

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3808897号
(P3808897)

(45) 発行日 平成18年8月16日(2006.8.16)

(24) 登録日 平成18年5月26日(2006.5.26)

(51) Int. Cl.

F I

CO7D 261/04	(2006.01)	CO7D 261/04	CSP
CO7D 413/04	(2006.01)	CO7D 413/04	
CO7D 413/06	(2006.01)	CO7D 413/06	
AO1N 25/32	(2006.01)	AO1N 25/32	
AO1N 43/80	(2006.01)	AO1N 43/80	IOI

請求項の数 16 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願平7-508971
 (86) (22) 出願日 平成6年9月8日(1994.9.8)
 (65) 公表番号 特表平9-504007
 (43) 公表日 平成9年4月22日(1997.4.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1994/003008
 (87) 国際公開番号 W01995/007897
 (87) 国際公開日 平成7年3月23日(1995.3.23)
 審査請求日 平成13年9月7日(2001.9.7)
 (31) 優先権主張番号 P4331448.1
 (32) 優先日 平成5年9月16日(1993.9.16)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者
 ヘキスト・シェーリング・アグレボ・ゲゼ
 ルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハ
 フツング
 ドイツ連邦共和国、デー-13509 ベ
 ルリン、ミラウストラーセ、54
 (74) 代理人
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人
 弁理士 三原 恒男
 (74) 代理人
 弁理士 奥村 義道

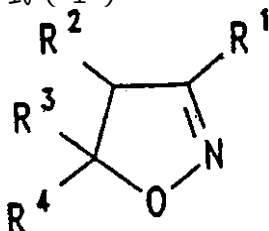
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 置換イソキサゾリン、それらの製造方法、それらを含む剤および葉害軽減剤としてそれらを使用する方法

(57) 【特許請求の範囲】

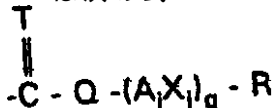
【請求項1】

式(I)

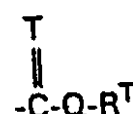


(I)

〔上式中、
 R¹は次の式



または

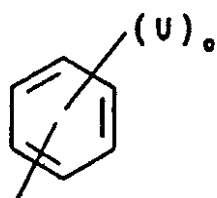


(上式中、R、R¹、T、Q、A_i、X_iおよびqはそれぞれ後で定義される意味を有する)で表されるアシル基を意味し、

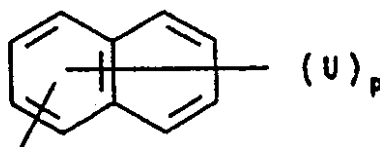
R²は水素を意味し、

R³およびR⁴は互いに無関係に、

C₁-C₁₈-アルキル、C₃-C₁₂-シクロアルキル、C₂-C₈-アルケニルまたはC₂-C₈-アルキニル、あるいは次の式



または



{ 上記各式中、

(U) は同一または相異なる基であって、互いに無関係に水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノまたは C_1-C_8 -ハロアルキル、 C_1-C_8 -ハロアルコキシ、 C_1-C_8 -アルキル、 C_1-C_8 -アルコキシ、モノ-(C_1-C_4 -アルキル)-アミノ、ジ-(C_1-C_4 -アルキル)-アミノ、 C_1-C_8 -アルキルチオまたは C_1-C_8 -アルキルスルホニル { ここで、後の 8 種の基のおのおのは非置換であるかまたはハロゲン、 C_1-C_8 -ハロアルコキシ、ニトロ、シアノ、ヒドロキシ、 C_1-C_8 -アルコキシおよび 1 個またはそれ以上の CH_2 -基が酸素によって置換されている C_1-C_8 -アルコキシ基、および C_1-C_8 -アルキルチオ、 C_1-C_6 -アルキルスルフィニル、 C_1-C_6 -アルキルスルホニル、 C_2-C_8 -アルケニルチオ、 C_2-C_8 -アルキニルチオ、 C_2-C_8 -アルケニルオキシ、 C_2-C_8 -アルキニルオキシ、 C_3-C_7 -シクロアルキル、 C_3-C_7 -シクロアルコキシ、モノ-およびジ-(C_1-C_4 -アルキル)-アミノおよび (C_1-C_8 -アルコキシ)-カルボニルからなる群からの 1 個またはそれ以上の同一または相異なる置換基によって置換されている } を意味し、そして

o は 1 ないし 5 の整数であり、そして

p は 1 ないし 7 の整数である基を意味する }

またはフリル、チエニル、ピロリル、ピラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、ピリジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニルおよびキノリニルからなる群からの 1 個のヘテロアリール基であって、それぞれ非置換であるかまたは 1 個またはそれ以上の上記の基 U によって置換されているものであり、

R は水素、 C_1-C_{18} -アルキル、 C_3-C_{12} -シクロアルキル、 C_2-C_8 -アルケニルまたは C_2-C_8 -アルキニル、ヘテロシクリル、フェニルまたはヘテロアリール、{ ここで後に挙げた 7 種の基のおのおのは互いに無関係に非置換であるかまたはハロゲン、シアノ、チオ、ニトロ、ヒドロキシ、 C_1-C_8 -アルキル (後者は環状基である場合のみ)、 C_1-C_8 -ハロアルキル、 C_1-C_8 -アルコキシ、 C_2-C_8 -アルケニルオキシ、 C_2-C_8 -アルキニルオキシ、 C_1-C_8 -ハロアルコキシ、 C_1-C_8 -アルキルチオ、 C_2-C_8 -アルケニルチオ、 C_2-C_8 -アルキニルチオ、 C_3-C_7 -シクロアルキル、 C_3-C_7 -シクロアルコキシ、式- NR^*R^{**} および $-CO-NR^*R^{**}$ および $-O-CO-NR^*R^{**}$ (ここで最後に挙げた 3 種の基における R^* および R^{**} は互いに無関係に、水素、 C_1-C_8 -アルキル、 C_2-C_8 -アルケニル、 C_2-C_8 -アルキニル、ベンジル、フェニルまたは置換フェニルであるかまたは N-原子と共に 3 員ないし 8 員の複素環式環であって、これは N, O および S からなる群からの更に 2 個までの別のヘテロ原子を有することができ、そして C_1-C_4 -アルキルによって置換されていてもよい) で表される基、ならびに (C_1-C_8 -アルコキシ)-カルボニル、(C_1-C_8 -アルコキシ)-チオカルボニル、(C_2-C_8 -アルケニルオキシ)-カルボニル、(C_1-C_8 -アルキルチオ)-カルボニル、(C_2-C_8 -アルケニルチオ)-カルボニル、(C_2-C_8 -アルキニルチオ)-カルボニル、(C_2-C_8 -アルキニルオキシ)-カルボニル、ホルミル、(C_1-C_8 -アルキル)-カルボニル、(C_2-C_8 -アルケニル)-カルボニル、(C_2-C_8 -アルキニル)-カルボニル、 C_1-C_4 -アルキルイミノ、 C_1-C_4 -アルコキシイミノ、(C_1-C_8 -アルキル)-カルボニルアミノ、(C_2-C_8 -アルケニル)-カルボニルアミノ、(C_2-C_8 -アルキニル)-カルボニルアミノ、(C_1-C_8 -アルコキシ)-カルボニルアミノ、(C_2-C_8 -アルケニルオキシ)-カルボニルアミノ、(C_2-C_8 -アルキニルオキシ)-カルボニルアミノ、(C_1-C_8 -アルキル)-アミノ-カルボニルアミノ、(C_1-C_6 -アルキル)-カルボニルオキシ (このものは非置換であるかまたはハロゲン、 NO_2 、 C_1-C_4 -アルコキシまたは場合によっては置換されたフェニルによって置換されている)、および (C_2-C_6 -アルケニル)-カルボニルオキシ、(C_2-C_6 -アルキニル)-カルボニルオキシ、(C_1-C_8 -アルコキシ)-カルボニルオキシ、(C_2-C_8 -アルケニルオキシ)-カルボニルオキシ、(

C₂-C₈-アルキニルオキシ)-カルボニルオキシ、C₁-C₈-アルキルスルホニル、フェニル、フェニル-C₁-C₆-アルコキシ、フェニル-(C₁-C₆-アルコキシ)-カルボニル、フェノキシ、フェノキシ-C₁-C₆-アルコキシ、フェノキシ-(C₁-C₆-アルコキシ)-カルボニル、フェノキシカルボニル、フェニルカルボニルオキシ、フェニルカルボニルアミノ、フェニル-(C₁-C₆-アルキル)-カルボニルアミノおよびフェニル-(C₁-C₆-アルキル)-カルボニルオキシ、{ここで最後に挙げた11種の基はフェニル環において非置換であるかまたはハロゲン、C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-アルコキシ、C₁-C₄-ハロアルキル、C₁-C₄-ハロアルコキシおよびニトロからなる群からの1個またはそれ以上の基によって置換されている}

および式-SiR'₃、-O-SiR'₃、(R')₃Si-C₁-C₆-アルコキシ、-CO-O-NR'₂、-O-N=CR'₂、-N=CR'₂、-O-NR'₂、-CH(OR')₂および-O-(CH₂)_m-CH(OR')₂{ここで上記各式においてR'は互いに無関係に、水素、C₁-C₄-アルキルまたはフェニル(これは非置換であるかまたはハロゲン、C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-アルコキシ、C₁-C₄-ハロアルキル、C₁-C₄-ハロアルコキシおよびニトロからなる群からの基によって単一または多置換されている)または対をなして1個のC₂-C₆-アルキレン鎖を意味し、そしてm=0~6を意味する}

および式R''O-CHR''CH(OR'')-C₁-C₆-アルコキシ、(ここでR''は互いに無関係に、C₁-C₄-アルキルを意味するかまたは一緒に1個のC₁-C₆-アルキレン基を意味し、そしてR'''は水素またはC₁-C₄-アルキルを意味する)で表される置換されたアルコキシ基

からなる群からの1個またはそれ以上の基によって置換されている。

R^Tは式-CO-R、-CS-R、-NR^fR^g、-N=CR^hRⁱまたはSiR^aR^bR^c{ここでRは前記の意味を有し、そしてR^f、R^g、R^hおよびRⁱは互いに無関係に、水素、C₁-C₄-アルキル、C₂-C₄-アルケニル、C₂-C₄-アルキニル、ベンジル、フェニルまたはハロゲン、C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-アルコキシ、C₁-C₄-ハロアルキル、C₁-C₄-ハロアルコキシおよびニトロ基から選ばれた1つ以上の基によって単一または多置換された置換フェニルであるか、またはR^fおよびR^gはN-原子と共に5員または6員の複素環式環であって、更にN、OおよびSからなる群からの2個までの別のヘテロ原子を有してもよく、かつC₁-C₄-アルキルによって置換されていてもよい複素環式環を意味し、そして

R^a、R^bおよびR^cは互いに無関係にC₁-C₄-アルキル、C₂-C₄-アルケニル、C₂-C₄-アルキニル、フェニルまたはハロゲン、C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-アルコキシ、C₁-C₄-ハロアルキル、C₁-C₄-ハロアルコキシおよびニトロ基から選ばれた1つ以上の基によって単一または多置換された置換フェニルである}を意味する。

TはO、S、NR⁸、N-OR⁸またはN-O-アシルを意味し、

QはOまたはSを意味し、

qは0ないし4の整数を意味し、

iはqが0でない場合に、qが上記の意味を有する1ないしqのすべての整数の数値をとる連続番号を意味し、

X_iは互いに無関係にO、S、NR⁹、N-(A_iX_i)_q-Rを意味し、

A_iは互いに無関係に、非置換の、または置換されたC₁-C₆-アルキレン、またはC₂-C₆-アルケニレンを意味し、そして

R⁸、R⁹は互いに無関係に、水素、C₁-C₄-アルキル、C₂-C₄-アルケニル、C₂-C₄-アルキニル、C₃-C₆-シクロアルキル、C₃-C₆-シクロアルケニル、またはフェニルを意味する。]

で表される化合物またはその塩を栽培植物保護成分として、および植物保護において常用される調合助剤を含有することを特徴とする植物保護剤組成物。

【請求項2】

式(I)において、

R²が水素、

R³およびR⁴のうちの少なくとも1個が互いに無関係に、式

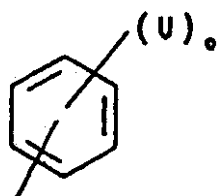
10

20

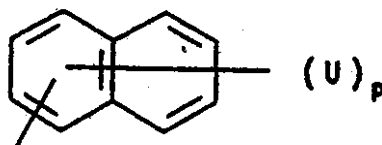
30

40

50



または



〔上記各式中、

(U)は同一または相異なる基であって、互いに無関係に水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノまたは C_1-C_4 -ハロアルキル、 C_1-C_4 -ハロアルコキシ、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、モノ-(C_1-C_4 -アルキル)-アミノ、ジ-(C_1-C_4 -アルキル)-アミノ、 C_1-C_4 -アルキルチオまたは C_1-C_4 -アルキルスルホニルを意味し、そして
oが1ないし3の整数であり、そして
pが1ないし3の整数である基を意味する〕

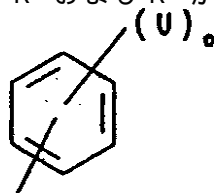
10

または R^3 および R^4 のうちの少なくとも1個がチエニルおよびピリジニルからなる群からの1個のヘテロアリアル基であって、それぞれ非置換であるかまたは1個またはそれ以上の上記の基Uによって置換されているものであることを特徴とする請求項1に記載の植物保護剤組成物。

【請求項3】

式(I)において、

R^3 および R^4 が互いに同一または異なり、下記の式



20

(式中Uおよびoは上記に定義された通りの意味をする。)

