(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2006 年11 月30 日 (30.11.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/126692 A1

(51) 国際特許分類:
*C07D 231/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/310600

(22) 国際出願日: 2006 年5 月22 日 (22.05.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-148889 2005 年5 月23 日 (23.05.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団法人相模中央化学研究所 (SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER) [JP/JP]; 〒2521193 神奈川県綾瀬市早川２７４３－１ Kanagawa (JP). 科研製薬株式会社 (KAKEN PHARMACEUTICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1138650 東京都文京区本駒込２丁目２８番８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田 淳 (UCHIDA, Atsushi) [JP/JP]; 〒1940213 東京都町田市常盤町２９４９－１９ Tokyo (JP). 横田 和加子 (YOKOTA, Wakako) [JP/JP]; 〒2290014 神奈川県相模原市若松６丁目１６－１５－２０３ Kanagawa (JP). 平井 憲次 (HIRAI, Kenji) [JP/JP]; 〒2280821 神奈川県相模原市相模台１丁目１５－１ Kanagawa (JP). 矢野 智行 (YANO, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒4268646 静岡県藤枝市源助３０１番地 科研製薬株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 中村 静男 (NAKAMURA, Shizuo); 〒1100016 東京都台東区台東２丁目２４番１０号 エスティビル３階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

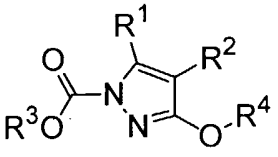
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** PYRAZOLE-1-CARBOXYLIC ESTER DERIVATIVE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND METHOD FOR PRODUCING PYRAZOLE DERIVATIVE

(54) 発明の名称: ピラゾール-1-カルボン酸エルテル誘導体、その製造方法及びピラゾール誘導体類の製造方法



(1)

(57) **Abstract:** A pyrazole-1-carboxylic ester derivative represented by the general formula (1): (the symbols in the formula are as defined in the description), a method for producing the same and a method for producing a 3-aryloxypyrazole-1-carboxamide derivative having an herbicide activity and an intermediate thereof using the compound are disclosed. According to the invention, a 3-aryloxypyrazole-1-carboxamide derivative which shows an excellent herbicide activity to weed which inhibits the growth of crop without causing a chemical damage to the crop can be industrially advantageously produced.

(57) 要約: 一般式(1)(1)(式中の記号は明細書で定義したとおりである。)で示されるピラゾール-1-カルボン酸エステル誘導体、その製造方法、及び前記化合物を用いて除草活性を有する3-アリールオキシピラゾール-1-カルボキサミド誘導体やその中間体の製造方法が開示されている。本発明によれば、作物に薬害を与えることなく、該作物の育成を阻害する雑草に対して優れた除草活性を示す3-アリールオキシピラゾール-1-カルボキサミド誘導体を工業的に有利に製造することができる。

WO 2006/126692 A1

# 明　細　書

## ピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体、その製造方法及びピラゾール誘導体類の製造方法

### 技術分野

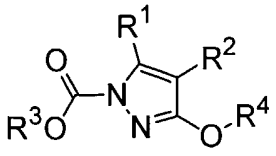
本発明は、ピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体及びその製造方法並びにピラゾール誘導体類、特に除草活性を有するピラゾール誘導体やその中間体の製造方法に関する。

本発明のピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体は、除草剤の有効成分として有用な３－アリールオキシピラゾール－１－カルボキサミド誘導体の製造中間体として有用な化合物である。

### 背景技術

除草剤の有効成分として有用な３－アリールオキシピラゾール－１－カルボキサミド誘導体は、３－ヒドロキシピラゾールの３位水酸基をＯ－アリール化し、ついでピラゾール環１位窒素原子上をＮ－カルバモイル化して製造されるが（国際公開第０２／０６６４３９号パンフレット参照）、この製造ルートでは、Ｏ－アリール化の位置選択性が悪く、ピラゾール環１位窒素原子上がアリール化された生成物が副生し、必ずしも工業的に好ましい製造方法とは言い難いものである。

下記の一般式（１）



(1)

で表される化合物において、$R^2$及び$R^4$が水素原子で$R^1$がメチル基、$R^2$及び$R^4$が水素原子で$R^1$がプロピル基あるいは$R^2$がエチル基、$R^4$が水素原子で$R^1$がメチル基である３－ヒドロキシピラゾール－１－カルボン酸エチルは記述されているが、その製造方法については詳細に記載されていない（米国特許第４３２０

１３２号明細書参照）。

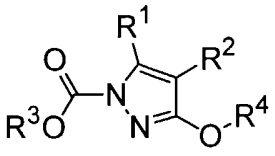
発明の開示

このような事情のもとで、本発明の第１の目的は、除草剤の有効成分として有用な３－アリールオキシピラゾール－１－カルボキサミド誘導体の製造中間体として有用なピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体を提供することにあり、第２の目的は、その工業的な製造方法を提供することにある。さらに第３の目的は除草活性を有するピラゾール誘導体やその中間体などのピラゾール誘導体類の製造方法を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、３－ヒドロキシピラゾール誘導体の１位窒素原子上にアルコキシカルボニル基を導入した後にＯ－アリール化することにより、３位水酸基上に位置選択性及び収率よく所望のアリール基を導入できることを見いだした。さらに得られた３－アリールオキシピラゾール－１－カルボン酸エステルは１位エステルを除去した後にカルバモイル化することにより、除草活性を有する３－アリールオキシピラゾール－１－カルボキサミド誘導体へと容易に導くことができることを見いだし、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

（１）一般式（１）

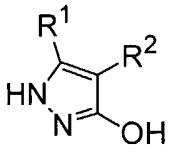


(1)

（式中、$R^1$は水素原子又は置換していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。$R^2$は水素原子、ハロゲン原子又は置換していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。$R^3$は置換していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。$R^4$は水素原子、置換していてもよいフェニル基又は置換していてもよいピリジル基を表す。但し、$R^2$及び$R^4$が水素原子で$R^1$がメチル基、$R^2$及び$R^4$が水素原子で$R^1$がプロピル基、あるいは$R^2$がエチル基及び$R^4$が水素原子で$R^1$がメチル基の場合、$R^3$はエチル基を除く。）

で示されるピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体、

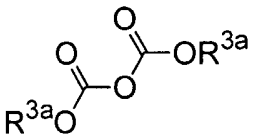
（２）一般式（２）



(2)

（式中、$R^1$及び$R^2$は前記と同じ意味を表す。）

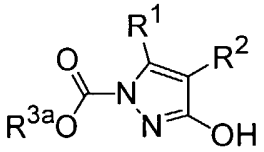
で示される３－ヒドロキシピラゾール誘導体と、一般式（３）



(3)

（式中、$R^{3a}$は置換していても良い炭素数１～６のアルキル基を表す。）

で示されるジアルキルジカーボネートを反応させることを特徴とする、一般式（４）

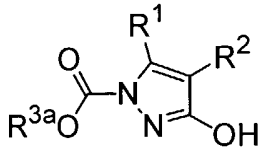


(4)

（式中、$R^1$、$R^2$及び$R^{3a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－ヒドロキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体の製造方法（以下、製造方法１と称することがある。）、

（３）一般式（４）



(4)

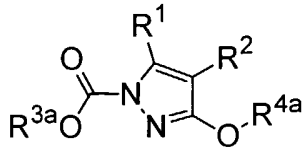
（式中、$R^1$、$R^2$及び$R^{3a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－ヒドロキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体と、一般式（５）

$R^{4a}-Z$ （５）

（式中、$R^{4a}$は置換していてもよいフェニル基又は置換していてもよいピリジル基を表す。Ｚはハロゲン原子を表す。）

で示されるハロゲン化アリールを塩基の存在下に反応させることを特徴とする、一般式（１ａ）

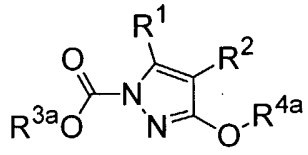


(1a)

（式中、$R^1$、$R^2$、$R^{3a}$及び$R^{4a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－アリールオキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体の製造方法（以下、製造方法２と称することがある。）、

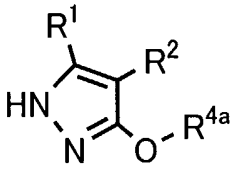
（４）一般式（１ａ）



(1a)

（式中、$R^1$、$R^2$、$R^{3a}$及び$R^{4a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－アリールオキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体を、加水分解することを特徴とする、一般式（６）

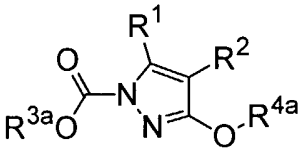


（６）

（式中、$R^1$、$R^2$及び$R^{4a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－アリールオキシピラゾール誘導体の製造方法（以下、製造方法３と称することがある。）、及び

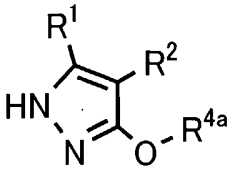
（５）一般式（１ａ）



(1a)

（式中、$R^1$、$R^2$、$R^{3a}$及び$R^{4a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－アリールオキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体を、加水分解して、一般式（６）



（6）

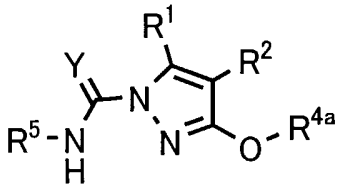
（式中、$R^1$、$R^2$及び$R^{4a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－アリールオキシピラゾール誘導体を得たのち、これと、一般式（７）

$R^5-NCY$ （7）

（式中、$R^5$は置換されていてもよい炭素数１～１２のアルキル基、置換されていてもよい炭素数３～８のシクロアルキル基、置換されていてもよい炭素数７～１１のアラルキル基、置換されていてもよい炭素数３～６のアルケニル基、置換されていてもよい炭素数３～６のアルキニル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい炭素数１～６のアルキルオキシ基、置換されていてもよい炭素数３～８のシクロアルキルオキシ基、置換されていてもよい炭素数７～１１のアラルキルオキシ基、置換されていてもよい炭素数３～６のアルケニルオキシ基、置換されていてもよい炭素数３～６のアルキニルオキシ基又は置換されていてもよいフェニルオキシ基を表す。Ｙは酸素原子又は硫黄原子を表す。）

で示されるイソシアネート類又はイソチオシアネート類を反応させることを特徴とする、一般式（８）



（8）

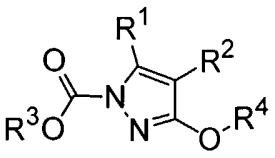
（式中、$R^1$、$R^2$、$R^{4a}$、$R^5$及びＹは前記と同じ意味を表す。）

で示されるピラゾール誘導体の製造方法（以下、製造方法４と称することがある。）、

を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体は、一般式（１）



(1)

