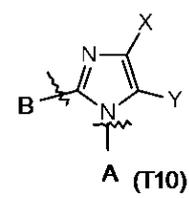
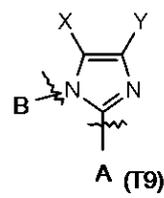
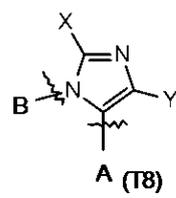
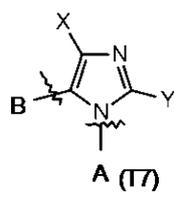
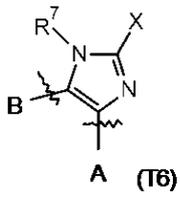
10

20

30

40

50

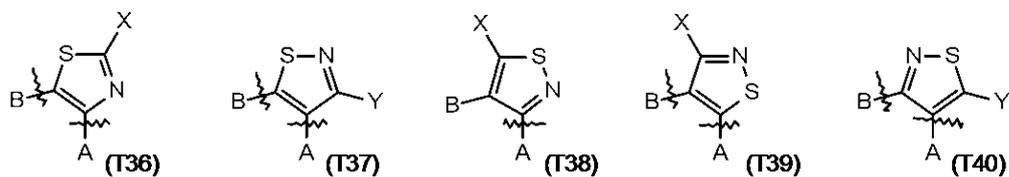
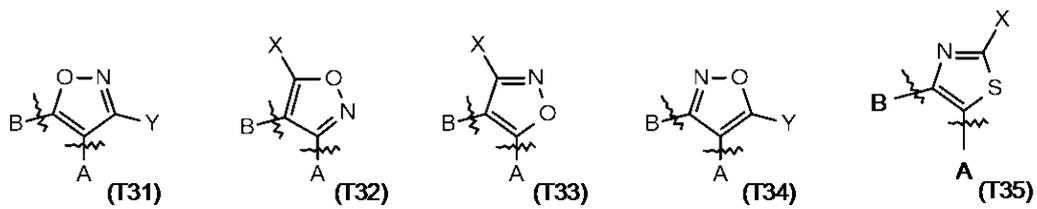


10

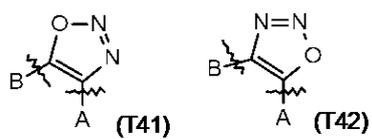
20

30

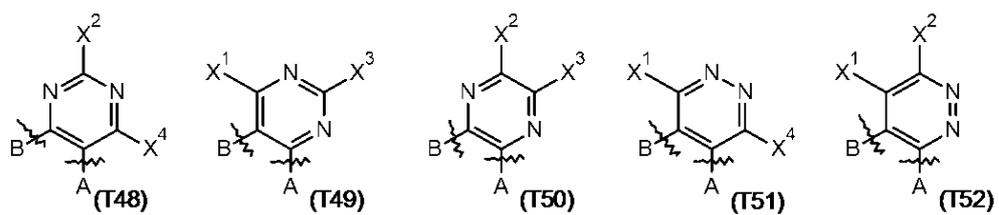
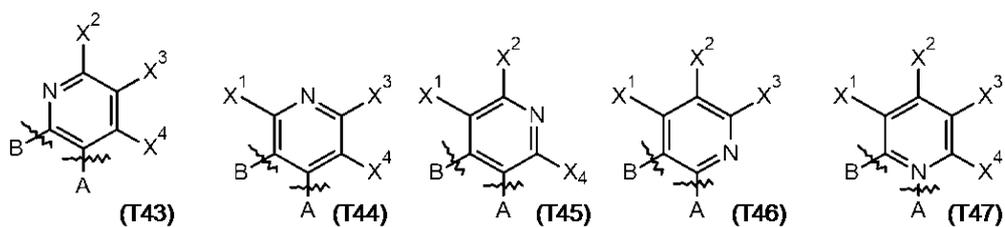
40