を有することを特徴とする請求項1に記載の植物保護剤組成物。

【請求項4】

式(I)において、

Rが水素、 C_1-C_8 -アルキル、 C_4-C_7 -シクロアルキル、 C_2-C_8 -アルケニルまたは C_2-C_8 -アルキニル、ヘテロシクリル、フェニルまたはヘテロアリアル、

30

{ここで後に挙げた7種の基のおのおのは互いに無関係に非置換であるかまたはハロゲン、シアノ、チオ、ニトロ、ヒドロキシ、 C_1-C_4 -アルキル(後者は環状基である場合のみ)、 C_1-C_4 -ハロアルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、 C_2-C_4 -アルケニルオキシ、 C_2-C_4 -アルキニルオキシ、 C_1-C_4 -ハロアルコキシ、 C_1-C_4 -アルキルチオ、 C_2-C_4 -アルケニルチオ、 C_2-C_4 -アルキニルチオ、 C_5-C_6 -シクロアルキル、 C_5-C_6 -シクロアルコキシ、アミノ、モノ-およびジ-(C_1-C_4 -アルキル)-アミノ、(C_1-C_6 -アルコキシ)-カルボニル、式 SiR'_3 、 $-O-NR'_2$ 、 $-O-N=CR'_2$ 、 $-N=CR'_2$ (ここで上記各式において R' は互いに無関係に、水素、 C_1-C_2 -アルキルまたはフェニルを意味するかまたは対をなして1個の C_2-C_5 -アルキレン鎖を意味する)で置換されている}

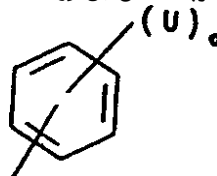
で表されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

40

【請求項5】

式(I)において、

R^3 および R^4 が互いに無関係に、式



で表される同一または相異なる基を意味し、そして

Rが水素、 C_1-C_8 -アルキル、 C_4-C_7 -シクロアルキル、 C_2-C_8 -アルケニルまたは C_2-

50

C₈-アルキニル、ヘテロシクリル、フェニルまたはヘテロアリール、
 {ここで後に挙げた7種の基のおのおのは互いに無関係に非置換であるかまたはハロゲン、シアノ、チオ、ニトロ、ヒドロキシ、C₁-C₄-アルキル(後者は環状基である場合のみ)、C₁-C₄-ハロアルキル、C₁-C₄-アルコキシ、C₂-C₄-アルケニルオキシ、C₂-C₄-アルキニルオキシ、C₁-C₄-ハロアルコキシ、C₁-C₄-アルキルチオ、C₂-C₄-アルケニルチオ、C₂-C₄-アルキニルチオ、C₅-C₆-シクロアルキル、C₅-C₆-シクロアルコキシ、アミノ、モノ-およびジ-(C₁-C₄-アルキル)-アミノ、(C₁-C₆-アルコキシ)-カルボニル、式SiR'₃、-O-NR'₂、-O-N=C R'₂-N=C R'₂(ここで上記各式においてR'は互いに無関係に、水素、C₁-C₂-アルキルまたはフェニルを意味するかまたは対をなして1個のC₂-C₅-アルキレン鎖を意味する)で表される1つまたはそれ以上の基によって置換されている}を意味する}
 ことを特徴とする請求項1に記載の植物保護剤組成物。

【請求項6】

式(I)において、

Rが水素、C₁-C₈-アルキル、C₄-C₇-シクロアルキル、C₂-C₈-アルケニルまたはC₂-C₈-アルキニル、

(ここで後に挙げた4種の基のおのおのは互いに無関係に非置換であるかまたはハロゲン、シアノ、ニトロ、C₁-C₄-アルコキシ、C₂-C₄-アルケニルオキシ、C₂-C₄-アルキニルオキシ、C₅-C₆-シクロアルキル、C₅-C₆-シクロアルコキシ、モノ-およびジ-(C₁-C₄-アルキル)-アミノ、または式SiR'₃、-O-NR'₂、-O-N=C R'₂、-N=C R'₂(ここで上記各式においてR'は互いに無関係に、水素、C₁-C₂-アルキル、フェニルまたは対をなして1個のC₂-C₅-アルキレン鎖を意味する)で表される基であることを特徴とする請求項1に記載の植物保護剤組成物。

【請求項7】

式(I)において

R¹が次式

-C(=T)-Q-(A_iX_i)_q-R

で表される基を、

R²が水素を、

TがOまたはNR⁸を、

QがOを、

qが0ないし4の整数を、

iがqが0でない場合に、qが上記の意味を有する1ないしqのすべての整数の数値をとる連続番号を、

X_iが互いに無関係にO, S, NR⁹, N-(A_iX_i)_q-Rを、

A_iが互いに無関係に、C₁-C₄-アルキレン、またはC₂-C₄-アルケニレンを、そして

R⁸, R⁹が互いに無関係に、H, C₁-C₄-アルキル、C₂-C₄-アルケニル、C₂-C₄-アルキニルまたはC₅-C₆-シクロアルキルをそれぞれ意味することを特徴とする請求項1に記載の植物保護剤組成物。

【請求項8】

1種以上の農薬活性成分および1種以上の式(I)で表される化合物またはその塩よりなる成分を薬害軽減剤として含有してなる請求項1ないし7のいずれか一つに記載の植物保護剤組成物。

【請求項9】

請求項1~7のいずれか一つに記載の式(I)で表される化合物またはその塩、ただし3-カルボエトキシ-5-メチル-5-ビニルイソキサゾリンを除く。

【請求項10】

R¹が-CO-ORで表される基、

Rが水素、C₁-C₄-アルキル、C₂-C₄-アルケニル、C₂-C₄-アルキニル、C₁-C₄-ハロアルキル、ヒドロキシ-C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-アルコキシ-C₁-C₄-アルキル、C

10

20

30

40

50

C_1-C_4 -アルキルチオ - C_1-C_4 -アルキルあるいは非置換のフェニル基またはハロゲン、ヒドロキシ、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、 C_1-C_4 -アルキルチオおよび(C_1-C_4 -アルコキシ) - カルボニルから選ばれた1つまたはそれ以上の置換基で単一または多置換されたフェニル基、および

R^2 が水素、

R^3 が非置換のフェニル基、あるいはハロゲン、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -ハロアルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、ジ - (C_1-C_4 -アルキル) - アミノおよび(C_1-C_4 -アルコキシ) - カルボニルから選ばれた1つ以上の基で置換されたフェニル基、

R^4 が非置換のフェニル基、あるいはハロゲン、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -ハロアルキル、および C_1-C_4 -アルコキシから選ばれた1つまたはそれ以上の基で置換されたフェニル基、

10

であることを特徴とする請求項9に記載の化合物またはその塩。

【請求項11】

R^1 が - CO - ORで表される基、

Rが水素または C_1-C_4 -アルキル、

R^2 が水素、

R^3 がフェニルで、かつ

R^4 がフェニル

である請求項9に記載の化合物またはその塩。

【請求項12】

20

Rがメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピルまたはn - ブチル、 R^3 がフェニルで、かつ

R^4 がフェニル

である請求項10に記載の化合物またはその塩。

【請求項13】

Rがエチル

R^3 がフェニルで、かつ

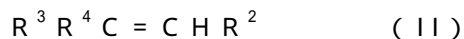
R^4 がフェニル

である請求項10に記載の化合物またはその塩。

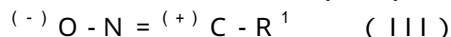
【請求項14】

30

請求項9ないし13のいずれかに記載され、かつ定義されている式(I)で表される化合物またはその塩の製造方法であって、式(II)



(上式中、 R^2 , R^3 および R^4 は前記式(I)の化合物において定義された意味を有する)で表される化合物を式(III)



(上式中、 R^1 は前記式(I)において定義された意味を有する)で表されるニトリルオキシドと反応させることを特徴とする上記式(I)の化合物またはその塩の製造方法。

【請求項15】

農薬有効物質の植物毒性副作用に対して栽培植物を保護する方法において、請求項1~7および9~13項のいずれか一つに記載の式(I)の化合物またはその塩の少なくとも1種の有効量を、農薬の施用の前に、またはその後にあるいはそれと同時に上記植物、その種子またはその耕作地に施用することを特徴とする栽培植物の保護方法。

40

【請求項16】

請求項1~7および9~13のうちいずれか一つに記載の式(I)の化合物またはその塩を、農薬有効物質の植物毒性副作用に対して栽培植物を保護するための薬害軽減剤として使用する方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、植物保護剤の技術分野、特に有用植物の栽培において競生する有害植物の防除に使用するのに極めて好適な有効物質 - 薬害軽減剤 (Antidotes) の組合せに関する。

50

植物処理剤を使用する場合には、特に除草剤を使用する場合には、処理された栽培植物に望ましくない薬害が発生することがある。多くの除草剤は、若干の重要な栽培植物に対して全く親和性である（選択的である）というわけではなく、従ってそれらの使用は狭い範囲に限られる。それ故、それらは、しばしば全く使用できないかあるいは有害植物に対する所望の広範な除草効果が保証されないような僅少な使用量においてしか使用され得ない。すなわち、例えば後記する物質群（A）ないし（K）の多数の除草剤は、トウモロコシ、イネまたは穀類には十分な選択性をもって使用され得ない。特に、これらの除草剤を発生後処理に使用した場合には、薬害の副作用が作物に発生するので、そのような薬害を除くかまたは軽減することが望まれる。

栽培植物における除草剤の薬害を、相対的に有害植物に対する除草効果を低下させることなく、軽減せしめる化合物と組合せて除草剤を使用することがすでに知られている。そのような組合せ成分は、薬害軽減剤(safenersまたはantidotes)と呼ばれる。

カーバメート、チオカーバメート、ハロアセトアニリド、フェノキシフェノキシ-アルカンカルボン酸誘導体、スルホニル尿素その他からなる群からの除草剤のための薬害軽減剤として5-フェニルイソキサゾリン-および5-フェニルイソチアゾリン-3-カルボキシル誘導体を使用することがヨーロッパ特許出願公開第509433号（カナダ特許出願公開第2065983号）から知られている。

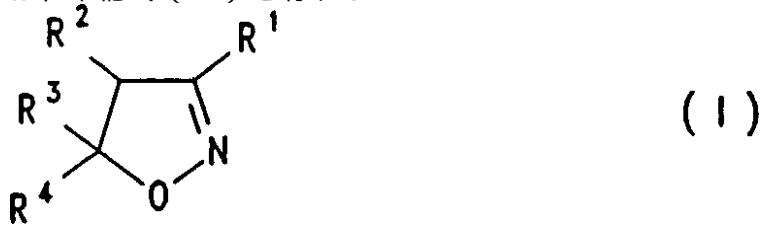
ヨーロッパ特許出願公開第520371号（カナダ特許出願公開第2072229号）には、なかんずく5-アルキルイソキサゾリン-および-イソチアゾリン-3-カルボキシル誘導体が各種の除草剤群の薬害軽減剤として挙げられている。

WO92/03053（カナダ特許出願公開第2089651号）には、置換3-アリール-イソキサゾリン-および-イソチアゾリン-5-カルボキシル誘導体をこれらの除草剤の薬害軽減剤として使用することが記載されている。WO91/18907（米国特許第5,332,715号）には、シリル置換イソキサゾリン、イソキサゾール、イソチアゾリンおよびイソチアゾールが作物保護剤として記載されている。

最後に、WO91/08202（米国特許第5,314,863号）には、作物保護性を有する5-ベンジル-置換イソキサゾリン誘導体が記載されている。

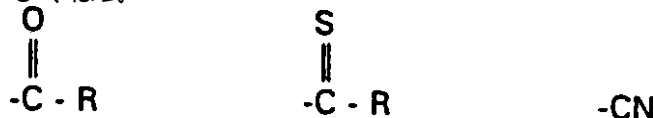
驚くべきことには、この度、下記の式（I）で表される5,5-ジ置換イソキサゾリン誘導体が強力な農薬、特に除草剤の薬害作用に対して栽培植物を保護するのに極めて好適であることが発見された。

強力な農薬の有害な作用に対して栽培植物を保護するのに好適なこれらのイソキサゾリンは、下記式（I）を有する：



上式中

R¹はカルボキシル、ホルミルまたは他のアシル基またはこれら3種の基の誘導体、好ましくは式

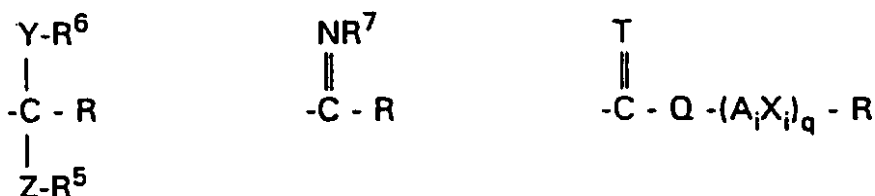


10

20

30

40



または



10

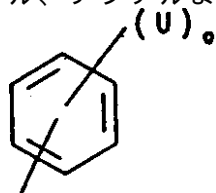
(上記各式中、 R 、 R^T 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 Y 、 T 、 Z 、 Q 、 A_i 、 X_i および q は以下に定義されている)を意味し、

R^2 は水素、ハロゲン、 C_1 - C_{18} -アルキル、 C_3 - C_8 -シクロアルキル、 C_2 - C_8 -アルケニル、 C_2 - C_8 -アルキニル、 C_1 - C_{18} -アルコキシ、 C_2 - C_8 -アルケニルオキシ、 C_2 - C_8 -アルキニルオキシ、 C_1 - C_{18} -アルキルチオ、 C_2 - C_8 -アルケニルチオ {ここで後に挙げた9種の基はそれぞれ非置換であるかまたはハロゲン、ニトロ、シアノ、 C_1 - C_4 -アルコキシおよび(C_1 - C_4 -アルコキシ)-カルボニルからなる群からの1個またはそれ以上の基によって置換されている}または(C_1 - C_8 -アルコキシ)-カルボニルを意味し、