（式中、$R^1$は水素原子又は置換していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。$R^2$は水素原子、ハロゲン原子又は置換していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。$R^3$は置換していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。$R^4$は水素原子、置換していてもよいフェニル基又は置換していてもよいピリジル基を表す。但し、$R^2$及び$R^4$が水素原子で$R^1$がメチル基、$R^2$及び$R^4$が水素原子で$R^1$がプロピル基、あるいは$R^2$がエチル基及び$R^4$が水素原子で$R^1$がメチル基の場合、$R^3$はエチル基を除く。）

で示される構造を有する化合物である。

前記一般式（１）において、$R^1$、$R^2$及び$R^3$で表される置換していてもよい炭素数１～６のアルキル基としては、直鎖状もしくは分枝状のいずれであってもよく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ネオペンチル基、１－エチルプロピル基、１－メチルブチル基、２－メチルブチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、２－エチルブチル基、４－メチルペンチル基等を例示することができる。

$R^2$で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子を例示することができる。

$R^4$で表される置換していてもよいフェニル基としては、ベンゼン環上の置換基として、ハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～６のハロアルキル基、炭素数１～６のアシル基、炭素数１～４のアルコキシイミノ基で置換された炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～６のアルキルオキシカルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、置換アミノ基、炭素数１～６のアルキルオキシ基、アリールオキシ基、炭素数１～６のハロアルキルオキシ基、炭素数１～６のアルキルチオ基、炭素数１～６のアルキルスルフィニル基、炭素数１～６のアルキルスルホニル基、炭素数１～６のハロアルキルチオ基、炭素数１～６のハロアルキルスルフィニル基、炭素数１～６のハロアルキルスルホニル基、ニトロ基等を

有するフェニル基を例示することができる。これらベンゼン環上の置換基としては、トリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、塩素原子、フッ素原子、アルコキシカルボニル基などの電子吸引性基が、反応収率が良い点などで好ましく、さらにこれら電子吸引性基の置換位置はオルト位及び／又はパラ位が好ましい。

さらに具体的には、４－フルオロフェニル基、４－クロロフェニル基、４－ブロモフェニル基、２，４－ジフルオロフェニル基、２，４－ジクロロフェニル基、２，４，５－トリクロロフェニル基、２－クロロ－５－トリフルオロメチルフェニル基、２－トリフルオロメチルフェニル基、４－トリフルオロメチルフェニル基、２，４－ビス（トリフルオロメチル）フェニル基、２，６－ジクロロ－４－トリフルオロメチルフェニル基、４－シアノフェニル基、４－シアノ－２－トリフルオロメチルフェニル基、２－メチルチオフェニル基、４－メチルチオフェニル基、２－メチルスルフィニルフェニル基、４－メチルスルフィニルフェニル基、２－メチルスルホニルフェニル基、４－メチルスルホニルフェニル基、４－トリフルオロメチルチオフェニル基、４－トリフルオロメチルスルフィニルフェニル基、４－トリフルオロメチルスルホニルフェニル基、２－ニトロフェニル基、４－ニトロフェニル基、２－ニトロ－４－トリフルオロメチルフェニル基、４－ニトロ－２－トリフルオロメチルフェニル基、４－ニトロ－３－トリフルオロメチルフェニル基、２，６－ジクロロ－４－トリフルオロメチルフェニル基、２－クロロ－６－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル基、２－クロロ－６－ニトロ－４－トリフルオロメチルフェニル基、２，４－ジニトロ－６－トリフルオロメチルフェニル基等を例示することができる。また、これらのベンゼン環上の置換基は、例えば、ニトロ基は還元してアミノ基へと変換でき、さらにアミノ基はジアゾニウム塩を経てハロゲン原子や置換アルキル基へと変換することができる。

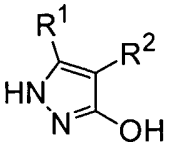
$R^4$で表される置換していてもよいピリジル基としては、ピリジン環上の置換基として、ハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～６のハロアルキル基、シアノ基、炭素数１～６のアルキルオキシ基、ニトロ基等を有するピリジル基を例示することができる。これらピリジン環上の置換基としては、トリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、塩素原子、フッ素原子、アルコキシカ

ルボニル基などの電子吸引性基が、反応収率が良い点や、原料の入手が容易であるなどの点で好ましく、さらにこれら電子吸引性基の置換位置はピリジン環３位及び／又は５位が好ましい。

さらに具体的には、３－クロロピリジン－２－イル基、５－クロロピリジン－２－イル基、３，５－ジクロロピリジン－２－イル基、４－アミノ－３，５－ジクロロピリジン－２－イル基、３－シアノ－６－メチルピリジン－２－イル基、５－トリフルオロメチルピリジン－２－イル基、３－クロロ－５－トリフルオロメチルピリジン－２－イル基、３－ニトロピリジン－２－イル基、５－ニトロピリジン－２－イル基、３－ニトロ－４－メチルピリジン－２－イル基、３－ニトロ－６－メトキシピリジン－２－イル基、２－クロロ－３－ニトロピリジン－６－イル基、６－クロロ－３－ニトロピリジン－２－イル基、３，５－ジニトロピリジン－２－イル基等を例示することができる。

前記一般式（１）で示されるピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体を、除草活性を有するピラゾール誘導体の中間体として用いる場合、$R^1$がメチル基、$R^2$が水素原子及び$R^3$が炭素数１～４のアルキル基であることが好ましく、また、$R^4$は、水素原子又は２－クロロ－６－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル基、又は、２，６－ジクロロ－４－トリフルオロメチルフェニル基であることが好ましい。

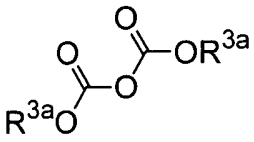
次に、本発明の製造方法１について説明する。この製造方法１は、一般式（２）



(2)

（式中、$R^1$及び$R^2$は前記と同じ意味を表す。）

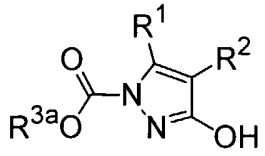
で示される３－ヒドロキシピラゾール誘導体と、一般式（３）



(3)

（式中、$R^{3a}$は置換していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。）

で示されるジアルキルジカーボネートを反応させることにより、一般式（４）



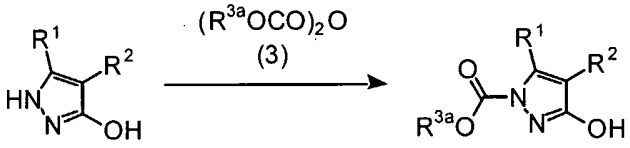
(4)

（式中、$R^1$、$R^2$及び$R^{3a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－ヒドロキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体を製造する方法である。

前記$R^{3a}$で表される置換してもよい炭素数１～６のアルキル基としては、前述の$R^3$において説明したとおりである。

当該製造方法１における反応式を以下に示す。



(2) (4)

（式中、$R^1$、$R^2$及び$R^{3a}$は前記と同じ意味を表す。）

本反応は溶媒中で実施することができる。溶媒としては、反応に害を及ぼさない溶媒であれば使用することができ、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジメトキシエタン（ＤＭＥ）、１，４－ジオキサン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル系溶媒、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、ＤＭＳＯあるいはこれらの混合溶媒を用いることができる。

本反応は塩基の存在下に実施することにより収率を向上させることができる。塩基としては、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルア

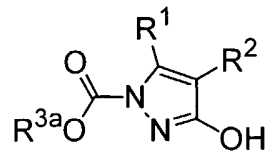
ミン、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリン、４－ｔｅｒｔ－ブチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、ピリジン、ピコリン、ルチジン、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロオクタン、イミダゾール等の有機塩基、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム－ｔｅｒｔ－ブトキシド、水素化ナトリウム、水素化カリウム、ナトリウムアミド、ブチルリチウム、ｔｅｒｔ－ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、トリメチルシリルリチウム、リチウムヘキサメチルジシラジド等のアルカリ金属塩基等を用いることができる。塩基は基質に対して０．１～３当量用いて反応させることにより、収率よく目的物を得ることができる。

反応温度については特に制限はないが、０℃から１５０℃の範囲から適宜選ばれた温度で反応させることにより、収率よく目的物を得ることができる。得られた生成物は精製することなく次の反応に使用することができるが、必要ならば再結晶などにより精製することもできる。

本反応の原料となる一般式（２）で表されるピラゾール誘導体は、例えばＯｒｇａｎｉｃ Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ，Ｃｏｌｌｅｃｔｉｖｅ Ｖｏｌｕｍｅ，６，７９１（１９８８）に記載されている方法に従って、ヒドラジンとβ－ケトエステル誘導体との環化反応により容易に製造することができる。３－ヒドロキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体は互変異生体の平衡混合物として存在するが、一般式では便宜上アルコール体の構造で示した。

前記一般式（４）で示される３－ヒドロキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体を、除草活性を有するピラゾール誘導体の中間体として用いる場合、$R^1$がメチル基、$R^2$が水素原子及び$R^{3a}$が炭素数１～４のアルキル基であることが好ましい。

次に、本発明の製造方法２について説明する。この製造方法２は、一般式（４）



(4)

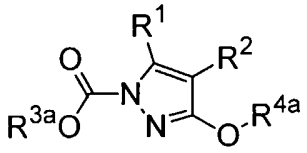
（式中、$R^1$、$R^2$及び$R^{3a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－ヒドロキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体と、一般式（５）

$R^{4a}-Z$ （５）

（式中、$R^{4a}$は置換していてもよいフェニル基又は置換していてもよいピリジル基を表す。Ｚはハロゲン原子を表す。）

で示されるハロゲン化アリールを塩基の存在下に反応させることにより、一般式（１ａ）



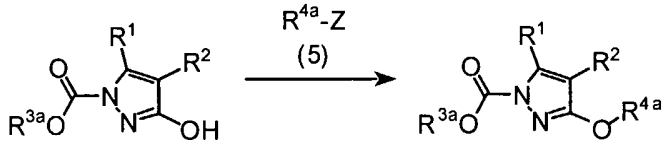
(1a)

（式中、$R^1$、$R^2$、$R^{3a}$及び$R^{4a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－アリールオキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体を製造する方法である。

前記$R^{4a}$で表される置換していてもよいフェニル基又は置換していてもよいピリジル基としては、前述の$R^4$において説明したとおりである。また、Ｚで表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等を例示することができる。

当該製造方法２における反応式を以下に示す。




(4) (1a)

（式中、$R^1$、$R^2$、$R^{3a}$、$R^{4a}$及びＺは前記と同じ意味を表す。）

本反応はハロゲン化水素の捕捉剤としての塩基の存在下に実施する。塩基としては、水素化ナトリウム、ナトリウムアミド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、