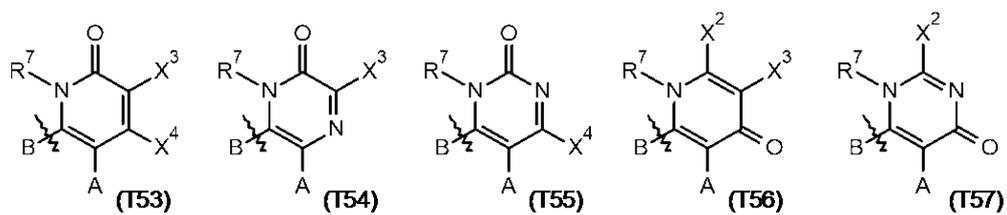
10



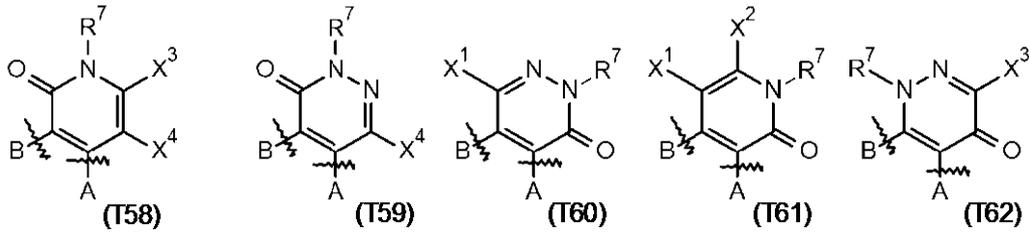
20



30



40

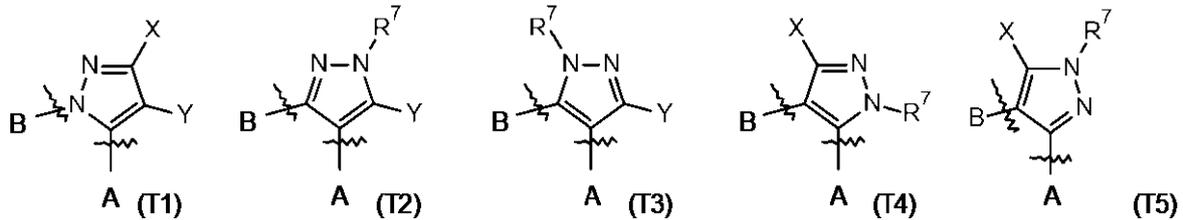


(式中、 $X$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $Y$ 、 $R^7$ 、 $A$ および $B$ は、前記〔1〕に定義されるとおりである)

からなる群から選択される、前記〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の化合物。

10

〔5〕 $T$ は、(Tp)または



(式中、

$X$ 、 $Y$ 、 $R^7$ 、 $A$ および $B$ は、前記〔1〕に定義されるとおりであり、

20

$A$ は、前記オキシ-アルキル-D部分への結合点を示し、および $B$ は、前記ピリダジンジオン/ピリダジノン部分への結合点を示す)

からなる群から選択される任意に置換されたピラゾリル環である、前記〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載の化合物。

〔6〕 $T$ は、(T1)、(T4)および(T5)から選択され、および $X$ は、水素またはハロゲンである、前記〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載の化合物。

〔7〕 $T$ は、(T1)、(T2)および(T3)から選択され、および $Y$ は、水素、 $C_1$ ～ $C_3$ アルキル、 $C_1$ ～ $C_3$ ハロアルキルまたはハロゲンである、前記〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載の化合物。

〔8〕 $T$ は、(T2)、(T3)、(T4)および(T5)から選択され、ここで、 $R^7$ は、 $C_1$ ～ $C_3$ アルキルまたは $C_1$ ～ $C_3$ ハロアルキルである、前記〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載の化合物。

30

〔9〕 $T$ は、(Tp)であり、および $X^{21}$ は、ハロゲン、 $C_1$ ～ $C_3$ アルキルまたは $C_1$ ～ $C_3$ ハロアルキルである、前記〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載の化合物。

〔10〕 $T$ は、(Tp)であり、および $X^{24}$ は、ハロゲン、 $C_1$ ～ $C_3$ アルキルまたは $C_1$ ～ $C_3$ ハロアルキルである、前記〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載の化合物。

〔11〕 $R^1$ は、メチル、エチル、プロピルまたは $C_1$ ハロアルキルである、前記〔1〕～〔10〕のいずれか一項に記載の化合物。

〔12〕 $R^2$ は、水素、 $C_1$ ～ $C_6$ アルキル、 $C_1$ ～ $C_6$ ハロアルキル、 $C_1$ ～ $C_6$ アルコキシ、 $C_1$ ～ $C_3$ アルコキシ- $C_1$ ～ $C_3$ アルキル、 $C_3$ ～ $C_6$ シクロアルキル、 $C_2$ ～ $C_6$ アルケニル、 $C_2$ ～ $C_6$ ハロアルケニル、 $C_2$ ～ $C_6$ アルキニルおよび $C_2$ ～ $C_6$ ハロアルキニルからなる群から選択される、前記〔1〕～〔11〕のいずれか一項に記載の化合物。

40

〔13〕前記〔1〕～〔12〕のいずれか一項に記載の除草性化合物と、農学的に許容できる製剤化補助剤とを含む除草組成物。

〔14〕少なくとも1つの付加的な殺有害生物剤をさらに含む、前記〔13〕に記載の除草組成物。

〔15〕望ましくない植物の成長を制御する方法であって、前記〔1〕～〔12〕のいずれか一項に記載の式(I)の化合物または前記〔13〕もしくは〔14〕に記載の除草組成物を、前記望ましくない植物またはその所在地に適用することを含む方法。

〔16〕前記〔1〕～〔12〕のいずれか一項に記載の式(I)の化合物の除草剤として

50

の使用。

## フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
- |               |           |               |   |
|---------------|-----------|---------------|---|
| A 0 1 N 43/58 | (2006.01) | A 0 1 N 43/58 | B |
| A 0 1 N 43/78 | (2006.01) | A 0 1 N 43/78 | A |
| A 0 1 N 43/60 | (2006.01) | A 0 1 N 43/60 |   |
|               |           | A 0 1 N 43/78 | B |
- (74)代理人 100119013  
弁理士 山崎 一夫
- (74)代理人 100123777  
弁理士 市川 さつき
- (74)代理人 100111796  
弁理士 服部 博信
- (74)代理人 100162422  
弁理士 志村 将
- (72)発明者 シャナハン スティーヴン エドワード  
イギリス アールジー42 6イーワイ パークシャー ブラックネル ジェロッツ ヒル イン  
ターナショナル リサーチ センター シンジエンタ リミテッド内
- (72)発明者 オリオーダン ティモシー ジェレミア コーネリアス  
イギリス アールジー42 6イーワイ パークシャー ブラックネル ジェロッツ ヒル イン  
ターナショナル リサーチ センター シンジエンタ リミテッド内
- 審査官 早乙女 智美

- (56)参考文献 国際公開第2007/119434(WO,A1)  
国際公開第2011/045271(WO,A1)  
特表2013-522339(JP,A)  
国際公開第2014/119770(WO,A1)  
特表2011-507893(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 D  
A 0 1 N  
C A p l u s / R E G I S T R Y / M A R P A T ( S T N )