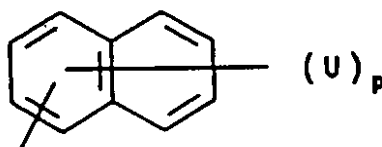
20

R^3 および R^4 は互いに無関係に、

1ないし30個のC-原子を有する脂肪族、芳香脂肪族またはヘテロ芳香脂肪族基 {これらは非置換であるかまたは1個またはそれ以上の官能基、例えば C_1 - C_{18} -アルキル、 C_3 - C_{12} -シクロアルキル、 C_2 - C_8 -アルケニルまたは C_2 - C_8 -アルキニルまたは非置換かまたは置換されている芳香族またはヘテロ芳香族基、例えば非置換または置換されたフェニル、ナフチルまたはヘテロアリール基、好ましくは式



または



30

[上記各式中、

(U)は同一または相異なる基であって、互いに無関係に水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノまたは C_1 - C_8 -ハロアルキル、 C_1 - C_8 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_8 -アルキル、 C_1 - C_8 -アルコキシ、モノ-(C_1 - C_4 -アルキル)-アミノ、ジ-(C_1 - C_4 -アルキル)-アミノ、 C_1 - C_8 -アルキルチオまたは C_1 - C_8 -アルキルスルホニル {ここで、後の8種の基のおおのは非置換であるかまたはハロゲン、 C_1 - C_8 -ハロアルコキシ、ニトロ、シアノ、ヒドロキシ、 C_1 - C_8 -アルコキシおよび1個またはそれ以上の、好ましくは3個までの CH_2 -基が酸素によって置換されている C_1 - C_8 -アルコキシ基、および C_1 - C_8 -アルキルチオ、 C_1 - C_6 -アルキルスルフィニル、 C_1 - C_6 -アルキルスルホニル、 C_2 - C_8 -アルケニルチオ、 C_2 - C_8 -アルキニルチオ、 C_2 - C_8 -アルケニルオキシ、 C_2 - C_8 -アルキニルオキシ、 C_3 - C_7 -シクロアルキル、 C_3 - C_7 -シクロアルコキシ、モノ-およびジ-(C_1 - C_4 -アルキル)-アミノおよび(C_1 - C_8 -アルコキシ)-カルボニルからなる群からの1個またはそれ以上の、好ましくは3個までの同一または相異なる置換基によって置換されている}、そして好ましくは水素、ハロゲン、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、例えばトリフルオロメチル、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、例えばジフルオロメトキシ、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルチオ、 C_1 - C_6 -アルキルスルホニル、ニトロ、アミノ、(C_1 - C_2 -アルキル)-アミノ、ジ-(C_1 - C_2 -アルキル)-アミノまたはシアノを意味し、そして

40

o は1ないし5の整数、好ましくは1ないし3であり、そして

50

p は 1 ないし 7 の整数、好ましくは 1 ないし 3 である] で表される基、

または好ましくはフリル、チエニル、ピロリル、ピラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、ピリジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニルおよびキノリニルからなる群からの 1 個の単環式または二環式ヘテロアリール基であって、それぞれ非置換であるかまたは 1 個またはそれ以上の、好ましくは 1 個ないし 3 個の上記の基 U によって置換されており、

R は水素、または 1 ないし 30 個の C-原子を有する脂肪族、芳香族、ヘテロ芳香族、芳香脂肪族またはヘテロ芳香脂肪族基であって、非置換であるかまたは 1 個またはそれ以上の官能基によって置換されており、例えば R は基、水素、C₁-C₁₈-アルキル、C₃-C₁₂-シクロアルキル、C₂-C₈-アルケニルまたは C₂-C₈-アルキニル、ヘテロシクリル、フェニルまたはヘテロアリール、

[ここで後に挙げた 7 種の基のおおのほは互いに無関係に非置換であるかまたはハロゲン、シアノ、チオ、ニトロ、ヒドロキシ、C₁-C₈-アルキル (後者は環状基である場合のみ)、C₁-C₈-ハロアルキル、C₁-C₈-アルコキシ、C₂-C₈-アルケニルオキシ、C₂-C₈-アルキニルオキシ、C₁-C₈-ハロアルコキシ、C₁-C₈-アルキルチオ、C₂-C₈-アルケニルチオ、C₂-C₈-アルキニルチオ、C₃-C₇-シクロアルキル、C₃-C₇-シクロアルコキシ、

式 -NR^{*}R^{**} および -CO-NR^{*}R^{**} および -O-CO-NR^{*}R^{**} (ここで最後に挙げた 3 種の基における R^{*} および R^{**} は互いに無関係に、水素、C₁-C₈-アルキル、C₂-C₈-アルケニル、C₂-C₈-アルキニル、ベンジル、フェニルまたは置換フェニルであるかまたは N-原子と共に 3 員ないし 8 員の複素環式環であって、N, O および S からなる群からの更に 2 個までの他のヘテロ原子を有しそして C₁-C₄-アルキルによって置換されていてもよい複素環式環を意味する) で表される基、

ならびに (C₁-C₈-アルコキシ)-カルボニル、(C₁-C₈-アルコキシ)-チオカルボニル、(C₂-C₈-アルケニルオキシ)-カルボニル、(C₁-C₈-アルキルチオ)-カルボニル、(C₂-C₈-アルケニルチオ)-カルボニル、(C₂-C₈-アルキニルチオ)-カルボニル、(C₂-C₈-アルキニルオキシ)-カルボニル、ホルミル、(C₁-C₈-アルキル)-カルボニル、(C₂-C₈-アルケニル)-カルボニル、(C₂-C₈-アルキニル)-カルボニル、C₁-C₄-アルキルイミノ、C₁-C₄-アルコキシイミノ、(C₁-C₈-アルキル)-カルボニルアミノ、(C₂-C₈-アルケニル)-カルボニルアミノ、(C₂-C₈-アルキニル)-カルボニルアミノ、(C₁-C₈-アルコキシ)-カルボニルアミノ、(C₂-C₈-アルケニルオキシ)-カルボニルアミノ、(C₂-C₈-アルキニルオキシ)-カルボニルアミノ、(C₁-C₈-アルキル)-アミノ-カルボニルアミノ、(C₁-C₆-アルキル)-カルボニルオキシ (このものは非置換であるかまたはハロゲン、NO₂、C₁-C₄-アルコキシまたは場合によっては置換されたフェニルによって置換されている)、および (C₂-C₆-アルケニル)-カルボニルオキシ、(C₂-C₆-アルキニル)-カルボニルオキシ、(C₁-C₈-アルコキシ)-カルボニルオキシ、(C₂-C₈-アルケニルオキシ)-カルボニルオキシ、(C₂-C₈-アルキニルオキシ)-カルボニルオキシ、C₁-C₈-アルキルスルホニル、フェニル、フェニル-C₁-C₆-アルコキシ、フェニル-(C₁-C₆-アルコキシ)-カルボニル、フェノキシ、フェノキシ-C₁-C₆-アルコキシ、フェノキシ-(C₁-C₆-アルコキシ)-カルボニル、フェノキシカルボニル、フェニルカルボニルオキシ、フェニルカルボニルアミノ、フェニル-(C₁-C₆-アルキル)-カルボニルアミノおよびフェニル-(C₁-C₆-アルキル)-カルボニルオキシ、

{ここで最後に挙げた 11 種の基はフェニル環において非置換であるかまたはハロゲン、C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-アルコキシ、C₁-C₄-ハロアルキル、C₁-C₄-ハロアルコキシおよびニトロからなる群からの 1 個またはそれ以上の基によって置換されている}、

および式 -SiR'₃、-O-SiR'₃、(R')₃Si-C₁-C₆-アルコキシ、-CO-O-NR'₂、-O-N=CR'₂、-N=CR'₂、-O-NR'₂、-CH(OR')₂ および -O-(CH₂)_m-CH(OR')₂ {ここで上記各式において R' は互いに無関係に水素、C₁-C₄-アルキルまたはフェニル (これは非置換であるかまたはハロゲン、C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-アルコキシ、C₁-C₄-ハロアルキル、C₁-C₄-ハロアルコキシおよびニトロからなる群からの

10

20

30

40

50

基によってモノ-またはポリ置換されている) または対をなして1個の C_2-C_6 -アルキレン鎖を意味し、そして $m = 0 \sim 6$ を意味する}

および式 $R'' O-CHR'''CH(OR'')-C_1-C_6$ -アルコキシ、

(ここで R'' は互いに無関係に、 C_1-C_4 -アルキルを意味するかまたは一緒に1個の C_1-C_6 -アルキレン基を意味し、そして R''' は水素または C_1-C_4 -アルキルを意味する)

からなる群からの1個またはそれ以上の基によって置換されている)を意味し、

R^T は式 $-CO-R$ 、 $-CS-R$ 、 $-NR^fR^g$ 、 $-N=CR^hR^i$ または $SiR^aR^bR^c$ {ここで R は前記の意味を有し、そして R^f 、 R^g 、 R^h および R^i は互いに無関係に、水素、 C_1-C_4 -アルキル、 C_2-C_4 -アルケニル、 C_2-C_4 -アルキニル、ベンジル、フェニルまたは置換フェニルであるかまたは R^f および R^g は N -原子と共に5員または6員の複素環式環であつて、更に N 、 O および S からなる群からの2個までのヘテロ原子を有しそして C_1-C_4 -アルキルによって置換されていてもよい複素環式環を意味し、そして R^a 、 R^b および R^c は互いに無関係に C_1-C_4 -アルキル、 C_2-C_4 -アルケニル、 C_2-C_4 -アルキニル、フェニルまたは置換フェニルである}を意味し、

Y 、 Z は互いに無関係に、その種々の酸化段階における、酸素、硫黄、好ましくは S 、 SO または SO_2 、または $-NR^e$ (ここで R^e は R^5 または R^6 と同様に定義されている)を意味し、

R^5 、 R^6 は同一または相異なるものであつて、互いに無関係に、水素、 C_1-C_6 -アルキル、 C_2-C_6 -アルケニル、 C_2-C_6 -アルキニルまたは(C_1-C_4 -アルキル)-カルボニル{その際、後に挙げた4種の基のそれぞれは非置換であるかまたはハロゲン、 C_1-C_8 -ハロアルコキシ、ニトロ、シアノ、ヒドロキシ、 C_1-C_8 -アルコキシおよび1個またはそれ以上の好ましくは3個までの間接的に互いに結合された CH_2 基が酸素によって置換されている C_1-C_8 -アルコキシ基、および C_1-C_8 -アルキルチオ、 C_1-C_6 -アルキルスルホニル、 C_2-C_8 -アルケニルチオ、 C_2-C_8 -アルキニルチオ、 C_2-C_8 -アルケニルオキシ、 C_2-C_8 -アルキニルオキシ、 C_3-C_7 -シクロアルキル、 C_3-C_7 -シクロアルコキシ、ならびにアミノ、モノ-およびジ-(C_1-C_4 -アルキル)-アミノからなる群からの1個またはそれ以上の置換基によって置換されている}

または

ホルミルまたは $SiR^aR^bR^c$ 、

{ここで R^a 、 R^b および R^c は互いに無関係に C_1-C_4 -アルキル、 C_2-C_4 -アルケニル、 C_2-C_4 -アルキニルまたは非置換または置換フェニルを意味する}、または

C_3-C_8 -シクロアルキル、 C_3-C_8 -シクロアルケニル、3ないし7個の環原子を有するヘテロシクリル、アリール、ヘテロアリールまたはアリールカルボニル、

{その際、最後の6種の基のそれぞれは非置換であるかまたは C_1-C_8 -アルキル、ハロゲン、 C_1-C_8 -ハロアルコキシ、ニトロ、シアノ、ヒドロキシ、 C_1-C_8 -アルコキシおよび1個またはそれ以上の、好ましくは3個までの間接的に互いに結合されている CH_2 基が酸素によって置換されている C_1-C_8 -アルコキシ基、および C_1-C_8 -アルキルチオ、 C_1-C_6 -アルキルスルホニル、 C_2-C_8 -アルケニルチオ、 C_2-C_8 -アルキニルチオ、 C_2-C_8 -アルケニルオキシ、 C_2-C_8 -アルキニルオキシ、 C_3-C_7 -シクロアルキル、 C_3-C_7 -シクロアルコキシならびにアミノ、モノ-およびジ-(C_1-C_4 -アルキル)-アミノからなる群からの1個またはそれ以上の基によって置換されている}を意味するか、または

R^5 、 R^6 は一緒に C_2-C_4 -アルキレン鎖または C_2-C_4 -アルケニレン鎖(これは非置換であるかまたはメチル、エチル、メトキシ、エトキシおよびハロゲンからなる群からの1または2個の基によって置換されている)を形成し、

R^7 は水素、 C_1-C_4 -アルキル、 C_2-C_4 -アルケニル、 C_2-C_4 -アルキニル、非置換または置換 C_6-C_{12} -アリールまたはヘテロアリール、ベンジル、 C_1-C_4 -アルコキシ、アシルオキシ、例えば(C_1-C_4 -アルキル)-カルボニルオキシおよび非置換または置換フェニルカルボニルオキシ、またはヒドロキシ、 $-NH-CO-NH_2$ 、 $-NH-CS-NH_2$ 、モノ-およびジ-(C_1-C_4 -アルキル)-アミノ、アシルアミノ、(C_1-C_4 -アルキル)スルホニルアミノ、 C_6-C_{12} -アリールオキシ、ヘテロアリールオキシ、アリールスルホニルア