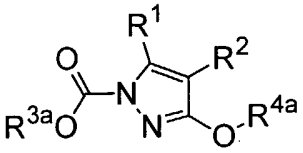
ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムーｔｅｒｔーブトキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属塩基、トリエチルアミン、トリブチルアミン、Ｎーメチルモルホリン、ピリジン、ジメチルアニリン等の有機アミン類を用いることができる。塩基の使用量は特に制限はないが、反応基質に対して当量以上用いて反応を実施することにより、収率良く目的物を得ることができる。

反応は溶媒中で行うことができ、反応に害を及ぼさない溶媒であれば使用することができる。溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、１，４－ジオキサン、ＤＭＥ等のエーテル系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、酢酸エチル、プロピオン酸エチル等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ＤＭＦ、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類、ＤＭＳＯ、水あるいはこれらの混合溶媒を使用することができる。中でも収率が良い点でＤＭＦあるいはＤＭＳＯが好ましい。

反応温度については特に制限はないが、０℃から１５０℃の範囲から適宜選ばれた温度で反応させることにより、収率よく目的物を得ることができる。反応終了後は、通常の後処理操作により目的物を得ることができるが、必要であればカラムクロマトグラフィーあるいは再結晶等により精製することもできる。

前記一般式（１ａ）で示される３－アリールオキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体を、除草活性を有するピラゾール誘導体の中間体として用いる場合、$R^1$がメチル基、$R^2$が水素原子及び$R^{3a}$が炭素数１～４のアルキル基であることが好ましく、また、$R^{4a}$は、２－クロロ－６－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル基、又は、２，６－ジクロロ－４－トリフルオロメチルフェニル基であることが好ましい。

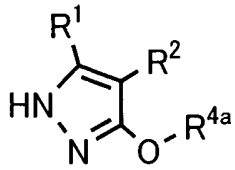
次に、本発明の製造方法３について説明する。この製造方法３は、一般式（１ａ）




(1a)

（式中、$R^1$、$R^2$、$R^{3a}$及び$R^{4a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－アリールオキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体を、加水分解することにより、一般式（６）



（６）

（式中、$R^1$、$R^2$及び$R^{4a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－アリールオキシピラゾール誘導体を製造する方法である。

当該製造方法３における反応式を以下に示す。

(1a) (6)

（式中、$R^1$、$R^2$、$R^{3a}$及び$R^{4a}$は前記と同じ意味を表す。）

本加水分解反応は酸性あるいは塩基性条件で実施することができる。用いられる酸については特に制限はなく、例えば塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸を使用することができる。酸の使用量については特に制限はない。また用いられる塩基については特に制限はなく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどの無機塩基を使用することができる。塩基の使用量については特に制限はない。$R^{3a}$がｔｅｒｔ－アルキル基の場合は酸性条件下で、それ以外のアルキル基の場合は塩基性条件下で加水分解することが好ましい。

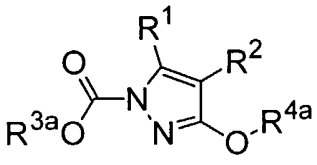
本反応は溶媒中で実施することができる。溶媒としては、反応に害を及ぼさない溶媒であれば使用することができ、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、ＴＨＦ、ＤＭＥ、１，４－ジオキサン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル系溶媒、ＤＭＦ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のア

ルコール系溶媒、ＤＭＳＯあるいはこれらの混合溶媒を用いることができる。

反応温度については特に制限はないが、５０℃から１５０℃の範囲から適宜選ばれた温度で反応させることにより、収率よく目的物を得ることができる。得られた生成物は精製することなく次の反応に使用することができるが、必要ならば再結晶などにより精製することもできる。

前記一般式（６）で示される３－アリールオキシピラゾール誘導体を、除草活性を有するピラゾール誘導体の中間体として用いる場合、$R^1$がメチル基及び$R^2$が水素原子であることが好ましく、また、$R^{4a}$は、２－クロロ－６－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル基、又は、２，６－ジクロロ－４－トリフルオロメチルフェニル基であることが好ましい。

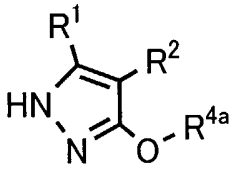
次に、本発明の製造方法４について説明する。この製造方法４は、一般式（１ａ）



(1a)

（式中、$R^1$、$R^2$、$R^{3a}$及び$R^{4a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－アリールオキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体を、加水分解して、一般式（６）



（６）

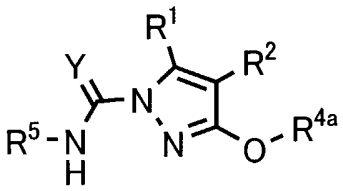
（式中、$R^1$、$R^2$及び$R^{4a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－アリールオキシピラゾール誘導体を得たのち、これと、一般式（７）

$R^5$－ＮＣＹ　　（７）

（式中、$R^5$は置換されていてもよい炭素数１～１２のアルキル基、置換されていてもよい炭素数３～８のシクロアルキル基、置換されていてもよい炭素数７～１１のアラルキル基、置換されていてもよい炭素数３～６のアルケニル基、置換されていてもよい炭素数３～６のアルキニル基、置換されていてもよいフェニル

基、置換されていてもよい炭素数１～６のアルキルオキシ基、置換されていてもよい炭素数３～８のシクロアルキルオキシ基、置換されていてもよい炭素数７～１１のアラルキルオキシ基、置換されていてもよい炭素数３～６のアルケニルオキシ基、置換されていてもよい炭素数３～６のアルキニルオキシ基又は置換されていてもよいフェニルオキシ基を表す。Ｙは酸素原子又は硫黄原子を表す。）で示されるイソシアネート類又はイソチオシアネート類を反応させることにより、一般式（８）



（８）

（式中、$R^1$、$R^2$、$R^{4a}$、$R^5$及びＹは前記と同じ意味を表す。）で示されるピラゾール誘導体を製造する方法である。

前記$R^5$で表される炭素数１～１２のアルキル基としては、直鎖状もしくは分枝状のいずれであってもよく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｓ-ブチル基、ｔ-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ネオペンチル基、１－エチルプロピル基、１－メチルブチル基、２－メチルブチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、２－エチルブチル基、４－メチルペンチル基、ヘプチル基、１－メチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等を例示することができる。これらのアルキル基はハロゲン原子、炭素数３～８のシクロアルキル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数１～６のアルキルチオ基、炭素数１～６のアルキルオキシ基、テトラヒドロフリル基、炭素数１～６のアルキルオキシカルボニル基、カルボキシ基、アシル基等で一個以上置換されていてもよく、さらに具体的には２－クロロエチル基、２－ブロモエチル基、３－クロロプロピル基、３－フルオロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シアノメチル基、２－シアノエチル基、３－シアノプロピル基、ニトロメチル基、２－メチルチオエチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、２－メトキシエチル基、２－クロロエトキシメチル基、テトラヒドロフルフリル基、メトキシカルボニルメチ

ル基、エトキシカルボニルメチル基、１－メトキシカルボニルエチル基、１－エトキシカルボニルエチル基、２－エトキシカルボニルエチル基、カルボキシメチル基、アセトニル基、１－アセチルエチル基、３－アセチルプロピル基、フェナシル基、４－クロロフェナシル基、２，４－ジフルオロフェナシル基、４－メチルフェナシル基、４－イソプロピルフェナシル基、４－イソブチルフェナシル基、４－シクロヘキシルフェナシル基、４－シアノフェナシル基、４－ニトロフェナシル基等を例示することができる。

$R^5$で表される炭素数３～８のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などを例示することができる。また、これらのシクロアルキル基はハロゲン原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルキルオキシカルボニル基、シアノ基等で置換されていてもよく、さらに具体的には、１－メチルシクロプロピル基、２，２－ジメチルシクロプロピル基、２－クロロシクロプロピル基、２，２－ジクロロシクロプロピル基、２－メトキシカルボニルシクロプロピル基、２－シアノシクロプロピル基、２－メチルシクロペンチル基、３－メチルシクロペンチル基等を例示することができる。

$R^5$で表される炭素数７～１１のアラルキル基としては、ベンジル基、１－フェニルエチル基、２－フェニルエチル基、１－フェニルプロピル基、１－ナフチルメチル基、２－ナフチルメチル基等を例示することができる。これらのアラルキル基の芳香族環上はハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～６のハロアルキル基、炭素数１～６のアルキルオキシ基、炭素数１～６のハロアルキルオキシ基、炭素数１～６のアルキルチオ基、炭素数１～６のアルキルスルホニル基、炭素数１～６のアルキルオキシカルボニル基、カルボキシ基、置換していてもよいカルバモイル基、シアノ基、ニトロ基等で一個以上置換されていてもよい。さらに具体的には、ベンジル基、２－フルオロベンジル基、３－フルオロベンジル基、４－フルオロベンジル基、２－クロロベンジル基、３－クロロベンジル基、４－クロロベンジル基、２－ブロモベンジル基、３－ブロモベンジル基、４－ブロモベンジル基、３，５－ジフルオロベンジル基、３，５－ジクロロベンジル基、３，５－ジブロモベンジル基、２－メチルベンジル基、３－メチル

ベンジル基、４－メチルベンジル基、２，４－ジメチルベンジル基、３，５－ジメチルベンジル基、２－トリフルオロメチルベンジル基、３－トリフルオロメチルベンジル基、４－トリフルオロメチルベンジル基、３，５－ビス（トリフルオロメチル）ベンジル基、２，４－ビス（トリフルオロメチル）ベンジル基、２－メトキシカルボニルベンジル基、３－メトキシカルボニルベンジル基、４－メトキシカルボニルベンジル基、３－カルボキシベンジル基、４－カルボキシベンジル基、３－（Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル）ベンジル基、４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル）ベンジル基、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルカルバモイル）ベンジル基、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－プロピルカルバモイル）ベンジル基、３－シアノベンジル基、４－シアノベンジル基、２－メトキシベンジル基、３－メトキシベンジル基、４－メトキシベンジル基、３，４－ジメトキシベンジル基、４－トリフルオロメトキシベンジル基、４－フェノキシベンジル基、４－メチルチオベンジル基、４－メチルスルホニルベンジル基、２－ニトロベンジル基、３－ニトロベンジル基、４－ニトロベンジル基、１－（２－フルオロフェニル）エチル基、１－（２－クロロフェニル）エチル基、１－（２－ブロモフェニル）エチル基、１－（３－フルオロフェニル）エチル基、１－（３－クロロフェニル）エチル基、１－（３－ブロモフェニル）エチル基、１－（４－フルオロフェニル）エチル基、１－（４－クロロフェニル）エチル基、１－（４－ブロモフェニル）エチル基、１－（２－トリフルオロメチルフェニル）エチル基、１－（３－トリフルオロメチルフェニル）エチル基、１－（４－トリフルオロメチルフェニル）エチル基、２－（３－ブロモフェニル）エチル基、２－（３－トリフルオロメチルフェニル）エチル基、３－フェニルプロピル基、４－フェニルブチル基等を例示することができる。