10

20

30

40

50

ミノまたはアリーールアミノ

{その際、最後に挙げた4種の基におけるアリーールまたはヘテロアリーールは非置換であるかまたはハロゲン、ニトロ、(C₁-C₄)-アルキル、(C₁-C₄)-アルコキシ、(C₁-C₄)-ハロアルキルおよび(C₁-C₄)-ハロアルコキシからなる群からの1個またはそれ以上の基によって置換されている}を意味し、

TはO, S, NR⁸, N-OR⁸またはN-O-アシルを意味し、

QはOまたはSを意味し、

qは0ないし4の整数を意味し、

iはqが0でない場合に、qが上記の意味を有する1ないしqのすべての整数の数値をとる続き番号を意味し、

X_iは互いに無関係にO, S, NR⁹, N-(A_iX_i)_q-Rを意味し、

A_iは互いに無関係に、非置換の、または置換されたC₁-C₆-アルキレン、C₂-C₆-アルケニレン、C₂-C₆-アルキニレン、C₃-C₆-シクロアルキレン、C₃-C₆-シクロアルケニレン、ヘテロシクリレン、アリーレンまたはヘテロアリーレンを意味し、そして

R⁸, R⁹は互いに無関係に、H、C₁-C₄-アルキル、C₂-C₄-アルケニル、C₂-C₄-アルキニル、C₃-C₆-シクロアルキル、C₃-C₆-シクロアルケニル、ヘテロシクリル、アリーールまたはヘテロアリーールを意味する。

式(I)および以下の式において炭素骨格中の基アルキル、アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、アルキルアミノおよびアルキルチオならびに対応する不飽和基および/または置換基は、それぞれ直鎖状または分枝鎖状でありうる。特記しない限り、上記の基については、1ないし4個の炭素原子、または不飽和基の場合には2ないし4個の炭素原子を有する炭素骨格が好ましい。アルキル基は、アルコキシ、ハロアルキルその他のような複合的な意味においても、例えばメチル、エチル、n-またはi-プロピル、n-、i-、t-または2-ブチル、ペンチル基、n-ヘキシル、i-ヘキシル、および1,3-ジメチルブチルのようなヘキシル基、n-ヘプチル、1-メチルヘキシルおよび1,4-ジメチルペンチルのようなヘプチル基を意味し;アルケニルおよびアルキニル基は、アルキル基に対応して可能な不飽和基の意味を有し、アルケニルは、例えばアリル、1-メチルプロペン-(2)-イル、2-メチル-プロペン-(2)-1-イル、ブテン-(2)-1-イル、ブテン-(3)-1-イル、1-メチル-ブテン-(3)-1-イルおよび1-メチル-ブテン-(2)-1-イルを意味し;アルキニルは、例えばプロパルギル、ブチン-(2)-1-イル、ブチン-(3)-1-イル、1-

メチル-ブチル-(3)-1-イルを意味する。
ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素、好ましくはフッ素、塩素または臭素、特にフッ素または塩素を意味する。ハロアルキル、-アルケニルおよび-アルキニルは、ハロゲンによって部分的に、または完全に置換されているアルキル、アルケニルまたはアルキニル、例えば、CF₃、CHF₂、CH₂F、CF₃CF₂、CH₂FCHCl、CCl₃、CHCl₂、CH₂CH₂Clを意味し;ハロアルコキシは、例えばOCF₃、OCHF₂、OCH₂F、CF₃CF₂O、OCH₂CF₃を意味する。同様なことは、ハロアルケニルおよびハロゲンによって置換されているその他の基にも該当する。

アリーールは、例えば、フェニル、ナフチル、テトラヒドロナフチル、インデニル、インダニル、ペンタレニル、フルオレニルおよび類似のもの、好ましくはフェニルを意味し;アリーールオキシは、好ましくは上記のアリーール基に対応するオキシ基、特にフェノキシを意味する。

ヘテロアリーールまたはヘテロアリーールオキシにおけるヘテロアリーールは、例えば、ピリジル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、フリル、ピロリル、ピラゾリルおよびイミダゾリル、しかしまた二環式または多環式芳香族または芳香脂肪族化合物、例えばキノリニル、ベンズオキサゾリルその他を意味する。置換アリーールまたはアリーールオキシ、ヘテロアリーール、ヘテロアリーールオキシ、フェニル、フェノキシ、ベンジル、ベンジルオキシまたは芳香族部分を有する置換された二環式環は、例えば、置換基が例えば、ハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、ヒドロキシ、アミノ、ニトロ、シアノ、アルコキシカルボニル、アルキルカル

10

20

30

40

50

ボニル、ホルミル、カルバモイル、モノ-およびジアルキルアミノカルボニル、モノ-およびジアルキルアミノ、アルキルスルフィニルおよびアルキルスルホニルからなる群からの1個またはそれ以上の、好ましくは1、2または3個の基を意味する非置換の基本骨格から誘導された置換された基であり、そしてC-原子を有する基の場合には、1ないし4個のC-原子、特に1または2個のC-原子を有する基が好ましい。その場合、一般に、好ましい置換基は、ハロゲン、例えば、フッ素および塩素、C₁-C₄-アルキル、好ましくはメチルまたはエチル、C₁-C₄-ハロアルキル、好ましくはトリフルオロメチル、C₁-C₄-アルコキシ、好ましくはメトキシまたはエトキシ、C₁-C₄-ハロアルコキシ、ニトロおよびシアノからなる群からの置換基である。特に好ましいものは、置換基メチル、メトキシおよび塩素である。

10

場合によっては置換されたフェニルは、例えば、非置換であるかまたはハロゲン、(C₁-C₄)-アルキル、(C₁-C₄)-アルコキシ、(C₁-C₄)-ハロアルキル、(C₁-C₄)-ハロアルコキシおよびニトロからなる群からの同一または相異なる基によってモノ置換またはポリ置換、好ましくはトリ置換までされているフェニル、例えば、o-、m-およびp-トリル、ジメチルフェニル、2-、3-および4-クロロフェニル、2-、3-および4-トリフルオロ-および-トリクロロフェニル、2,4-、3,5-2,5-および2,3-ジクロロフェニル、o-、m-およびp-メトキシフェニルである。

上記の複素環式基のような3員ないし7員環は、好ましくは、少なくとも1個のCHがNによってそして/または少なくとも2個の隣接するCH対がNH、Sおよび/またはOによって置換されているベンゼンから誘導されている。その基は、ベンゾ縮合されていてもよい。それは、場合によっては、部分的にまたは完全に水素化されており、そしてそれは複素環式環と呼ばれる。特に、オキシラニル、ピロリジル、ピペリジル、ジオキサラニル、ピラゾリル、モルホルル、フリル、テトラヒドロフリル、インドリル、キノリニル、ピリミジル、アゼピニル、トリアゾリル、チエニルおよびオキサゾリルのような基が重要である。

20

アシルは、例えばホルミル、(C₁-C₄-アルキル)-カルボニルのようなアルキルカルボニル、例えば前記のフェニルの場合に示したようにフェニル環が置換されていてもよいフェニルカルボニル、またはアルキルオキシカルボニル、フェニルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル、アルキルスルホニルおよびその他の有機酸の残基を意味する。

カルボキシル誘導体は、例えば、塩、エステル、チオエステル、アミド、チオアミド、ケト酸、アミジンおよびニトリルのような典型的な酸誘導体基である。ホルミルおよびアシルの誘導体は、特にアセタール、チオアセタール、チオケタール、イミン、チオホルミル、チオアシルその他のようなカルボニルに類似する誘導体である。

30

式(I)で表される若干の化合物は、式(I)において別個に示されていないが1個またはそれ以上の不斉炭素原子または二重結合を有する。しかしながら、鏡像体、ジアステレオマー、E-およびZ-異性体ならびにそれらの混合物のような、それらの特定の空間的な形状によって定義される可能な立体異性体は、すべて式(I)によって包含される。

カルボン酸から誘導される式(I)の化合物は、基Rが農業的に好適な陽イオンの当量によって置換されている塩を形成しうる。これらの塩は、例えば、金属塩、特にアルカリ金属塩(Na, K)またはアルカリ土類金属塩ならびに、またアンモニウム塩または有機アミンとの塩ならびに陽イオンとしてスルホニウムまたはホスホニウムイオンを有する塩である。

40

塩形成体としては、特に金属および有機窒素塩基、なかんずく第四アンモニウム塩基が好適である。その際、塩形成に適した金属としてマグネシウムまたはカルシウムのようなアルカリ土類金属もあるが、なかんずくりチウムおよび特にカリウムおよびナトリウムのようなアルカリ金属が重要である。

塩形成に適した窒素塩基の例は、第一級、第二級または第三級の、脂肪族および芳香族の、場合によっては炭化水素基上でヒドロキシル化されたアミン、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、4種の異性体ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルア

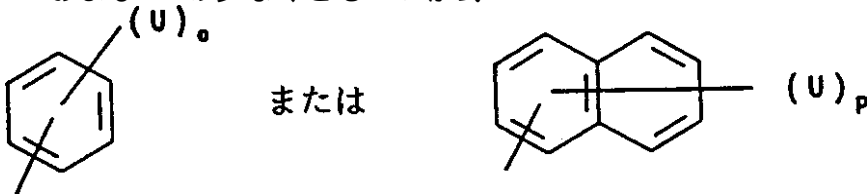
50

ミン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、キヌクリジン、ピリジン、キノリン、イソキノリンならびにメタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミンまたはトリエタノールアミンである。

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

塩形成剤として特に好ましいものは、アンモニウム陽イオンおよびアルキル基が互いに無関係に、場合によってはヒドロキシル基によって置換されている直鎖状または分枝鎖状の(C_1 - C_6)-アルキル基であるジ-ならびにトリアルキルアンモニウム陽イオン、例えばジメチルアンモニウム陽イオン、トリメチルアンモニウム陽イオン、トリエチルアンモニウム陽イオン、ジ-(2-ヒドロキシエチル)-アンモニウム陽イオンおよびトリ-(2-ヒドロキシエチル)-アンモニウム陽イオンである。

式(I)で表される化合物またはそれらの塩であって特に重要なものは、 R^2 が水素、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -アルコキシまたは C_5 - C_6 -シクロアルキルを意味し、そして R^3 および R^4 の少なくとも一つが式



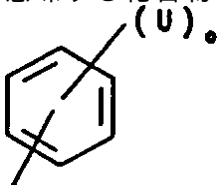
(上記各式中、

(U)は同一または相異なる基であって、互いに無関係に水素、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素のようなハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノ、 C_1 - C_4 -ハロアルキル、 C_1 - C_4 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -アルコキシ、モノ-(C_1 - C_4 -アルキル)-アミノ、ジ-(C_1 - C_4 -アルキル)-アミノ、 C_1 - C_4 -アルキルチオまたは C_1 - C_4 -アルキルスルホニルを意味し、

oは1ないし3の整数であり、そして

pは1ないし3の整数である)で表される基を意味するか、または

R^3 および R^4 が互いに無関係に、フリル、チエニル、ピロリル、ピラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、ピリジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニルおよびキノリニル(これは非置換であるかまたは1ないし3個の上記の基Uによって置換されている)を意味する化合物またはそれらの塩である。特に好ましくは、基 R^3 および R^4 は、次式



(上式中、Uおよびoは前記の意味を有する)

で表される同一または相異なる基である。

上記の式(I)の化合物およびそれらの塩のうちで、特に重要なものは、Rが水素、 C_1 - C_8 -アルキル、 C_4 - C_7 -シクロアルキル、 C_2 - C_8 -アルケニルまたは C_2 - C_8 -アルキニル、ヘテロシクリル、フェニルまたはヘテロアリール、{その際、最後に挙げた7種の基のそれぞれは互いに無関係に非置換であるかまたはハロゲン、シアノ、チオ、ニトロ、ヒドロキシ、 C_1 - C_4 -アルキル(これは環状基の場合のみである)、 C_1 - C_4 -ハロアルキル、 C_1 - C_4 -アルコキシ、 C_2 - C_4 -アルケニルオキシ、 C_2 - C_4 -アルキニルオキシ、 C_1 - C_4 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_4 -アルキルチオ、 C_2 - C_4 -アルケニルチオ、 C_2 - C_4 -アルキニル

チオ、 C_5-C_6 -シクロアルキル、 C_5-C_6 -シクロアルコキシ、アミノ、モノ-およびジ- (C_1-C_4 -アルキル)-アミノ、(C_1-C_6 -アルコキシ)-カルボニル、式-SiR'₃、-O-NR'₂、-O-N=CR'₂、-N-CR'₂、(ここで上記各式中R'は互いに無関係に水素、 C_1-C_2 -アルキルまたはフェニル対になって C_2-C_5 -アルキレン鎖を意味する)からなる群からの1個またはそれ以上の基によって置換されている}を意味する化合物か、またはR^Tが式-CO-R-、-NR^fR^gまたは-N=CR^hRⁱ(ここでR、R^f、R^g、R^hおよびRⁱは前記の意味を有する)で表される基を意味する化合物である。

好ましくは、Rは水素、 C_1-C_8 -アルキル、 C_5-C_6 -シクロアルキル、 C_2-C_8 -アルケニルまたは C_2-C_8 -アルキニル

{その際、最後に挙げた4種の基のそれぞれは互いに無関係に、非置換であるかまたはハロゲン、シアノ、ニトロ、 C_1-C_4 -アルコキシ、 C_2-C_4 -アルケニルオキシ、 C_2-C_4 -アルキニルオキシ、 C_5-C_6 -シクロアルキル、 C_5-C_6 -シクロアルコキシ、モノ-およびジ- (C_1-C_4 -アルキル)-アミノ、式-SiR'₃、-O-N=CR'₂、-N=CR'₂、(ここで上記各式中R'は互いに無関係に水素、 C_1-C_2 -アルキルまたはフェニル対になって C_2-C_5 -アルキレン鎖を意味する)からなる群からの1ないし数個の基によって置換されている}を意味する。 10

R^Tは好ましくは-CO-R(ここでRは前記の意味を有するか)または-NR^fR^gまたは-N=CR^hRⁱ、ここで

R^fおよびR^gは互いに無関係に、H、 C_1-C_2 -アルキル、ベンジルまたはフェニルを意味するかまたはN-原子と共にピロリジン-1-イル、ピペリジン-1-イル、モルホリン-4-イル、ピペラジン-1-イルまたはイミダゾール-1-イルを意味するか、または 20

R^hおよびRⁱは互いに無関係に、H、 C_1-C_2 -アルキル、ベンジルまたはフェニルを意味する。

上記の式(I)の化合物およびそれらの塩であって特に重要なものは、また

R⁵およびR⁶が同一または相異なるものであって互いに無関係に、水素、 C_1-C_4 -アルキル、 C_2-C_4 -アルケニル、 C_2-C_4 -アルキニル、 C_5-C_6 -シクロアルキルまたは C_5-C_6 -シクロアルケニルを意味するもの、ならびに

R⁷が水素、 C_1-C_4 -アルキル、フェニル、ベンジル、ヒドロキシ、NH-CO-NH₂、-NH-アリアルまたは C_1-C_4 -アルコキシを意味する化合物である。

特に重要なものは、また上記式(I)の化合物およびそれらの塩であって、TがO、SまたはNR⁸、好ましくはOまたはNR⁸を意味し、 30

QがOまたはS、好ましくはOを意味し、

qが0ないし4の整数を意味し、

iがqが0でない場合にqが上記の意味を有する1ないしqのすべての整数の数値をとる連続番号を意味し、

X_iが互いに無関係に、O、S、NR⁹またはN-(A_iX_i)_q-Rを意味し、

A_iが互いに無関係に、非置換の、または置換された C_1-C_4 -アルキレン、 C_2-C_4 -アルケニレン、 C_5-C_6 -シクロアルキレン、好ましくは C_1-C_4 -アルキレンを意味し、

R⁸およびR⁹が互いに無関係に、H、 C_1-C_4 -アルキル、 C_2-C_4 -アルケニル、 C_2-C_4 -アルキニルまたは C_5-C_6 -シクロアルキルを意味する化合物およびそれらの塩である。 40

本発明は、また除草剤、殺虫剤および殺菌剤のような植物保護剤の植物毒性副作用に対して栽培植物、好ましくは穀物、イネ、トウモロコシ、ダイズまたはテンサイを保護する方法において、式(I)で表される少なくとも1種の化合物またはそれらの塩の有効量を、これらの植物に、これらの植物の種子または耕作地面に、当該の有効物質の施用の前に、またはその後、あるいはそれと同時に施用することを特徴とする上記栽培植物を保護する方法に関する。

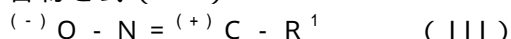
本発明は、更に、除草剤、殺虫剤および殺菌剤のような植物保護剤の植物毒性副作用に対して栽培植物を保護するために、式(I)の化合物またはそれらの塩を使用する方法に関する。

本発明の対象は、また式(I)で表される化合物およびそれらの塩を製造する方法におい 50

て、式(II)



(上式中、 R^2 、 R^3 および R^4 は式(I)において定義された意味を有する)で表される化合物を式(III)



(上式中、 R^1 は式(I)において定義された意味を有する)で表されるニトリルオキシドと反応させることを特徴とする上記式(I)の化合物およびそれらの塩の製造方法である。

上記の反応は、例えば、有機溶媒中で実施される。溶媒としては、好ましくは、非極性ないし僅かに極性の有機溶媒、例えばジエチルエーテルのようなエーテルまたはテトラヒドロフラン(THF)が好適である。

式(II)および(III)の出発化合物は、文献から知られているか(J. Org. Chem. 25, 1160(1960); J. Am. Chem. Soc. 46, 791(1924)およびそれらに記載された引用文献参照)または公知の化合物と類似する方法に従って製造される。式(III)のニトリルオキシドは、一般に2-ハロ-2-ヒドロキシイミノ酢酸(誘導体)または-エタナール(誘導体)または-ケトンからその場で塩基、例えば有機アミン塩基の作用下に製造され、そして直接すでに反応混合物中に含有された式(II)の化合物と反応せしめられる。この反応は、好ましくは-15 から溶媒の沸点までの温度において、特に室温において実施される。以下の記載において、より詳細に定義しない限り、式(I)の化合物には、それらの塩もまた包含される。

式(I)の化合物は、除草剤、殺虫剤および殺菌剤のような植物保護剤を有用植物の栽培に使用した場合に現れる植物毒性副作用を軽減または防止するので、それは通常薬害軽減剤(antidote)または(safener)と呼ぶことができる。

本発明による式(I)の化合物は、植物保護有効物質と共に使用するためには、これらの有効物質と同時にあるいは所望の順序で施用することができ、そして有害植物または害虫あるいは有害菌に対するこれらの有効物質の作用に悪影響を及ぼすことなく、栽培植物へのこれらの有効物質の有害な副作用を軽減または完全に除くことができる。その際、例えば複数の除草剤による、または殺虫剤または殺菌剤と組合せた除草剤による複数の農薬の使用による薬害もまた実質的に軽減されるかあるいは完全に防止されうる。このことによって、通常の農薬の適用分野が著しく拡大され得る。

単独でまたは除草剤と一緒に、植物に薬害を与えることがある殺虫剤の例としては以下のものがある：

有機リン酸エステルのような殺虫剤、例えばテルブホス(Terbufos) [(^R)カウンター(^R)Counter] ホノホス(Fonofos) [(^R)ジホネート(^R)Dyhonate]、ホレート(Phorate) [(^R)チメット(^R)Thimet]、クロルピリホス(Chlorpyrifos) [(^R)レルダン(^R)Reldan] およびその他の類縁有効物質；殺虫性カーバメート、例えばカーボフラン(Carbofuran) [(^R)フラダン(^R)Furadan]、その他；ならびにピレトロイド系殺虫剤、例えばテフルトリン(Tefluthrin) [(^R)フォース(^R)Force]、デルタメトリン(Deltamethrin) [(^R)デシス(^R)Decis] およびトラロメトリン(Tralomethrin) [(^R)スカウト(^R)Scout] その他；および異なった作用機構を有するその他の殺虫剤。

式(I)の化合物によって栽培植物への植物毒性副作用が軽減されうる除草剤は、例えば、カーバメート、チオカーバメート、ハロアセトニトリド、置換フエノキシ-、ナフトキシ-およびフエノキシ-フエノキシカルボン酸誘導体ならびにヘテロアリーールオキシ-フエノキシアルカンカルボン酸誘導体、例えば、キノリルオキシ-、キノキサリルオキシ-、ピリジルオキシ-、ベンゾキサリルオキシ-およびベンズチアゾリルオキシ-フエノキシアルカンカルボン酸エステル、シクロヘキサジオン誘導体、イミダゾリノン、ピリミジルオキシ-ピリジニカルボン酸誘導体、ピリミジルオキシ-安息香酸誘導体、スルホニル尿素、トリアゾロピリミジン-スルホンアミド誘導体ならびにS-(N-アリーール-N-アルキルカルバモイルメチル)-ジチオリン酸エステルからなる群からの除草剤である。好ましいものは、フエノキシフエノキシ-およびヘテロアリーールオキシ-フエノキシカルボン酸のエステ

10

20

30

40

50

ルおよび塩、スルホニル尿素、イミダゾリノンならびにALS抑制剤（アセトラクテートシンターゼ抑制剤）と共に作用の範囲を拡大するために使用される除草剤、例えばベンタゾン、シアナジン、アトラジン、プロモキシニル、ジカンバおよびその他の茎葉除草剤である。

本発明による薬害軽減剤と組合わされうる好適な除草剤は、例えば下記のものである：

A) フェノキシフェノキシ-およびヘテロアリアルオキシフェノキシカルボン酸-(C₁-C₄)アルキル-、(C₂-C₄)アルケニル-および(C₃-C₄)アルキニルエステル系の除草剤、例えば、

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

2-(4-(2,4-ジクロロフェノキシ)-フェノキシ)-プロピオン酸メチルエステル(ジクロロホップ-メチル)、

2-(4-(4-プロモ-2-クロロフェノキシ)-フェノキシ)-プロピオン酸メチルエステル(ドイツ特許出願公開第2601548号参照)、

2-(4-(4-プロモ-2-フルオロフェノキシ)-フェノキシ)-プロピオン酸メチルエステル(米国特許第4808750号参照)、

2-(4-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)-フェノキシ)-プロピオン酸メチルエステル(ドイツ特許出願公開第2433067号参照)、

2-(4-(2-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)-フェノキシ)-プロピオン酸メチルエステル(米国特許第4808750号参照)、

2-(4-(2,4-ジクロロベンジル)-フェノキシ)-プロピオン酸メチルエステル(ドイツ特許出願公開第2417487号参照)、

4-(4-(4-トリフルオロメチルフェノキシ)-フェノキシ)-ペンテン-(2)酸エチルエステル、

2-(4-(4-トリフルオロメチルフェノキシ)-フェノキシ)-プロピオン酸メチルエステル(ドイツ特許出願公開第2433067号参照)、

A2) 「単核」ヘテロアリアルオキシ-フェノキシ-アルカンカルボン酸誘導体、例えば、2-(4-(3,5-ジクロロピリジル-2-オキシ)-フェノキシ)-プロピオン酸エチルエステル(ヨーロッパ特許出願公開第2925号参照)、

2-(4-(3,5-ジクロロピリジル-2-オキシ)-フェノキシ)-プロピオン酸プロパルギルエステル(ヨーロッパ特許出願公開第3114号参照)、

2-(4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジルオキシ)-フェノキシ)-プロピオン酸メチルエステル(ヨーロッパ特許出願公開第3890号参照)、

2-(4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジルオキシ)-フェノキシ)-プロピオン酸エチルエステル(ヨーロッパ特許出願公開第3890号参照)、

2-(4-(5-クロロ-3-フルオロ-2-ピリジルオキシ)-フェノキシ)-プロピオン酸プロパルギルエステル(ヨーロッパ特許出願公開第191736号参照)、

2-(4-(5-トリフルオロメチル-2-ピリジルオキシ)-フェノキシ)-プロピオン酸ブチルエステル(フルアジホップ-ブチル)、

A3) 「二核」ヘテロアリアルオキシ-フェノキシ-アルカンカルボン酸誘導体、例えば、2-(4-(6-クロロ-2-キノキサリルオキシ)-フェノキシ)-プロピオン酸メチルエステルおよびエチルエステル(キザロホップ-メチルおよびエチル)、

2-(4-(6-フルオロ-2-キノキサリルオキシ)-フェノキシ)-プロピオン酸メチルエステル(J. Pest. Sci. Vol. 10, 61(1985)参照)、

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

2-(4-(6-クロロベンゾキサゾール-2-イル-オキシ)-フェノキシ)-プロピオン酸エチルエステル(フェノキサプロップ-エチル)、そのD(+)異性体(フェノキサプロップ-P-エチル)および

2-(4-(6-クロロベンズチアゾール-2-イルオキシ)-フェノキシ)-プロピオン酸エチル

10

20

30

40

50

エステル（ドイツ特許出願公開第2640730号参照）、
 2-(4-(6-クロロキナゾリルオキシ)-フェノキシ)-プロピオン酸-テトラヒドロフリル-(
 2)-メチルエステル（ヨーロッパ特許出願公開第323727号参照）、
 B) スルホニル尿素系からの除草剤、例えばピリミジン-またはトリアジニルアミノカル
 ボニル-[ベンゼン-、ピリジン-、ピラゾール-、チオフエン-および（アルキルスルホニ
 ル）アルキルアミノ-]-スルファミド、ピリミジン環またはトリアジン環における置換基
 として好ましいものは、アルコキシ、アルキル、ハロアルコキシ、ハロアルキル、ハロゲ
 ンまたはジメチルアミノであり、その際、すべての置換基は、互いに無関係に組合わされ
 うる。ベンゼン-、ピリジン-、ピラゾール-、チオフエン-または（アルキルスルホニル）
 アルキルアミノ-部における好ましい置換基は、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニト
 10
 ロ、アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキル
 アミノカルボニル、アルキル、アルキルスルホニル、ハロアルコキシ、ハロアルキル、アル
 キルカルボニル、アルコキシアルキル、（アルカンスルホニル）アルキルアミノである
 。適当なスルホニル尿素は、例えば、
 B 1) フェニル-およびベンジルスルホニル尿素および類縁化合物、例えば、
 1-(2-クロロフェニルスルホニル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン
 -2-イル)尿素（クロルスルフロ）、
 1-(2-エトキシカルボニルフェニルスルホニル)-3-(4-クロロ-6-メトキシピリミジン
 -2-イル)尿素（クロリムロン-エチル）、
 1-(2-メトキシフェニルスルホニル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジ
 20
 ン-2-イル)尿素（メトスルフロ-メチル）、
 1-(2-クロロエトキシ-フェニルスルホニル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-
 トリアジン-2-イル)尿素（トリアスルフロ）、
 1-(2-メトキシカルボニルフェニルスルホニル)-3-(4,6-ジメチル-ピリミジン-2-
 イル)尿素（スルホメチュロン-メチル）、
 1-(2-メトキシカルボニルフェニルスルホニル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,
 5-トリアジン-2-イル)-3-メチル尿素（トリベニユロン-メチル）、
 1-(2-メトキシカルボニルベンジルスルホニル)-3-(4,6-ジメトキシ-ピリミジン-2-
 イル)尿素（ベンスルフロ-メチル）、
 1-(2-メトキシカルボニルフェニルスルホニル)-3-(4,6-ビス-(ジフルオルメトキシ
 30
)ピリミジン-2-イル)尿素（プリミスルフロ-メチル）、
 3-(4-エチル-6-メトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-1-(2,3-ジヒドロ-1
 ,1-ジオキソ-2-メチルベンゾ〔b〕チオフエン-7-スルホニル)-尿素（ヨーロッパ特
 許出願公開第79683号参照）、
 3-(4-エトキシ-6-エチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-1-(2,3-ジヒドロ-1
 ,1-ジオキソ-2-メチルベンゾ〔b〕チオフエン-7-スルホニル)-尿素（ヨーロ
 ッパ特許出願公開第79683号参照）、
 3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-1-(2-メトキシカルボ
 ニル-5-ヨウドフェニルスルホニル)-尿素（W092/13845参照）
 B 2) チエニルスルホニル尿素、例えば 1-(2-メトキシカルボニルチオフエン-3-イル)
 40
 -3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)尿素（チフエンスルフロ
 ン-メチル）、
 B 3) ピラゾリルスルホニル尿素、例えば、
 1-(4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-イル-スルホニル)-3-(4,6-ジ
 メトキシピリミジン-2-イル)尿素（ピラゾスルフロ-メチル）、
 3-クロロ-5-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イルカルバモイルスルファモイル)-1-
 メチル-ピラゾール-4-カルボン酸メチルエステル（ヨーロッパ特許第282613号参照）、
 5-(4,6-ジメチルピリミジン-2-イル-カルバモイルスルファモイル)-1-(2-ピリジ
 ル)-ピラゾール-4-カルボン酸メチルエステル（NC-330、ブライトン・クロップ・プロテ
 クション・コンファレンス(Brighton Crop Prot. Conference)編-ウィーズ(Weeds)-1991,
 50