$R^5$で表される炭素数３～６のアルケニル基としては、アリル基、２－メチル－２－プロペニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、２－ペンテニル基、３－ペンテニル基、２－ヘキセニル基、３－ヘキセニル基等を例示することができる。また、これらのアルケニル基はハロゲン原子等で置換されていてもよく、例えば、２－クロロ－２－プロペニル基、３－クロロプロペニル基、４－クロロ－２－ブテニル基等を例示することができる。

$R^5$で表される炭素数３～６のアルキニル基としては、直鎖状もしくは分枝状のいずれであってもよく、プロパルギル基、１－ブチン－３－イル基、３－メチル－１－ブチン－３－イル基、２－ブチニル基、２－ペンチニル基、３－ペンチニル基等を例示することができる。また、これらのアルキニル基はハロゲン原子等で置換されていてもよく、例えば、３－フルオロ－２－プロピニル基、３－クロロ－２－プロピニル基、３－ブロモ－２－プロピニル基、４－ブロモ－２－ブチニル基、４－ブロモ－３－ブチニル基等を例示することができる。

$R^5$で表される置換されていてもよいフェニル基としては、ベンジル環上の置換基として、ハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～６のハロアルキル基、炭素数１～６のアシル基、炭素数１～４のアルキルオキシイミノ基で置換された炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～６のアルキルオキシカルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、炭素数１～６のアルキルオキシ基、アリールオキシ基、炭素数１～６のハロアルキルオキシ基、炭素数１～６のアルキルチオ基、炭素数１～６のアルキルスルフィニル基、炭素数１～６のアルキルスルホニル基、炭素数１～６のハロアルキルチオ基、炭素数１～６のハロアルキルスルフィニル基、炭素数１～６のハロアルキルスルホニル基、ニトロ基等を有するフェニル基を例示することができる。さらに具体的には、２－フルオロフェニル基、２－クロロフェニル基、２－ブロモフェニル基、３－フルオロフェニル基、３－クロロフェニル基、４－フルオロフェニル基、４－クロロフェニル基、４－ブロモフェニル基、２，４－ジフルオロフェニル基、２，４－ジクロロフェニル基、３，５－ジフルオロフェニル基、３，５－ジクロロフェニル基、３－クロロ－２，４－ジフルオロフェニル基、２，４，５－トリクロロフェニル基、２，４－ジクロロ－３－メチルフェニル基、２，４－ジクロロ－５－メトキシフェニル基、２，４－ジクロロ－５－イソプロピルオキシフェニル基、２－フルオロ－４－クロロ－５－メトキシフェニル基、２－フルオロ－４－クロロ－５－イソプロピルオキシフェニル基、２－フルオロ－４－クロロ－５－シクロペンチルオキシフェニル基、２－フルオロ－４－クロロ－５－プロパルギルオキシフェニル基、２－フルオロ－４－クロロ－５－（１－ブチン－３－イルオキシ）フェニル基、２－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル基、２－クロロ－４－トリフルオ

ロメチルフェニル基、２－クロロ－５－トリフルオロメチルフェニル基、４－フルオロ－３－フェノキシフェニル基、２－フルオロ－５－ニトロフェニル基、２，４－ジフルオロ－５－ニトロフェニル基、２－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、２，４－ジメチルフェニル基、４－エチルフェニル基、４－イソプロピルフェニル基、４－ｔ－ブチルフェニル基、２－トリフルオロメチルフェニル基、３－トリフルオロメチルフェニル基、４－トリフルオロメチルフェニル基、２，４－ビス（トリフルオロメチル）フェニル基、３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル基、２－アセチルフェニル基、４－アセチルフェニル基、４－イソバレリルフェニル基、２－メトキシカルボニルフェニル基、２－エトキシカルボニルフェニル基、３－メトキシカルボニルフェニル基、４－メトキシカルボニルフェニル基、２－カルボキシフェニル基、４－カルボキシフェニル基、２－シアノフェニル基、４－シアノフェニル基、２－メトキシフェニル基、３－メトキシフェニル基、４－メトキシフェニル基、３，４－ジメトキシフェニル基、４－イソプロピルオキシフェニル基、４－ｔ－ブチルオキシフェニル基、３－トリフルオロメチルオキシフェニル基、４－トリフルオロメチルオキシフェニル基、３－フェノキシフェニル基、４－フェノキシフェニル基、２－メチルチオフェニル基、４－メチルチオフェニル基、２－メチルスルフィニルフェニル基、４－メチルスルフィニルフェニル基、２－メチルスルホニルフェニル基、４－メチルスルホニルフェニル基、４－トリフルオロメチルチオフェニル基、４－トリフルオロメチルスルフィニルフェニル基、４－トリフルオロメチルスルホニルフェニル基、２－ニトロフェニル基、４－ニトロフェニル基等を例示することができる。

$R^5$で表される炭素数１～６のアルキルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、ｓ－ブチルオキシ基、ｔ－ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等を例示することができ、これらのアルキルオキシ基は、ハロゲン原子、炭素数３～８のシクロアルキル基、炭素数１～６のアルキルオキシ基、炭素数１～６のアルキルチオ基、炭素数１～６のアルキルオキシカルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換されていてもよいアミノ基、置換され

ていてもよいフェニル基等で一個以上置換されていてもよい。

$R^5$で表される炭素数３～８のシクロアルキルオキシ基としては、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロオクチルオキシ基等を例示することができる。また、これらのシクロアルキルオキシ基はハロゲン原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルキルオキシカルボニル基、シアノ基等で置換されていてもよく、さらに具体的には、１－メチルシクロプロピルオキシ基、２，２－ジメチルシクロプロピルオキシ基、２－クロロシクロプロピルオキシ基、２，２－ジクロロシクロプロピルオキシ基、２－メトキシルボニルシクロプロピルオキシ基、２－シアノシクロプロピルオキシ基、２－メチルシクロペンチルオキシ基、３－メチルシクロペンチルオキシ基等を例示することができる。

$R^5$で表される炭素数７～１１のアラルキルオキシ基としては、ベンジルオキシ基、１－フェニルエチルオキシ基、２－フェニルエチルオキシ基、１－フェニルプロピルオキシ基、１－ナフチルメチルオキシ基、２－ナフチルメチルオキシ基等を例示することができる。これらのアラルキルオキシ基の芳香族環上はハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～６のハロアルキル基、炭素数１～６のアルキルオキシ基、炭素数１～６のハロアルキルオキシ基、炭素数１～６のアルキルチオ基、炭素数１～６のアルキルスルホニル基、炭素数１～６のアルキルオキシカルボニル基、カルボキシ基、置換していてもよいカルバモイル基、シアノ基、ニトロ基等で一個以上置換されていてもよい。

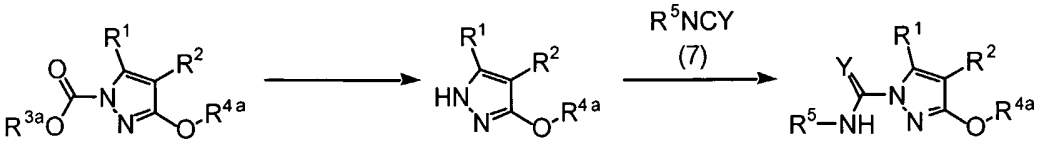
$R^5$で表される炭素数３～６のアルケニルオキシ基としては、直鎖状もしくは分枝状あるいは環状のいずれであってもよく、１－プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、２－メチル－２－プロペニルオキシ基、２－ブテニルオキシ基、３－ブテニルオキシ基、２－ペンテニルオキシ基、３－ペンテニルオキシ基、１－シクロペンテニルオキシ基、２－ヘキセニルオキシ基、３－ヘキセニルオキシ基、１－シクロヘキセニルオキシ基等を例示することができる。また、これらのアルケニルオキシ基はハロゲン原子等で置換されていてもよく、例えば、２－クロロ－２－プロペニルオキシ基、３－クロロプロペニルオキシ基、４－クロロ－２－ブテニルオキシ基等を例示することができる。

$R^5$で表される炭素数３～６のアルキニルオキシ基としては、直鎖状もしくは分枝状のいずれであってもよく、プロパルギルオキシ基、１－ブチン－３－イルオキシ基、３－メチル－１－ブチン－３－イルオキシ基、２－ブチニルオキシ基、２－ペンチニルオキシ基、３－ペンチニルオキシ基等を例示することができる。また、これらのアルキニルオキシ基はハロゲン原子等で置換されていてもよく、例えば、３－フルオロ－２－プロピニルオキシ基、３－クロロ－２－プロピニルオキシ基、３－ブロモ－２－プロピニルオキシ基、４－ブロモ－２－ブチニルオキシ基、４－ブロモ－３－ブチニルオキシ基等を例示することができる。

$R^5$で表される置換されていてもよいフェニルオキシ基としては、ベンゼン環上の置換基として、ハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～６のハロアルキル基、炭素数１～６のアルキルオキシ基、炭素数１～６のハロアルキルオキシ基、炭素数１～６のアルキルチオ基、炭素数１～６のアルキルスルフィニル基、炭素数１～６のアルキルスルホニル基、炭素数１～６のアルキルオキシカルボニル基、カルボキシ基、置換していてもよいカルバモイル基、シアノ基、ニトロ基等を一個以上有していてもよいフェニルオキシ基を例示することができる。

本発明においては、得られる一般式（８）で示されるピラゾール誘導体の除草活性の観点から、$R^1$がメチル基、$R^2$が水素原子及び$R^5$が炭素数１～１２のアルキル基であることが好ましく、また$R^{4a}$が、２－クロロ－６－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル基、又は、２，６－ジクロロ－４－トリフルオロメチルフェニル基であることが好ましい。さらに、Ｙが酸素原子であることが好ましい。