Vol. 1, 45 ff.参照)、

B 4) スルホンジアミド誘導体、例えば、

3-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-1-(N-メチル-N-メチルスルホニルアミノ
スルホニル)尿素(アミドスルフロソ)および構造類似体(ヨーロッパ特許出願公開第013
1258号およびZ. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz 1990、別刷XII 489-497参照)、

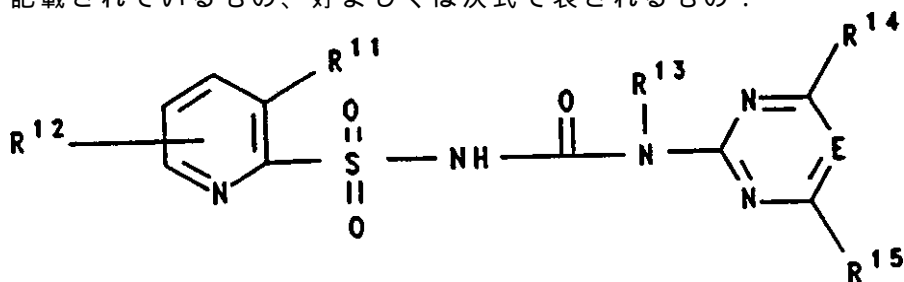
B 5) ピリジルスルホニル尿素、例えば、

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

1-(3-エチルスルホニルピリジン-2-イル-スルホニル)-3-(4, 6-ジメトキシ-ピリミ
ジン-2-イル)尿素(DPX-E9636、(Brighton Crop. Prot. Conf. - Weeds-1989, p. 23 ff
. 参照)、

10

ピリジルスルホニル尿素、例えばドイツ特許出願公開第4000503号および同第4030577号に
記載されているもの、好ましくは次式で表されるもの:



20

(上式中、

EはCHまたはN、好ましくはCHを意味し、

R¹¹はヨウ素またはNR¹⁶R¹⁷を意味し、

R¹²はH、ハロゲン、シアノ、C₁-C₃-アルキル、C₁-C₃-アルコキシ、C₁-C₃-ハロアル
キル、C₁-C₃-ハロアルコキシ、C₁-C₃-アルキルチオ、(C₁-C₃-アルコキシ)-C₁
-C₃-アルキル、(C₁-C₃-アルコキシ)-カルボニル、モノ-またはジ-(C₁-C₃-アルキ
ル)-アミノ、C₁-C₃-アルキル-スルフィニルまたはスルホニル、SO₂-NR^aR^bまたは
CO-NR^aR^b、特にHを意味し、

R^aおよびR^bは互いに無関係に、H、C₁-C₃-アルキル、C₁-C₃-アルケニル、C₁-C₃-
アルキニルまたは一緒に-(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-または(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-を意味し

30

、

R¹³はHまたはCH₃を意味し、

R¹⁴はハロゲン、C₁-C₂-アルキル、C₁-C₂-アルコキシ、C₁-C₂-ハロアルキル、好ま
しくはCF₃、C₁-C₂-ハロアルコキシ、好ましくはOCHF₂またはOCH₂CF₃を意味
し、

R¹⁵はC₁-C₂-アルキル、C₁-C₂-ハロアルコキシ、好ましくはOCHF₂またはC₁-C₂
-アルコキシを意味し、そして

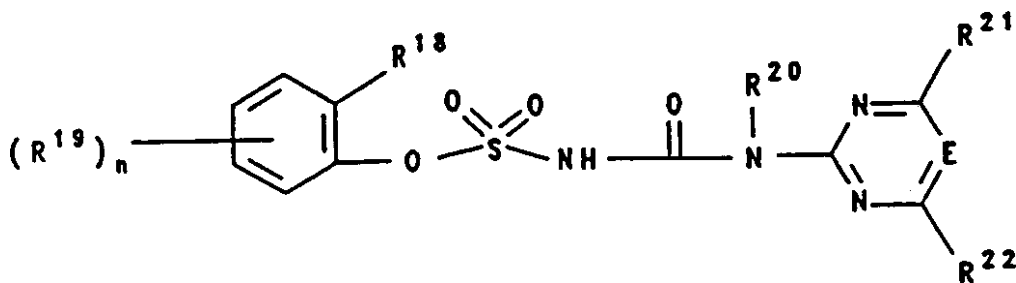
R¹⁶はC₁-C₄-アルキルを意味し、そして

R¹⁷はC₁-C₄-アルキルスルホニルを意味するか、または

R¹⁶およびR¹⁷は一緒に式-(CH₂)₃SO₂-または-(CH₂)₄SO₂-で表される連鎖を意味
する)

40

例えば、3-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-1-(3-N-メチルスルホニル-N-
メチルアミノピリジン-2-イル)-スルホニル尿素またはその塩、B 6) アルコキシフエノ
キシスルホニル尿素、例えばヨーロッパ特許出願公開第0342569号に記載されているもの
、好ましくは次式



(上式中、

EはCHまたはN、好ましくはCHを意味し、

R¹⁸はエトキシ、プロポキシまたはイソプロポキシを意味し、

R¹⁹は水素、ハロゲン、NO₂、CF₃、CN、C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-アルコキシ、C₁-C₄-アルキルチオまたは(C₁-C₃-アルコキシ)-カルボニル、好ましくはフェニル環の6-位に存在するものを意味し、

nは1, 2または3、好ましくは1を意味し、

R²⁰は水素、C₁-C₄-アルキルまたはC₃-C₄-アルケニルを意味し、

R²¹およびR²²は互いに無関係に、ハロゲン、C₁-C₂-アルキル、C₁-C₂-アルコキシ、C₁-C₂-ハロアルキル、C₁-C₂-ハロアルコキシまたは(C₁-C₂-アルコキシ)-C₁-C₂-アルキル、好ましくはOCH₃またはCH₃を意味する)で表されるもの、

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

およびその他の類縁のスルホニル尿素誘導体およびこれらの混合物、

C) クロロアセトアニリド系除草剤、例えば、

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

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

N-(3-メチル-1, 2, 4-オキサジアゾール-5-イル-メチル)-クロロ酢酸-2, 6-ジメチルアニリド、

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

D) チオカーバメート、例えば、

S-エチル-N, N-ジプロピルチオカーバメート(EPTC)またはS-エチル-N, N-ジイソブチルチオカーバメート(ブチレート)、

E) シクロヘキサンジオン誘導体、例えば、

3-(1-アリルオキシイミノブチル)-4-ヒドロキシ-6, 6-ジメチル-2-オキソシクロヘキセン-(3)-カルボン酸メチルエステル(アロキシジム)、

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

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

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

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

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

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

F) 2-(4-アルキル-5-オキソ-2-イミダゾリン-2-イル)-安息香酸誘導体または2-(4-アルキル-5-オキソ-2-イミダゾリン-2-イル)-ヘテロアリアルカルボン酸誘導体、

10

20

30

40

50

例えば、

2-(4-イソプロピル-4-メチル-5-オキソ-2-イミダゾリン-2-イル)-5-メチル安息香酸メチルエステルおよび

2-(4-イソプロピル-4-メチル-5-オキソ-2-イミダゾリン-2-イル)-4-メチル安息香酸(イマザメタベンズ)、

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

2-(4-イソプロピル-4-メチル-5-オキソ-2-イミダゾリン-2-イル)-キノリン3-カルボン酸(イマザキン)、

2-(4-イソプロピル-4-メチル-5-オキソ-2-イミダゾリン-2-イル)-ピリジン-3-カルボン酸(イマザピル)、

10

5-メチル-2-(4-イソプロピル-4-メチル-5-オキソ-2-イミダゾリン-2-イル)-ピリジン-3-カルボン酸(イマゼタメタピル)、

G) トリアゾロピリミジンスルホンアミド誘導体、例えば、

N-(2,6-ジフルオロフェニル)-7-メチル-1,2,4-トリアゾロ-(1,5-c)-ピリミジン-2-スルホンアミド(フルメトスラム)、

N-(2,6-ジクロロ-3-メチルフェニル)-5,7-ジメトキシ-1,2,4-トリアゾロ-(1,5-c)-ピリミジン-2-スルホンアミド、

N-(2,6-ジフルオロフェニル)-7-フルオロ-5-メトキシ-1,2,4-トリアゾロ-(1,5-c)-ピリミジン-2-スルホンアミド、

20

N-(2,6-ジクロロ-3-メチルフェニル)-7-クロロ-5-メトキシ-1,2,4-トリアゾロ-(1,5-c)-ピリミジン-2-スルホンアミド、

N-(2-クロロ-6-メトキシカルボニル)-5,7-ジメチル-1,2,4-トリアゾロ-(1,5-c)-ピリミジン-2-スルホンアミド、

(例えば、ヨーロッパ特許出願公開第343752号、米国特許第4988812号参照)、

H) ベンゾイルシクロヘキサジオン誘導体、例えば、

2-(2-クロロ-4-メチルスルホニルベンゾイル)-シクロヘキサン-1,3-ジオン(SC-0051、ヨーロッパ特許出願公開第137963号参照)、

2-(2-ニトロベンゾイル)-4,4-ジメチル-シクロヘキサン-1,3-ジオン(ヨーロッパ特許出願公開第274634号参照)、

30

2-(2-ニトロ-3-メチルスルホニルベンゾイル)-4,4-ジメチル-シクロヘキサン-1,3-ジオン(WO-91/13548参照)、

J) ピリミジニルオキシ-ピリミジンカルボン酸-またはピリミジニルオキシ-安息香酸誘導体、例えば、

3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-オキシ-ピリジン-2-カルボン酸ベンジルエステル(ヨーロッパ特許出願公開第249707号参照)、3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-オキシ-ピリジン-カルボン酸メチルエステル(ヨーロッパ特許出願公開第249707号参照)、

2,6-ビス[(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-オキシ]-安息香酸(ヨーロッパ特許出願公開第321846号参照)、

40

2,6-ビス[(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-オキシ]-安息香酸-(1-エトキシカルボニルオキシエチル)-エステル(ヨーロッパ特許出願公開第472113号参照)および
K) S-(N-アリール-N-アルキル-カルバモイルメチル)-ジチオリン酸エステル、例えば
S-[N-(4-クロロフェニル)-N-イソプロピル-カルバモイルメチル]-O,O-ジメチル-ジチオホスフェート(アニコホス)。

上記の群AないしKに属する除草剤は、この技術分野の専門家に知られており、そして一般に、英国作物保護協議会編「農薬便覧」第9版1991年刊または第8版1987年刊(“The Pesticide Manual”, British Crop Protection Council, 9th Ed. 1991または8th Ed. 1987)またはトンブソン編「農薬第II編除草剤」トンブソン出版社1990年刊(“Agricultural Chemicals Book II, Herbicides”, by W.T. Thompson, Thompson Publica

50

tions, Fresno CA, USA 1990)またはマイスター出版社編「農薬ハンドブック'90」(“Farm Chemicals Handbook '90”, Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA 1990)に記載されている。イマゼタメタピル(Imazethamethapyr)は、Weed Techn. 1991, Vol. 5, 430-438から知られている。

除草性有効物質および上記の薬害軽減剤は、一緒に(レディミックスの形で、またはタンクミックス法によって)または任意の順序で次々に施用されうる。軽減剤：除草剤の重量比は、広い範囲内で変えることができ、そして好ましくは1:10ないし10:1、特に1:10ないし5:1の範囲内である。それぞれの場合に最適の除草剤および軽減剤の量は、使用される除草剤の種類または使用される軽減剤ならびに処理されるべき作物の性質に左右され、そしてそれぞれの場合に応じて適当な予備試験によって決定されうる。薬害軽減剤と殺虫剤または殺虫剤-除草剤の組合せ剤のような他の農薬有効物質とが使用される場合には、それに相応する量比が考慮される。