当該製造方法４における反応式を以下に示す。




（式中、$R^1$、$R^2$、$R^{3a}$、$R^{4a}$、$R^5$及びＹは前記と同じ意味を表す。）

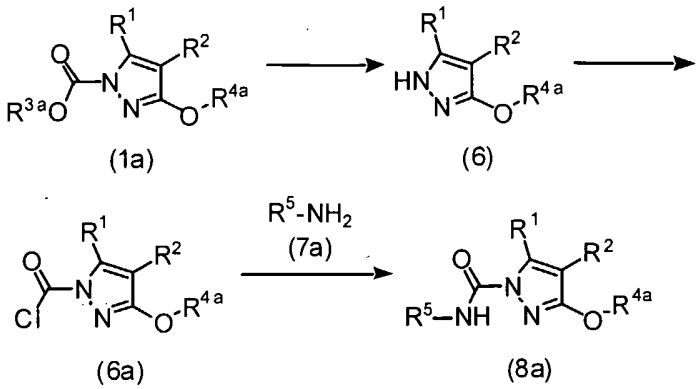
本反応において、一般式（１ａ）で示される３－アリールオキシピラゾール－

１－カルボン酸エステル誘導体を、加水分解して、一般式（６）で示される３－アリールオキシピラゾール誘導体を生成させる工程については、前記製造方法３で説明したとおりである。

前記一般式（６）で示される３－アリールオキシピラゾール誘導体と一般式（７）で示されるイソシアネート類又はイソチオシアネート類の反応は、塩基の存在下に行うことができ、塩基としては、水素化ナトリウム、ナトリウムアミド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムｔ－ブトキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属塩基、トリエチルアミン、トリブチルアミン、Ｎ－メチルモルホリン、ピリジン、ジメチルアニリンなどの有機アミン類を用いることができる。塩基の使用量は特に制限はない。

反応は溶媒中で行うことができ、反応に害を及ぼさない溶媒であれば使用することができる。溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、ジオキサン、ＤＭＥ等のエーテル系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類、酢酸エチル、プロピオン酸エチルなどのエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、ＤＭＦ、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類、ＤＭＳＯあるいはこれらの混合溶媒を使用することができる。反応温度については特に制限はないが、０℃から１５０℃の範囲から適宜選ばれた温度で反応させることにより、収率よく目的物を得ることができる。反応終了後は、通常の後処理操作により目的物を得ることができるが、必要であればカラムクロマトグラフィーあるいは再結晶等により精製することもできる。

なお、一般式（１ａ）で示される３－アリールオキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体から製造方法３に従い得られた一般式（６）で示される３－アリールオキシピラゾール誘導体を用いて、下記の反応により、一般式（８ａ）で示されるピラゾール誘導体を製造することもできる。




（式中、$R^1$、$R^2$、$R^{4a}$及び$R^5$は前記と同じ意味を表す。）

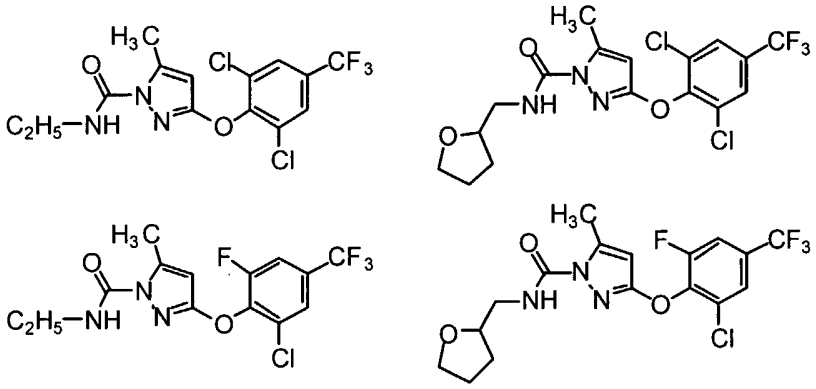
この反応では、まずジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒あるいは、酢酸エチル、酢酸プロピルなどのエステル系溶媒中で、３－アリールオキシピラゾール誘導体（６）とホスゲンあるいはホスゲン等価体とを反応させることにより、化合物（６ａ）を合成する。反応温度については特に制限はないが、－３０℃から１５０℃の範囲から適宜選ばれた温度で反応させることにより、収率よく目的物を得ることができる。反応終了後は、通常の後処理操作により目的物を得ることができるが、生成物は単離することなく、そのまま次の反応に用いることができる。

次に、化合物（６ａ）にアミン化合物（７ａ）を反応させて、ピラゾール誘導体（８ａ）を製造する。この反応は、塩基の存在下に実施することが必須である。塩基としては、水素化ナトリウム、ナトリウムアミド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、カリウムｔ－ブトキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属塩基、トリエチルアミン、トリブチルアミン、Ｎ－メチルモルホリン、ピリジン、ジメチルアニリン等の有機アミン類を用いることができる。塩基の使用量は反応基質に対して等量以上用いて反応を実施することにより、収率良く目的物を得ることできる。

反応は有機溶媒中で行なうことが好ましく、ベンゼン、トルエン、キシレン、ＴＨＦ、ジエチルエーテル、クロロホルム、ジクロロメタン、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｔ－ブチルアルコール、酢酸エチル、ＤＭＦ、ＤＭＳＯ等を用いることができる。反応は室温から溶媒

還流温度の範囲から適宜選ばれた温度で実施することができる。反応終了後は、通常の後処理操作により目的物を得ることができるが、必要であればカラムクロマトグラフィーあるいは再結晶等により精製することもできる。

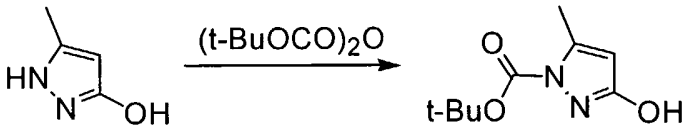
このようにして得られた一般式（８）で示されるピラゾール誘導体は、作物に対して害を与えることなく、優れた除草活性を示す。一般式（８）で示されるピラゾール誘導体としては、上記作用の点から、特に



で示される化合物を好ましく挙げることができる。

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例１



（ｔ－Ｂｕ：ｔｅｒｔ-ブチル基）

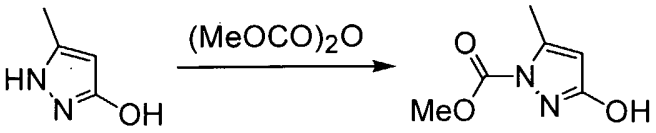
３－ヒドロキシ－５－メチルピラゾール（２２５ｇ，２．３ｍｏｌ）のメタノール（７００ｍＬ）溶液にトリエチルアミン（３２０ｍＬ，２．３ｍｏｌ）を加え３０分間６０℃で撹拌した。次いでジ－ｔｅｒｔ－ブチルジカーボネート（５００ｇ，２．３ｍｏｌ）のメタノール（３００ｍＬ）溶液を滴下添加し、６０℃で６時間加熱撹拌した。反応終了後、反応混合物を濃縮し、析出した結晶をヘキサン及びジエチルエーテルで洗浄することにより、３－ヒドロキシ－５－メチルピラゾール－１－カルボン酸ｔｅｒｔ－ブチルの白色固体（４４１．０ｇ，収率：９７．１％）を得た。融点：１６９～１７１℃（分解），$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭ

SO，DMSO－$d_6$，ppm）：δ１．５３（s，９H），２．３７（s，３H），５．７０（s，１H）．ヒドロキシプロトンは帰属できなかった。

実施例２

実施例１と同様に３－ヒドロキシー４，５－ジメチルピラゾールとジーｔｅｒｔ－ブチルジカーボネートとを反応させることにより、３－ヒドロキシー４，５－ジメチルピラゾール－１－カルボン酸ｔｅｒｔ－ブチルの白色固体（収率：７５．４%）を得た。融点：２６２～２６４℃（分解），$^1$H－NMR（$CDCl_3$，TMS，ppm）：δ１．６３（s，９H），１．８７（s，３H），２．４０（s，３H），１２．５０（ｂｒｓ，１H）．

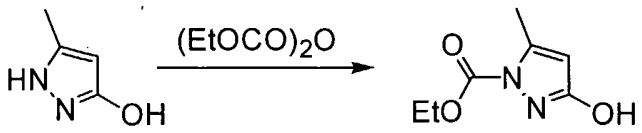
実施例３




（Ｍｅ：メチル基）

３－ヒドロキシピラゾール（９．１４ｇ，９３．０ｍｍｏｌ）のメタノール（９０ｍＬ）溶液にトリエチルアミン（１３．０ｍＬ，９３．２ｍｍｏｌ）を加え１０分間室温で撹拌した。次いで氷冷下にジメチルジカーボネート（１２．０ｍＬ，１１２ｍｍｏｌ）のメタノール（１０ｍＬ）溶液を滴下添加し、室温下で４時間撹拌した。反応終了後、反応混合物を濃縮し、析出した結晶をヘキサン及びジエチルエーテルで洗浄することにより３－ヒドロキシー５－メチルピラゾール－１－カルボン酸メチルの白色固体（１１．７ｇ，収率：８０．５%）を得た。融点：１８１～１８３℃（分解），$^1$H－NMR（DMSO，DMSO－$d_6$，ppm）：δ２．４０（d，J＝０．９Ｈｚ，３H），３．８５（s，３H），５．７６（d，J＝０．９Ｈｚ，１H），１０．７１（s，１H）．

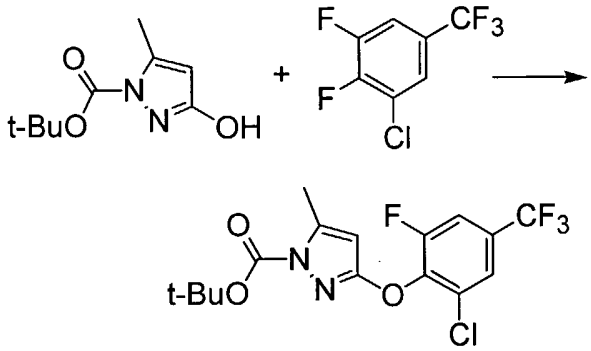
実施例４




（Ｅｔ：エチル基）

３－ヒドロキシピラゾール（２．４５ｇ，２５．０ｍｍｏｌ）のエタノール（２５ｍＬ）溶液にトリエチルアミン（３．５ｍＬ，２５．０ｍｍｏｌ）を加え１０分間室温で撹拌した。次いで氷冷下にジエチルジカーボネート（３．８ｍＬ，２５．７ｍｍｏｌ）のエタノール（５ｍＬ）溶液を滴下添加し、室温下で３時間撹拌した。反応終了後、反応混合物を濃縮し、析出した結晶をヘキサン及びジエチルエーテルで洗浄することにより３－ヒドロキシ－５－メチルピラゾール－１－カルボン酸エチルの白色固体（３．１ｇ，収率：７１．７％）を得た。融点：１９８～２００℃（分解），$^1$Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ，ＤＭＳＯ－$d_6$，ｐｐｍ）：δ１．３１（ｔ，Ｊ＝７．１Ｈｚ，３Ｈ），２．４１（ｍ，３Ｈ），４．３１（ｑ，Ｊ＝７．１Ｈｚ，２Ｈ），５．７６（ｄ，Ｊ＝０．８Ｈｚ，１Ｈ），１０．７７（ｂｒｓ，１Ｈ）．

実施例５




３－ヒドロキシ－５－メチルピラゾール－１－カルボン酸ｔｅｒｔ－ブチル（３３．０ｇ，１６６ｍｍｏｌ）と炭酸カリウム（２８．１ｇ，２０３ｍｍｏｌ）のＤＭＳＯ（２５０ｍＬ）溶液に３－クロロ－４，５－ジフルオロベンゾトリフルオリド（４０．０ｇ，１８５ｍｍｏｌ）のＤＭＳＯ（５０ｍＬ）溶液を加え、８０℃で２時間加熱撹拌した。反応終了後、反応混合物を２モル／Ｌ塩酸（１Ｌ）にあけ、析出した結晶を水、０．１モル／Ｌ水酸化ナトリウム溶液及びヘキサンで順次洗浄することにより、３－（２－クロロ－６－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－５－メチルピラゾール－１－カルボン酸ｔｅｒｔ－ブチルの白色固体（５９．５ｇ，収率：９０．７％）を得た。融点：１４２～１４４℃，$^1$Ｈ－ＮＭＲ（$CDCl_3$，ＴＭＳ，ｐｐｍ）：δ１．５９（ｓ，９Ｈ），２．４９（ｄ，Ｊ＝０．７Ｈｚ，３Ｈ），５．７８（ｄ，Ｊ＝０．７Ｈｚ，

1H），7．37（dd，J＝2．1Hz，$J_{HF}$＝9．4Hz，1H），7．54（m，1H）．

実施例6～10

実施例5と同様に3－ヒドロキシピラゾール－1－カルボン酸tert－ブチル誘導体とハロ置換ベンゼンまたはハロ置換ピリジンとを反応させることにより、それぞれ対応する3－置換フェニルオキシピラゾール－1－カルボン酸tert－ブチル誘導体または3－置換ピリジルオキシピラゾール－1－カルボン酸tert－ブチル誘導体を得た。以下、生成物／形状／収率／融点／NMRスペクトルを記載する。

実施例6

3－（2－ニトロ－4－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－5－メチルピラゾール－1－カルボン酸tert－ブチル／薄黄色固体／収率：62．2％／融点：68～70℃／$^1$H－NMR（$CDCl_3$，TMS，ppm）：δ1．61（s，9H），2．53（d，J＝0．6Hz，3H），5．92（d，J＝0．6Hz，1H），7．64（d，J＝8．7Hz，1H），7．82（dd，J＝1．9Hz and 8．7Hz，1H），8．23（d，J＝1．9Hz，1H）．

実施例7

3－（2，6－ジクロロ－4－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－5－メチルピラゾール－1－カルボン酸tert－ブチル／白色固体／収率：95．8％／融点：159～161℃／$^1$H－NMR（$CDCl_3$，TMS，ppm）：δ1．60（s，9H），2．48（d，J＝0．8Hz，3H），5．70（d，J＝0．8Hz，1H），7．63（s，2H）．

実施例8

3－（2－クロロ－6－ニトロ－4－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－5－メチルピラゾール－1－カルボン酸tert－ブチル／白色固体／収率：41．0％／融点：119～121℃／$^1$H－NMR（$CDCl_3$，TMS，ppm）：δ1．57（s，9H），2．49（d，J＝0．8Hz，3H），5．92（d，J＝0．8Hz，1H），7．98（d，J＝2．1Hz，1H），8

．１９（ｄ，Ｊ＝２．１Ｈｚ，１Ｈ）．

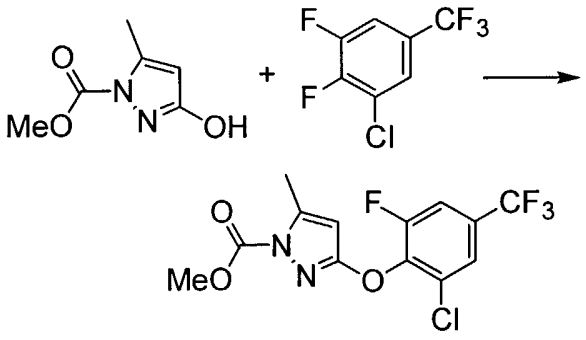
実施例９

３－（３－クロロ－５－トリフルオロメチルピリジン－２－イルオキシ）－５－メチルピラゾール－１－カルボン酸ｔｅｒｔ－ブチル／白色固体／収率：９０．５％／融点：９０～９２℃／$^1$Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ，ｐｐｍ）：δ１．６４（ｓ，９Ｈ），２．５８（ｄ，Ｊ＝０．７Ｈｚ，３Ｈ），６．０８（ｄ，Ｊ＝０．７Ｈｚ，１Ｈ），７．９９（ｄ，Ｊ＝２．１Ｈｚ，１Ｈ），８．２５～８．４０（ｍ，１Ｈ）．

実施例１０

３－（２－クロロ－６－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－４，５－ジメチルピラゾール－１－カルボン酸ｔｅｒｔ－ブチル／白色固体／収率：５４．６％／融点：１３８～１３９℃／$^1$Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ，ｐｐｍ）：δ１．５６（ｓ，９Ｈ），２．０２（ｄ，Ｊ＝０．４Ｈｚ，３Ｈ），２．４０（ｄ，Ｊ＝０．４Ｈｚ，３Ｈ），７．３６（ｄｄ，Ｊ＝２．１Ｈｚ，$J_{HF}$＝９．４Ｈｚ，１Ｈ），７．４５～７．５５（ｍ，１Ｈ）．

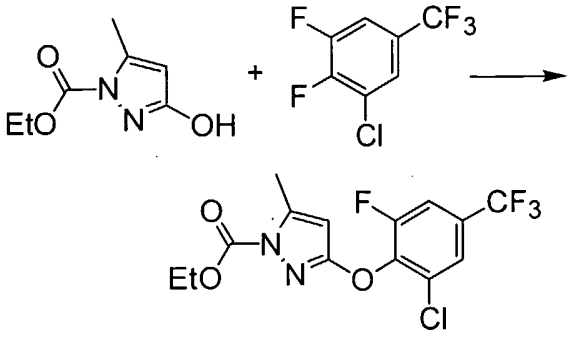
実施例１１




３－ヒドロキシ－５－メチルピラゾール－１－カルボン酸メチル（１．５６ｇ，１０．０ｍｍｏｌ）と炭酸カリウム（１．３８ｇ，１０．０ｍｍｏｌ）のＤＭＳＯ（１５ｍＬ）溶液に３－クロロ－４，５－ジフルオロベンゾトリフルオリド（２．２１ｇ，１０．０ｍｍｏｌ）を加え、４０℃で８時間加熱撹拌した。反応終了後、反応混合物を２モル／Ｌ塩酸（３０ｍＬ）にあけ、酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせ、水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキ

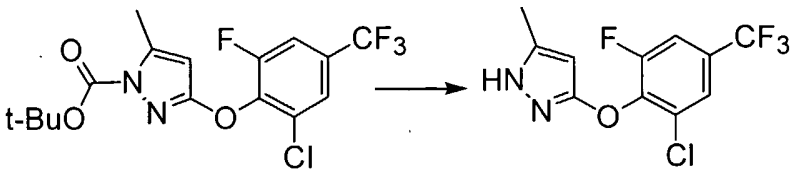
サン＝１：５）で精製することにより、３－（２－クロロ－６－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－５－メチルピラゾール－１－カルボン酸メチルの白色固体（１．６０ｇ，収率：４５．４％）を得た。融点：１２３～１２５℃，$^1$Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ，ｐｐｍ）：δ２．５５（ｄ，Ｊ＝０．８Ｈｚ，３Ｈ），３．９４（ｓ，３Ｈ），５．８７（ｄ，Ｊ＝０．８Ｈｚ，１Ｈ），７．３８（ｄｄ，Ｊ＝２．０Ｈｚ，$J_{HF}$＝９．４Ｈｚ，１Ｈ），７．５０～７．６０（ｍ，１Ｈ）．

実施例１２




３－ヒドロキシ－５－メチルピラゾール－１－カルボン酸エチル（１．３６ｇ，８．０ｍｍｏｌ）と炭酸カリウム（１．１ｇ，８．０ｍｍｏｌ）のＤＭＳＯ（１５ｍＬ）溶液に３－クロロ－４，５－ジフルオロベンゾトリフルオリド（１．７７ｇ，８．０ｍｍｏｌ）を加え、４０℃で８時間加熱撹拌した。反応終了後、反応混合物を２モル／Ｌ塩酸（３０ｍＬ）にあけ、酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせ、水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン＝１：７～１：５）で精製することにより、３－（２－クロロ－６－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－５－メチルピラゾール－１－カルボン酸エチルの白色固体（２．１４ｇ，収率：７２．９％）を得た。融点：１２７～１２９℃，$^1$Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，ＴＭＳ，ｐｐｍ）：δ１．４０（ｔ，Ｊ＝７．１Ｈｚ，３Ｈ），２．５３（ｄ，Ｊ＝０．８Ｈｚ，３Ｈ），４．４１（ｑ，Ｊ＝７．１Ｈｚ，２Ｈ），５．８１（ｄ，Ｊ＝０．８Ｈｚ，１Ｈ），７．３８（ｄｄ，Ｊ＝２．１Ｈｚ，$J_{HF}$＝９．５Ｈｚ，１Ｈ），７．５０～７．６０（ｍ，１Ｈ）．

実施例１３



３－（２－クロロ－６－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－５－メチルピラゾール－１－カルボン酸ｔｅｒｔ－ブチル（４９．７ｇ，１２６ｍｍｏｌ）の酢酸エチル（１００ｍＬ）溶液に３モル／ＬＨＣｌ（４０ｍＬ）を加え、２時間加熱還流した。反応終了後、反応混合物を水及び１モル／Ｌ水酸化ナトリウム溶液で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去することにより、３－（２－クロロ－６－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－５－メチルピラゾールの白色固体（３３．０ｇ，収率：８９．０％）を得た。融点：１１６～１１７℃，$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，ＴＭＳ，ｐｐｍ）：δ２．２４（ｓ，３Ｈ），５．６９（ｓ，１Ｈ），７．３６（ｄｄ，Ｊ＝１．８Ｈｚ，$J_{HF}$＝９．４Ｈｚ，１Ｈ），７．５０～７．６０（ｍ，１Ｈ），９．００～９．３０（ｂｒｓ，１Ｈ）．

実施例１４，１５

実施例１３と同様に３－置換フェニルオキシピラゾール－１－カルボン酸ｔｅｒｔ－ブチルまたは３－置換ピリジルオキシピラゾール－１－カルボン酸ｔｅｒｔ－ブチルを３モル／ＬＨＣｌ存在下で加水分解することにより、それぞれ対応する３－置換フェニルオキシピラゾールまたは３－置換ピリジルオキシピラゾール誘導体を得た。以下、生成物／形状／収率／融点／ＮＭＲスペクトルを記載する。