10

薬害軽減剤の主要な使用分野は、主として穀類作物(コムギ、ライムギ、オオムギ、オートムギ)、イネ、トウモロコシ、ソルガム、そしてまたワタおよびダイズであり、好ましくは、穀類、イネおよびトウモロコシである。

本発明による式(I)の薬害軽減剤の特別な利点は、それらをスルホニル尿素および/またはイミダゾリノンからなる群からの除草剤との、ならびにフェノキシフェノキシ-およびヘテロアリアルオキシ-フェノキシ-アルカンカルボン酸誘導体系の除草剤と組合せた場合に立証される。

これらの構造群のうちの若干の除草剤は、穀類および/またはトウモロコシならびにイネには使用できないかまたは十分な選択性をもっては使用できない。これらの除草剤の場合においても、本発明による薬害軽減剤と組み合わせることによって、穀類、トウモロコシまたはイネの栽培においても顕著な選択性が達成される。

20

式(I)の薬害軽減剤は、それらの性質に応じて栽培植物の穀種の前処理(種子の浸漬処理)に使用されるかまたは播種に先立って種蒔条溝に混入されるかあるいは植物の発芽の前または後に除草剤と共に施用されうる。発芽前処理には、播種前の耕作地の処理のみならず、また播種されたがまだ栽培植物の生長が始まっていない耕作地の処理をも包含する。特に発芽後処理法において、除草剤と共用することが好ましい。その目的でタンクミックスまたはレディーミックスが使用されうる。

必要な薬害軽減剤の使用量は、徴候および使用される除草剤に応じて広い範囲内で変動でき、そして一般に1ヘクタールあたり有効物質0.001ないし5kg、好ましくは0.005ないし0.5kgの範囲内である。

30

従って、本発明の対象は、また農薬、好ましくは除草剤の植物毒性副作用に対して栽培植物を保護する方法において、式(I)で表される化合物の有効量を、上記植物、植物の種子または耕作地に殺害虫剤または除草剤の施用の前に、またはその後、あるいはそれと同時に施用することを特徴とする方法である。

本発明の対象は、また式(I)の有効物質および通常の調合助剤を含有する植物保護剤、ならびに式(I)の有効物質および殺害虫剤または除草剤および植物保護の分野において常用される調合助剤を含有する農薬、好ましくは除草剤である。

式(I)の化合物および前記の除草剤の1種またはそれ以上との組合せは、生物学的および/または化学-物理的パラメーターによって予め規定されているような、各種の方法で調合されうる。可能な製剤形態としては、例えば以下のものがある：水和剤(WP)、乳剤(EC)、水溶性粉末(SP)、水溶性濃縮物(SL)、水中油型および油中水型エマルジョンのような濃縮エマルジョン(EW)、噴霧可能溶液またはエマルジョン、カプセル懸濁物(CS)、油性または水性分散物(SC)、サスポエマルジョン、懸濁濃縮物、粉剤(DP)、油混和生溶液(OL)、種子処理剤、マイクロ粒剤、噴霧粒剤、被覆粒剤および吸着粒剤の形態の粒剤(GR)、土壌処理用または散布用粒剤、水溶性粒剤(SG)、水分散性粒剤(WG)、ULV調合物、マイクロカプセルおよびワックス。

40

これらの個々の調合形態は、原理的に知られており、そして例えば下記のものに記載されている：

50

ウィナッカー-キュヒラー編「化学技術」第7巻ハウザー出版社第4版1986年刊(Winnacker-Kuechler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag Muenchen, 4. Aufl. 1986); ファン・ファルケンベルク「農薬調合物」マルセルデッカー社第2版1973年刊(van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 2nd Ed. 1973); マルテンス編「噴霧乾燥便覧」第3版1979年グッドウィン社刊(K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London)。

不活性物質、界面活性剤、溶剤およびその他の添加剤のような必要な調合助剤もまた同様に知られており、例えば下記のものに記載されている: ワトキンス編「殺虫剤粉末希釈剤および担体のハンドブック」第2版ダーランドブックス社刊(Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.); オルフエン著「粘土コロイド化学入門」第2版ウィリー社刊(H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.); マースデン著「溶剤ガイド」第2版インターサイエンス社1963年刊(Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963); マククチエオン編「洗剤および乳化剤年鑑」MS出版社刊(McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.); シスレーおよびウッド編「界面活性剤百科事典」ケミカル出版社1964年刊(Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964); シエーンフェルト著「界面活性エチレンオキシドアダクト」ヴィッセンシャフト社1976年刊(Schoenfeldt, "Grenzflaechenaktive Aethylenoxidadukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976); ウィナッカー-キュヒラー編「化学技術」第7巻ハウザー出版社第4版1986年(Winnacker-Kuechler, "Chemische Technologie", Bd. 7, C. Hauser Verlag Muenchen, 4. Aufl. 1986)。

これらの調合物に基づいて、他の農薬有効物質、肥料および/または生長調整剤との組合せもまた、例えば仕上げ調合物またはタンクミックスの形で調製されうる。

水和剤(湿潤性粉剤)は、水中に均一に分散されうる調合物であって、有効物質と共に希釈剤または不活性物質のほかになお湿潤剤、例えばポリオキシエチル化アルキルフエノール、ポリオキシエチル化脂肪アルコールおよび脂肪アミン、脂肪アルコールポリグリコールエーテルサルフェート、アルカンシルホネートまたはアルキルアリアルシルホネートおよび分散剤、例えば、リグニンスルホン酸ナトリウム、2,2'-ジナフチルメタン-6,6'-ジスルホン酸ナトリウム、ジブチルナフタリンスルホン酸ナトリウムまたはオレイルメチルタウリン酸ナトリウムをも含有する。

乳剤は、有効物質を有機溶剤、例えばブタノール、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、キシレンまたは高沸点芳香族化合物または炭化水素中に、1種またはそれ以上の乳化剤を添加しながら溶解することによって調製される。乳化剤としては、例えば以下のものが使用されうる: ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウムのようなアルキルアリアルシルホンのカルシウム塩または非イオン乳化剤、例えば脂肪酸ポリグリコールエステル、アルキルアリアルポリグリコールエーテル、脂肪アルコールポリグリコールエーテル、プロピレンオキシド-エチレンオキシド-縮合生成物(例えばブロックポリマー)、アルキルポリエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルまたはポリオキシエチレンソルビトールエステル。

粉剤は、有効物質を微細に分割された固体物質、例えばタルク、天然粘土、例えばカオリン、ベントナイト、葉口石またはケイソウ土と共に粉砕することによって得られる。

粒剤は、吸着性の粉状不活性物質に有効物質を噴霧するかまたは砂、カオリナイトまたは粒状不活性物質のような担体物質の表面上に、例えばポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウムまたは鉱油のような接着剤を用いて有効物質濃縮物を塗布することによって製造されうる。適当な有効物質を粒状肥料の通例の方法で、所望ならば肥料との混合物として粒状化することもできる。

農薬製剤は、一般に、式(I)の有効物質(軽減剤)または軽減剤/除草剤の有効物質混合物0.1ないし99重量%、特に0.1ないし95重量%および固体または液体の添加物質1ないし99.9重量%、特に5ないし99.8重量%および界面活性剤0ないし2

10

20

30

40

50

5重量%、特に0.1ないし25重量%を含有する。

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

更に、上記の有効物質の調合物は、場合によっては、それぞれ通常の接着剤、湿潤剤、分散剤、乳化剤、浸透剤、溶剤、増量剤または担体物質を含有する。

10

市販される形態で存在する調合物は、使用に際して、場合によっては通常の方法で、例えば水和剤、乳剤、分散物および水分散性粒剤の場合には水によって希釈される。粉末状調合物、粒剤ならびに噴霧用溶液は、通常使用前にもはや更に不活性物質で希釈されることはない。薬害軽減剤の必要な使用量は、温度、湿度のような外的条件、および使用された殺害虫剤または除草剤の種類その他と共に変動する。

以下の実施例は、本発明を例示するものである：

A. 調合例：

a) 粉剤は、式(I)の化合物または除草剤と式(I)の化合物との有効物質混合物10重量部および不活性物質として、タルク90重量部を混合し、そしてハンマーミルで粉碎することによって得られる。

20

b) 水中で容易に分散されうる水和剤は、式(I)の化合物または除草剤と式(I)の軽減剤との有効物質混合物25重量部、不活性物質としてカオリン含有石英64重量部、リグニンスルホン酸カリウム10重量部および湿潤および分散剤としてオレイルメチルタウリン酸ナトリウム1重量部を混合し、そしてピンディスクミルで粉碎することによって得られる。

c) 水中で容易に分散されうる分散濃縮物は、式(I)の化合物または除草剤と式(I)の軽減剤との有効物質混合物20重量部を、アルキルフエノールポリグリコールエーテル〔^(R)トリトン(Triton)X 207〕6重量部、イソトリデカノールポリグリコールエーテル(8EO)3重量部およびパラフィン系鉱油(沸騰範囲例えば約255ないし277以上)71重量部と混合し、そしてボールミル内で5ミクロン以下の微細度まで粉碎することによって得られる。

30

d) 乳剤は、式(I)の化合物または除草剤と式(I)の軽減剤との有効物質混合物15重量部、溶媒としてのシクロヘキサノン75重量部および乳化剤としてのオキシエチル化ノニルフエノール10重量部から得られる。

e) 水分散性粒剤は、

式(I)の化合物または除草剤と式(I)の軽減剤との有効物質混合物

75重量部

リグニンスルホン酸カルシウム

10 "

40

ラウリル硫酸ナトリウム

5 "

ポリビニルアルコール

3 "

およびカオリン

7 "

を混合し、ピンミルで粉碎しそしてこの粉末を流動床において粒状化液体としての水を噴霧して粒状化することによって得られる。

f) 水分散性粒剤は、

式 (I) の化合物または除草剤と式 (I) の軽減剤との有効物質混合物

	25 重量部	
2, 2'-ジナフチルメタン-6, 6'-ジスルホン酸ナトリウム	5 "	
オレイルメチルタウリン酸ナトリウム	2 "	
ポリビニルアルコール	1 "	
炭酸カルシウム	17 "	10
および水	50 "	

をコロイドミルで均一化し、そして前粉碎し、次いでビーズミルで粉碎し、そしてこのようにして得られた懸濁物をスプレー塔において単一物質用ノズルを用いて噴霧しそして乾燥することによって得られる。

B. 製造例

1, 5, 5-ジフェニル-2-イソキサゾリン-3-カルボン酸エチルエステル

1, 1-ジフェニルエテン 13.52 g (0.075 mol) およびトリエチルアミン 5.06 g (0.05 mol) をエーテル 200 ml 中に 0 において溶解し、次にエーテル 100 ml 中に溶解された 2-クロロ-2-ヒドロキシミノ-酢酸エチルエステル 7.58 g (0.05 mol) を約 2 時間にわたって滴加する。室温において 1 時間攪拌を続けた後に、H₂O 100 ml を添加し、そして次にこの混合物をエーテルを用いて抽出する。MgSO₄ 上で乾燥した後に、エーテルを留去しそして残渣をシリカゲルカラム (溶離剤: n-ヘプタン: 酢酸エステル = 8:2) 上で精製する。このようにして 7.8 ないし 8.1 の融点を有する生成物 12.7 g (理論量の 86%) が得られる。

以下の表 1 の化合物は、例 1 または更に前記の方法に類似する方法で得られる。

表 1 中の略語:

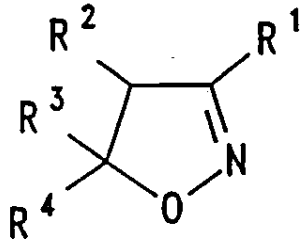
Me = メチル

Bu = ブチル

i-, s-, t-, c-アルキル = イソ-, 第二-, 第三-またはシクロ-アルキル

30

表 1:



(I)

例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	融点
2	-COOCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	122-124°C
3	-COO-n-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	64-66°C
4	-COO-n-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	油状
5	-COO-n-C ₅ H ₁₁	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	油状
6	-COO ⁻ Na ⁺	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	210-212°C (分解)
7	-COO ⁻ N(CH ₃) ₄ ⁺	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	116°C (分解)
8	-COOCH ₂ CH ₂ Cl	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	70°C
9	-COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	油状
10	-COO-i-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
11	-COO-i-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	油状
12	-COO-s-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	油状
13	-COO-C(CH ₃) ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	油状
14	-COO-n-C ₆ H ₁₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	油状
15	-COO-n-C ₈ H ₁₇	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	油状
16	-COOCH ₂ SCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	油状
17	-COOCH ₂ -CH=CH ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	55-57°C
18	-COOH	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	85-90°C
19	-COOC ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	

10

20

30

40

例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	融点
20	-COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
21	-COO-n-C ₄ H ₉	Cyclo-C ₃ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
22	-COOCH ₃	Cyclo-C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
23	-COOC ₂ H ₅	-CH ₂ -CH=CH ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	82°C
24	-COOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
25	-COO-C ₂ H ₅	-COOC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
26	-COOC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
27	-COOC ₂ H ₅	-S-CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
28	-COOCH ₃	-CH ₂ COOCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
29	-COOCH ₂ C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	油状
30	-COOC ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	油状
31	-COOCH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
32	-COOC ₂ H ₅	H	2-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
33	-COOC ₂ H ₅	H	3-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	油状
34	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	油状
35	-COOC ₂ H ₅	H	2-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
36	-COOC ₂ H ₅	H	3-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
37	-COOC ₂ H ₅	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	油状
38	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	油状
39	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	
40	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	3-Cl-C ₆ H ₄	
41	-COOC ₂ H ₅	H	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
42	-COOC ₂ H ₅	H	4-Br-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	油状
43	-COOC ₂ H ₅	H	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	油状