実施例１４

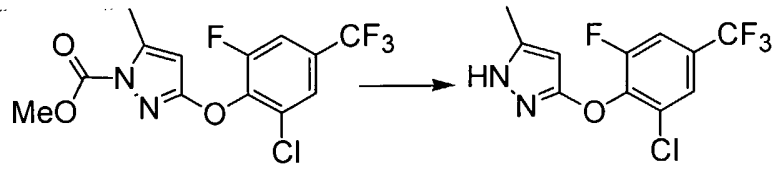
３－（２，６－ジクロロ－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－５－メチルピラゾール／白色固体／収率：９１．４％／融点：１５３～１５５℃／$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，ＴＭＳ，ｐｐｍ）：δ２．２７（ｓ，３Ｈ），５．６８（ｓ，１Ｈ），７．６４（ｓ，２Ｈ），８．７５～９．７０（ｂｒｓ，１Ｈ）．

実施例１５

３－（３－クロロ－５－トリフルオロメチルピリジン－２－イルオキシ）－５

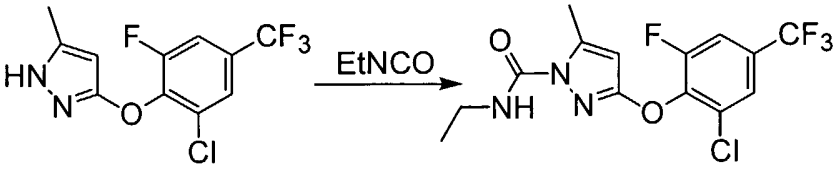
－メチルピラゾール／白色固体／収率：８６．４％／融点：１０９～１１１℃／$^1$H－NMR（$CDCl_3$，TMS，ppm）：δ２．３２（s，３H），５．８６（s，１H），７．７７（d，J＝２．３Hz，１H），８．０３（d，J＝２．３Hz，１H），９．４０～１１．５０（brs，１H）．

実施例１６



３－（２－クロロ－６－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－５－メチルピラゾール－１－カルボン酸メチル（０．５３g，１．５mmol）のエタノール（１０mL）溶液に５％水酸化ナトリウム（８mL）を加え、２時間加熱還流した。反応終了後、反応混合物から溶媒を留去し、次いで水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせ、水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン＝１：５）で精製することにより、３－（２－クロロ－６－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－５－メチルピラゾールの白色固体（０．３９g，収率：８８．２％）を得た。

実施例１７



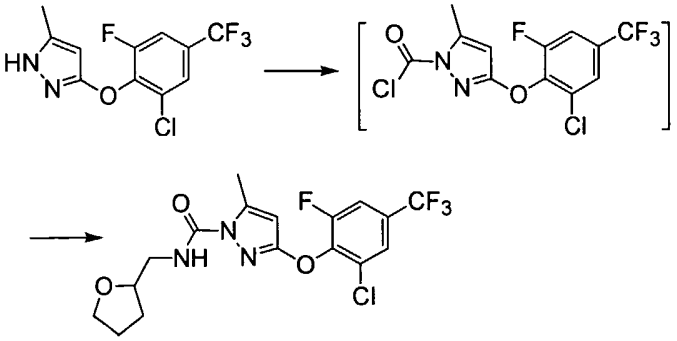
３－（２－クロロ－６－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－５－メチルピラゾール（５．３３g，１８．０mmol）の酢酸エチル（５０mL）溶液にトリエチルアミン（２．０２g，２０．０mmol）とエチルイソシアネート（１．４２g，２０．０mmol）を加え、室温で４時間撹拌した。反応終了後、反応混合物を２モル／Ｌ塩酸にあけ、酢酸エチル（５０mL×３）で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過により乾燥剤を取り除き、濾液から溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラム（酢酸エチル／ヘキサン＝１／１０）を用いて精製することにより、N

－エチル－３－（２－クロロ－６－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－５－メチルピラゾール－１－カルボキサミドの白色固体（５．３７ｇ，収率：８１．６％）を得た。融点：８４～８６℃，$^1$H－NMR（Ａｃｅｔｏｎｅ－$d_6$，Ａｃｅｔｏｎｅ，ｐｐｍ）：δ１．１０（ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，３Ｈ），２．５５（ｄ，Ｊ＝０．９Ｈｚ，３Ｈ），３．２６（ｄｑ，Ｊ＝６．１ａｎｄ ７．２Ｈｚ，２Ｈ），５．９８（ｑ，Ｊ＝０．９Ｈｚ，１Ｈ），７．３９～７．４８（ｂｒｔ，Ｊ＝６．１Ｈｚ，１Ｈ），７．７５（ｄｄｑ，Ｊ＝２．１ ａｎｄ $J_{HF}$＝０．７ ａｎｄ ９．７Ｈｚ，１Ｈ），７．８２（ｄｑ，１Ｈ，Ｊ＝２．１ ａｎｄ $J_{HF}$＝０．７Ｈｚ）．

実施例１８

実施例１７と同様に３－（２，６－ジクロロ－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－５－メチルピラゾールをエチルイソシアネート反応させることにより、Ｎ－エチル－３－（２，６－ジクロロ－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－５－メチルピラゾール－１－カルボキサミドの白色固体（５．３７ｇ，収率：６２．８％）を得た。融点：８０～８２℃，$^1$H－NMR（Ａｃｅｔｏｎｅ－$d_6$，Ａｃｅｔｏｎｅ，ｐｐｍ）：δ１．１０（ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，３Ｈ），２．５５（ｄ，Ｊ＝０．８Ｈｚ，３Ｈ），３．２５（ｄｑ，Ｊ＝６．１ ａｎｄ ７．２Ｈｚ，２Ｈ），５．７１（ｑ，Ｊ＝０．８Ｈｚ，１Ｈ），７．３７～７．４８（ｂｒｔ，１Ｈ，Ｊ＝６．１Ｈｚ），７．６７（ｑ，２Ｈ，$J_{HF}$＝０．７Ｈｚ）．

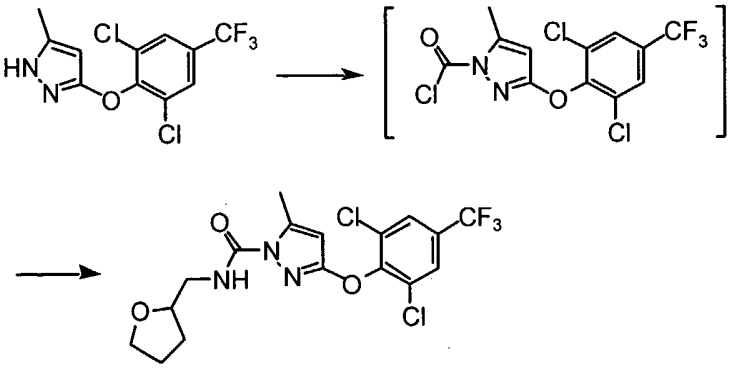
参考例１




３－（２－クロロ－６－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－５－メチルピラゾール（０．５９ｇ，２．０ｍｍｏｌ）のクロロホルム（１０

mL）溶液にクロロギ酸トリクロロメチル（0．39g，2．0mmol）を0℃で加え、徐々に室温に戻しながらさらに室温で3時間撹拌した。反応混合液にテトラヒドロフルフリルアミン（0．61g，6．0mmol）とトリエチルアミン（0．4g，4．0mmol）を加え、5時間加熱還流した。反応終了後、反応混合液を氷中にあけ、クロロホルム（20mL×3）で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過により乾燥剤を取り除き、濾液から溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラム（酢酸エチル／ヘキサン＝1／10～1／5）を用いて精製することにより、N－テトラヒドロフルフリル－3－（2－クロロ－6－フルオロ－4－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－5－メチルピラゾール－1－カルボキサミドの無色粘稠性物質（0．25g，収率：29．6%）を得た。$^1$H－NMR（CDCl$_3$，TMS，ppm）：δ1．50～1．65（m，1H），1．75～2．05（m，3H），2．58（s，3H），3．32（dt，J＝6．3 and 13．9Hz，1H），3．48（ddd，J＝3．7，5．7 and 13．9Hz，1H），3．74（dq，J＝7．0 and 8．6Hz，2H），4．03（dq，J＝3．7 and 7．0Hz，1H），5．79（s，1H），6．85～7．10（m，1H），7．39（dd，J＝1．9 and $J_{HF}$＝9．3Hz，1H），7．56（s，1H）．

参考例2



3－（2，6－ジクロロ－4－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－5－メチルピラゾール（0．78g，2．5mmol）のクロロホルム（10mL）溶液にクロロギ酸トリクロロメチル（0．49g，2．5mmol）を

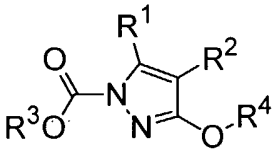
0℃で加え、徐々に室温に戻しながらさらに室温で3時間撹拌した。反応混合液にテトラヒドロフルフリルアミン（0．51g，5．0mmol）とトリエチルアミン（1．01g，10mmol）を加え、4時間加熱還流した。反応終了後、反応混合物を氷中にあけ、クロロホルム（20mL×3）で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過により乾燥剤を取り除き、濾液から溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラム（酢酸エチル：ヘキサン＝1：7）を用いて精製することにより、N－テトラヒドロフルフリル－3－（2，6－ジクロロ－4－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－5－メチルピラゾール－1－カルボキサミドの白色固体（0．31g，収率28．3%）を得た。融点：74～76℃，$^1$H－NMR（$CDCl_3$，TMS，ppm）：δ1．45～1．65（m，1H），1．75～2．05（m，3H），2．58（d，J＝0．8Hz，3H），3．32（dt，J＝6．2 and 13．9Hz，1H），3．47（ddd，J＝3．7，5．6 and 13．9Hz，1H），3．60～3．85（m，2H），3．95～4．15（m，1H），5．75（q，J＝0．8Hz，1H），6．85～7．15（m，1H），7．66（s，2H）．

産業上の利用可能性

本発明のピラゾール－1－カルボン酸エステル誘導体は、除草活性を有する3－アリールオキシピラゾール－1－カルボキサミド誘導体の製造中間体として有用である。また、本発明によれば、前記ピラゾール－1－カルボン酸エステル誘導体を工業的に有利に製造することができると共に、この化合物を用いることにより、除草活性を有するピラゾール誘導体を効率よく製造することができる。

請求の範囲

1． 一般式（1）



(1)

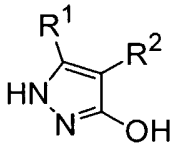
（式中、$R^1$は水素原子又は置換していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。$R^2$は水素原子、ハロゲン原子又は置換していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。$R^3$は置換していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。$R^4$は水素原子、置換していてもよいフェニル基又は置換していてもよいピリジル基を表す。但し、$R^2$及び$R^4$が水素原子で$R^1$がメチル基、$R^2$及び$R^4$が水素原子で$R^1$がプロピル基、あるいは$R^2$がエチル基及び$R^4$が水素原子で$R^1$がメチル基の場合、$R^3$はエチル基を除く。）

で示されるピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体。

2． 一般式（1）において、$R^1$がメチル基、$R^2$が水素原子及び$R^3$が炭素数１～４のアルキル基である請求項１に記載のピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体。

3． 一般式（1）において、$R^4$が、水素原子又は２－クロロ－６－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル基、又は、２，６－ジクロロ－４－トリフルオロメチルフェニル基である請求項１又は２に記載のピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体。

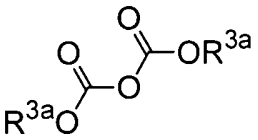
4． 一般式（2）



(2)

（式中、$R^1$及び$R^2$は前記と同じ意味を表す。）

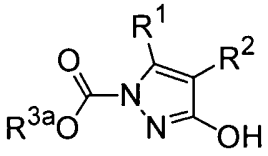
で示される３－ヒドロキシピラゾール誘導体と、一般式（3）



(3)

（式中、$R^{3a}$は置換していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。）

で示されるジアルキルジカーボネートを反応させることを特徴とする、一般式（４）

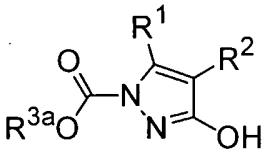


(4)

（式中、$R^1$、$R^2$及び$R^{3a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－ヒドロキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体の製造方法。

５．　一般式（４）



(4)

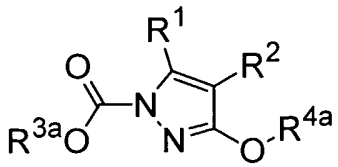
（式中、$R^1$、$R^2$及び$R^{3a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－ヒドロキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体と、一般式（５）

$R^{4a}-Z$　　（５）

（式中、$R^{4a}$は置換していてもよいフェニル基又は置換していてもよいピリジル基を表す。Ｚはハロゲン原子を表す。）

で示されるハロゲン化アリールを塩基の存在下に反応させることを特徴とする、一般式（１ａ）



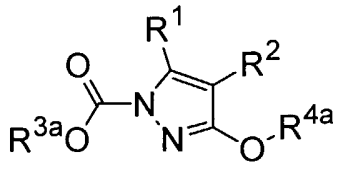
(1a)

（式中、$R^1$、$R^2$、$R^{3a}$及び$R^{4a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－アリールオキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体の製

造方法。

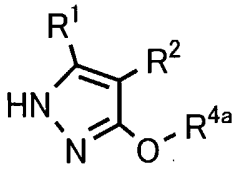
6． 一般式（１ａ）



(1a)

（式中、$R^1$、$R^2$、$R^{3a}$及び$R^{4a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－アリールオキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体を、加水分解することを特徴とする、一般式（６）

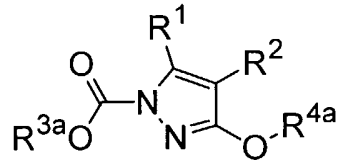


（６）

（式中、$R^1$、$R^2$及び$R^{4a}$は前記と同じ意味を表す。）

で表される３－アリールオキシピラゾール誘導体の製造方法。

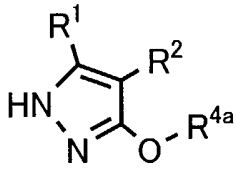
7． 一般式（１ａ）



(1a)

（式中、$R^1$、$R^2$、$R^{3a}$及び$R^{4a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－アリールオキシピラゾール－１－カルボン酸エステル誘導体を、加水分解して、一般式（６）



（６）

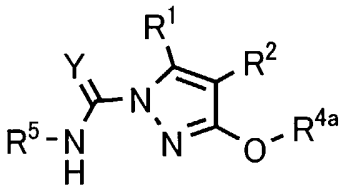
（式中、$R^1$、$R^2$及び$R^{4a}$は前記と同じ意味を表す。）

で示される３－アリールオキシピラゾール誘導体を得たのち、これと、一般式（７）

$R^5$－ＮＣＹ （７）

（式中、$R^5$は置換されていてもよい炭素数１～１２のアルキル基、置換されていてもよい炭素数３～８のシクロアルキル基、置換されていてもよい炭素数７～

１１のアラルキル基、置換されていてもよい炭素数３～６のアルケニル基、置換されていてもよい炭素数３～６のアルキニル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい炭素数１～６のアルキルオキシ基、置換されていてもよい炭素数３～８のシクロアルキルオキシ基、置換されていてもよい炭素数７～１１のアラルキルオキシ基、置換されていてもよい炭素数３～６のアルケニルオキシ基、置換されていてもよい炭素数３～６のアルキニルオキシ基又は置換されていてもよいフェニルオキシ基を表す。Ｙは酸素原子又は硫黄原子を表す。）
で示されるイソシアネート類又はイソチオシアネート類を反応させることを特徴とする、一般式（８）



（８）

（式中、$R^1$、$R^2$、$R^{4a}$、$R^5$及びＹは前記と同じ意味を表す。）
で示されるピラゾール誘導体の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/310600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C07D231/20*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D231/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>Y | WO 2003/042183 A1 (Takeda Chemical Industries, Ltd.),<br>22 May, 2003 (22.05.03),<br>Full text<br>& JP 2003-212854 A & JP 2003-212870 A<br>& US 2005/0014813 A1 & EP 1445254 A1 | 1,3<br>4 |
| Y | JP 2004-518740 A (Aventis Pharmaceuticals Inc.),<br>24 June, 2004 (24.06.04),<br>Par. No. [0290]<br>& WO 2002/066446 A1 | 4 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 07 August, 2006 (07.08.06) | 15 August, 2006 (15.08.06) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2006/310600

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | JP 2004-538247 A (Bristol-Myers Squibb Pharma Co.),<br>24 December, 2004 (24.12.04),<br>Par. No. [0095]<br>& WO 2002/046182 A1 | 4 |
| Y | JP 2002-522423 A (Abbott Laboratories),<br>23 July, 2002 (23.07.02),<br>Example 3<br>& WO 2000/007997 A1 | 4 |
| X | JP 2004-277397 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.),<br>07 October, 2004 (07.10.04),<br>Referential example 198<br>& EP 1513817 A1 & WO 2003/099793 A1<br>& CA 2487315 A | 1,3,4 |
| X | JP 55-9062 A (BASF AG.),<br>22 January, 1980 (22.01.80),<br>Claims; examples<br>& US 4298749 A & US 4316040 A<br>& EP 7990 A1 & DE 2829289 A<br>& CA 1133911 A | 1 |
| X | US 4320132 A (Montedison S.p.A.),<br>16 March, 1982 (16.03.82),<br>Claims; column 1, lines 58 to 66<br>& GB 2050373 A & DE 3017875 A<br>& FR 2456103 A | 1-3 |
| A | JP 2002-348280 A (Sagami Chemical Research Center),<br>04 December, 2002 (04.12.02),<br>Claims<br>(Family: none) | 1-7 |
| A | JP 2000-226374 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),<br>15 August, 2000 (15.08.00),<br>Claims<br>& US 6294567 B1 & EP 1072598 A1<br>& WO 1999/054307 A1 | 1-7 |
| A | JP 56-169673 A (Sankyo Co., Ltd.),<br>26 December, 1981 (26.12.81),<br>Claims<br>(Family: none) | 1-7 |
| E,X | WO 2006/057448 A1 (Takeda Chemical Industries, Ltd.),<br>01 June, 2006 (01.06.06),<br>Referential example 1<br>(Family: none) | 1,3 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１０６００

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07D231/20(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07D231/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２００６年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２００６年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２００６年 |

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

CAplus(STN),REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| X<br>Y | WO 2003/042183 A1(武田薬品工業株式会社)2003.05.22,全文<br>& JP 2003-212854 A & JP 2003-212870 A & US 2005/0014813 A1<br>& EP 1445254 A1 | 1,3<br>4 |
| Y | JP 2004-518740 A(ｱﾍﾞﾝﾃｨｽ･ﾌｧｰﾏｽｰﾃｨｶﾙｽﾞ･ｲﾝｺｰﾎﾟﾚｲﾃｯﾄﾞ)2004.06.24,【0290】 & WO 2002/066446 A1 | 4 |
| Y | JP 2004-538247 A(ﾌﾞﾘｽﾄﾙｰﾏｲﾔｰｽﾞ･ｽｸｲﾌﾞ･ﾌｧｰﾏ･ｶﾝﾊﾟﾆｰ)2004.12.24,【0095】 & WO 2002/046182 A1 | 4 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

| | |
|---|---|
| 国際調査を完了した日<br>０７．０８．２００６ | 国際調査報告の発送日<br>１５．０８．２００６ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>東京都千代田区霞が関三丁目４番３号 | 特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｃ　８６１９<br>關　政立<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５２ |

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| Y | JP 2002-522423 A(ｱﾎﾞｯﾄ・ﾗﾎﾞﾗﾄﾘｰｽﾞ)2002.07.23,実施例３ & WO 2000/007997 A1 | 4 |
| X | JP 2004-277397 A(武田薬品工業株式会社)2004.10.07,参考例198 & EP 1513817 A1 & WO 2003/099793 A1 & CA 2487315 A | 1,3,4 |
| X | JP 55-9062 A(ﾊﾞｽﾌ・ｱｸﾁｴﾝｹﾞｾﾞﾙｼｬﾌﾄ)1980.01.22,特許請求の範囲,実施例 & US 4298749 A & US 4316040 A & EP 7990 A1 & DE 2829289 A & CA 1133911 A | 1 |
| X | US 4320132 A(Montedison S.p.A)1982.03.16,特許請求の範囲,第１欄第58－66行 & GB 2050373 A & DE 3017875 A & FR 2456103 A | 1-3 |
| A | JP 2002-348280 A(財団法人相模中央化学研究所)2002.12.04,特許請求の範囲（ファミリーなし） | 1-7 |
| A | JP 2000-226374 A(住友化学工業株式会社)2000.08.15,特許請求の範囲 & US 6294567 B1 & EP 1072598 A1 & WO 1999/054307 A1 | 1-7 |
| A | JP 56-169673 A(三共株式会社)1981.12.26,特許請求の範囲（ファミリーなし） | 1-7 |
| ＥＸ | WO 2006/057448 A1(武田薬品工業株式会社)2006.06.01,参考例１（ファミリーなし） | 1,3 |