10

20

30

40

例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	融点
44	-COOC ₂ H ₅	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
45	-COOC ₂ H ₅	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	油状
46	-COOC ₂ H ₅	H	2,4-Di-Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	油状
47	-COOC ₂ H ₅	H	3,4-Di-Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	油状
48	-COOC ₂ H ₅	H	2,5-Di-Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	
49	-COOC ₂ H ₅	H	3,5-Di-Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	
50	-COOC ₂ H ₅	H	2,6-Di-Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	
51	COOC ₂ H ₅	H	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
52	COOC ₂ H ₅	H	4-CN-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
53	COOC ₂ H ₅	H	4-COOCH ₃ - C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
54	COOC ₂ H ₅	H	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	120°C
55	COO-n-C ₃ H ₇	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	油状
56	COO-n-C ₃ H ₇	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	油状
57	COO-n-C ₄ H ₉	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	油状
58	COO-n-C ₄ H ₉	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	油状
59	COO-n-C ₅ H ₁₁	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	油状
60	COO-n-C ₅ H ₁₁	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	油状
61	COO-n-C ₆ H ₁₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	油状
62	COO-CH ₂ CH ₂ Cl	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	油状
63	COO-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
64	COOCH(CH ₃)- CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
65	COO-CH ₂ C ₆ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
66	COOH	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	86-87°C

10

20

30

40

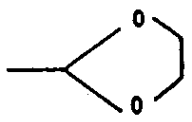
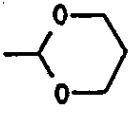
例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	融点
67	COO ⁻ Na ⁺	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
68	COO ⁻ K ⁺	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
69	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₃	油状
70	COOCH ₃	H	C ₆ H ₅	CH ₃	
71	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	
72	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	油状
73	COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C(CH ₃) ₃	
74	COO-n-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
75	COO-n-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
76	COO-n-C ₅ H ₁₁	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
77	COO-n-C ₆ H ₁₃	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
78	COO-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
79	COO-C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₂ C(CH ₃) ₃	
80	COO-C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₂ Si(CH ₃) ₃	
81	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	シクロ-C ₆ H ₆	油状
82	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	シクロ-C ₆ H ₁₁	油状
83	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	シクロ-C ₈ H ₄	油状
84	COO-n-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	シクロ-C ₆ H ₁₁	
85	COO-n-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	シクロ-C ₆ H ₁₁	
86	COO-n-C ₅ H ₁₁	H	C ₆ H ₅	シクロ-C ₆ H ₁₁	
87	-COOC ₂ H ₅	H	シクロ-C ₆ H ₁₁	CH ₃	
88	-COOC ₂ H ₅	H	シクロ-C ₆ H ₁₁	C(CH ₃) ₃	
89	-COOC ₂ H ₅	H	シクロ-C ₆ H ₁₁	シクロ-C ₆ H ₁₁	
90	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	2-ピリジル	

10

20

30

40

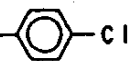
例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	融点
91	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	3-ピリジル	油状
92	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	4-ピリジル	油状
93	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	2-チエニル	油状
94	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	3-チエニル	油状
95	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	2-Cl-3- ピリジル	油状
96	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	6-Cl-3- ピリジル	
97	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	3-ピリジル	
98	-COOC ₂ H ₅	H	3-Cl-C ₆ H ₄	3-ピリジル	
99	-COOC ₂ H ₅	H	2-Cl-C ₆ H ₄	3-ピリジル	
100	-COOH	H	C ₆ H ₅	3-ピリジル	
101	-COCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
102	-COCH ₃	H	C ₆ H ₅	シクロ-C ₆ H ₁₁	
103	-CHO	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
104	-CHO	H	C ₆ H ₅	シクロ-C ₆ H ₁₁	
105	-CHO	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
106	-CH(OCH ₃) ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
107	-CH(OC ₂ H ₅) ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
108		H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
109		H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
110	-C(OCH ₃) ₂ CH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	

10

20

30

40

例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	融点
111	-COCF ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
112	-COCF ₃	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
113	-COCF ₃	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
114	-COCCl ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
115	-COCHCl ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
116	-COCHCl ₂	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
117	-COCHCl ₂	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
118	-COCHF ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
119	-COCHF ₂	H	C ₆ H ₅	3-ピリジル	
120	-COO- CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	油状
121	-COOH	H	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	130-134°C
122	-COOH	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	135-140°C
123	-COOC ₂ H ₅	H	-COOCH(CH ₃)- C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	油状
124	-CONH-  -Cl	H	-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	212-215°C
125	-COOC ₂ H ₅	H	-COOC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	油状
126	-COOCH ₂ COOC ₂ H ₅	H	-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	油状
127	-	-	-	-	-
128	-	-	-	-	-
129	-	-	-	-	-
130	-	-	-	-	-

10

20

30

40

例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	融点
131	-	-	-	-	-
132	-COOC ₄ H ₉ (n)	H	-C ₆ H ₅	-2-CH ₃ -C ₆ H ₄	油状
133	-COOCH ₂ - CH ₂ OC ₂ H ₅	H	-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	油状
134	-COOC ₂ H ₅	H	-4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	油状
135	-COOC ₄ H ₉ (n)	H	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	油状
136	-CON(CH ₃) ₂	H	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	105-107°C
137	-CONHCH ₃	H	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	110-112°C
138	-CONH ₂	H	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	185-187°C
139	-COOCH ₂ CH ₂ OH	H	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	102-103°C
140	-COOC ₂ H ₅	H	-4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	-4-F-C ₆ H ₄	135-140°C
141	CO ₂ Et	H	4-NMe ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	油状
142	CO ₂ Et	H	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	油状
143	CO ₂ Et	H	4-Cl-C ₆ H ₄	4-t-Bu-C ₆ H ₄	86°C
144	CO ₂ Et	H	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	油状
145	CO ₂ Et	H	4-F-C ₆ H ₄	2,3,4-Cl ₃ - C ₆ H ₂	88°C
146	CO ₂ Et	H	4-F-C ₆ H ₄	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	油状 ¹⁾
147	CO ₂ Et	H	2,4-F ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	油状
148	CO ₂ Et	H	4-F-C ₆ H ₄	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	油状 ²⁾
149	CO ₂ Et	H	4-F-2-Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	油状
150	CO ₂ Et	H	4-Cl-2-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	油状

例 146, 148 の屈折率: 146, 148:

1) $n_D^{30} = 1,5493$ 2) $n_D^{30} = 1,5530$

C. 生物試験例

コムギ、オオムギまたはイネの種子をプラスチックのポット内の砂の多いローム質の土の中に植付け、温室内で3葉期ないし4葉期の段階まで栽培し、次に本発明による化合物および除草剤で徐々に発芽前処理法によって処理する。除草剤および式(I)の化合物は、1haあたり水300Lの換算された使用量で水性懸濁液または乳濁液の形で施用される。処理の3ないし4週間後に、施用された除草剤による葉害について植物を視覚的に評価

10

20

30

40

50

し、その際特に生長抑制の程度が考慮に入れられる。評価は、未処理の対照と比較された百分率の数値として示される。

若干の試験結果を表2、3および4に要約して示す。

表2：オオムギにおける軽減剤の効果

薬剤	施用量	除草効果 (%)
除草剤/軽減剤	(kg a. i. /ha)	HOVU
H ₁	0.2	80
H ₁ + No. 1	0.2 + 1.25	60
H ₁ + No. 2	0.2 + 1.25	60
H ₁ + No. 6	0.2 + 1.25	20
H ₁ + No. 17	0.2 + 1.25	20
H ₁ + No. 4	0.2 + 1.25	20
H ₁ + No. 3	0.2 + 1.25	30
H ₁ + No. 7	0.2 + 1.25	37

10

20

H₁ = フェノキサプロップ-P-エチル

HOVU = *Hordeum vulgare* (オオムギ)

No. ... = B項 (製造例) からの上記例番号による軽減剤

表3：イネにおける軽減剤の効果

薬剤	施用量	除草効果 (%)
除草剤/軽減剤	(kg a. i. /ha)	ORSA
H ₁	0.3	75
H ₁ + No. 1	0.3 + 1.25	60
H ₁ + No. 2	0.3 + 1.25	70
H ₁ + No. 6	0.3 + 1.25	70
H ₁ + No. 17	0.3 + 1.25	70
H ₁ + No. 4	0.3 + 1.25	65
H ₁ + No. 3	0.3 + 1.25	20
H ₁ + No. 7	0.3 + 1.25	70

30

40

H₁ = フェノキサプロップ-P-エチル

ORSA = *Oryza sativa* (イネ)

表4：トウモロコシにおける軽減剤の効果

薬剤	施用量	除草効果 (%)
除草剤/軽減剤	(kg a. i. /ha)	ZEMV
H ₂	0.075	70
H ₂ + No. 1	0.075 + 1.25	20
H ₂ + No. 2	0.075 + 1.25	30
H ₂ + No. 6	0.075 + 1.25	50
H ₂ + No. 17	0.075 + 1.25	70
H ₂ + No. 4	0.075 + 1.25	30
H ₂ + No. 3	0.075 + 1.25	40
H ₂ + No. 7	0.075 + 1.25	30

H₂ = 3-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-1-(3-N-メチルスルホニル-N-メチルアミノピリジン-2-イル)-スルホニル尿素

ZEMV = Zea mays (トウモロコシ)

例2

トウモロコシを温室内においてプラスチックのポットで4葉期または6葉期の段階に達するまで栽培し、そして除草剤および本発明による式(I)の化合物からなるタンクミックスを用いて処理する。薬剤は、1haあたり300Lの水使用量において生長しつつある植物に噴霧する。処理の4週間後に、植物を植物毒性について評価し、そして薬害の程度を未処理の対照と比較して決定した。

表5および6に示されている試験の結果は、本発明による化合物が植物への葉害を極めて効果的に抑制しうることを立証している。

表5：トウモロコシに対する本発明による化合物の効果

物質 除草剤/軽減剤	施用量		トウモロコシにおける除草効果 (%)	
	kg	AS/ha	4葉期	6葉期
H ₂	0.200		77	83
	0.100		70	73
	0.050		63	60
	0.025		33	40
H ₂ + No. 1	0.200	0.200	5	10
	0.100	0.100	0	0
	0.050	0.050	0	0
	0.025	0.025	0	0
H ₂ + No. 3	0.200	0.200	40	0
	0.100	0.100	20	0
	0.050	0.050	0	0
	0.025	0.025	0	0
H ₂ + No. 17	0.200	0.200	20	10
	0.100	0.100	10	0
	0.050	0.050	0	0
	0.025	0.025	0	0

10

20

30

H ₂ +No. 6	0. 2 0 0	0. 2 0 0	2 7	3 0
	0. 1 0 0	0. 1 0 0	7	2 0
	0. 0 5 0	0. 0 5 0	0	1 0
	0. 0 2 5	0. 0 2 5	0	0
H ₂ +No. 7	0. 2 0 0	0. 2 0 0	2 0	3 3
	0. 1 0 0	0. 1 0 0	0	2 0
	0. 0 5 0	0. 0 5 0	0	0
	0. 0 2 5	0. 0 2 5	0	0
H ₂ +No. 4	0. 2 0 0	0. 2 0 0	2 0	0
	0. 1 0 0	0. 1 0 0	0	0
	0. 0 5 0	0. 0 5 0	0	0
	0. 0 2 5	0. 0 2 5	0	0

10

20

H₂ = 3-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-1-(3-N-メチルスルホニル-N-メチルアミノピリジン-2-イル)-スルホニル尿素

表6：トウモロコシにおける本発明による化合物の効果

物質	施用量		トウモロコシにおける除草効果 (%)		
	kg	AS/ha	4葉期	6葉期	
H ₃	0.200		90	88	
	0.100		80	80	
	0.050		75	80	10
	0.025		60	65	
H ₃ + No. 3	0.200	0.200	5	10	
	0.100	0.100	0	0	
	0.050	0.050	0	0	
	0.025	0.025	0	0	
H ₃ + No. 4	0.200	0.200	10	15	
	0.100	0.100	0	10	20
	0.050	0.050	0	0	
	0.025	0.025	0	0	
H ₃ + No. 7	0.200	0.200	20	25	
	0.100	0.100	0	10	
	0.050	0.050	0	0	
	0.025	0.025	0	0	30

H₃ = 3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-
1-(2-メトキシカルボニル-5-ヨード-フェニルスルホニル)-尿素

フロントページの続き

- (72)発明者 ヴィルムス・ロタール
ドイツ連邦共和国、デー 6 5 7 1 9 ホーフハイム、ケーニッヒシュタイナー・ストラッセ、5
9
- (72)発明者 パウアー・クラウス
ドイツ連邦共和国、デー 6 3 4 5 6 ハナウ、ドルナー・ストラッセ、53デー
- (72)発明者 ビーリンガー・ヘルマン
ドイツ連邦共和国、デー 6 5 8 1 7 エップシュタイン/タウヌス、アイヒェンヴェーク26

審査官 中木 亜希

- (56)参考文献 特開昭61-197572(JP,A)
欧州特許出願公開第00509433(EP,A1)
国際公開第91/008202(WO,A1)
特開平05-178844(JP,A)
特開平07-017862(JP,A)
J.Indian Chem.Soc., 1993年 2月, Vol.70, p.134-137
Chemical Abstracts, 1967年, Vol.67, No.21, p.9407, abstract no.100039w
Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 1979年, Vol.18, No.1, p.78-79

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

REGISTRY(STN)

CA(STN)

CAOLD(STN)