

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4445260号
(P4445260)

(45) 発行日 平成22年4月7日 (2010.4.7)

(24) 登録日 平成22年1月22日 (2010.1.22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 213/82 (2006.01)

C O 7 D 213/82

A O 1 N 43/40 (2006.01)

A O 1 N 43/40 I O 1 D

A O 1 N 55/00 (2006.01)

A O 1 N 55/00 D

C O 7 D 409/12 (2006.01)

C O 7 D 409/12

C O 7 F 7/08 (2006.01)

C O 7 F 7/08 Q

請求項の数 18 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-531811 (P2003-531811)
 (86) (22) 出願日 平成14年9月13日 (2002.9.13)
 (65) 公表番号 特表2005-504104 (P2005-504104A)
 (43) 公表日 平成17年2月10日 (2005.2.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/010279
 (87) 国際公開番号 W02003/028458
 (87) 国際公開日 平成15年4月10日 (2003.4.10)
 審査請求日 平成17年9月1日 (2005.9.1)
 (31) 優先権主張番号 101 46 873.3
 (32) 優先日 平成13年9月24日 (2001.9.24)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 507232386
 メリアル・リミテッド
 アメリカ合衆国ジョージア州30096-
 4640, ダルース, サテライトブルバ
 ード3239
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人 100105290
 弁理士 三輪 昭次
 (74) 代理人 100091731
 弁理士 高木 千嘉
 (72) 発明者 マリオン・ベックマン
 ドイツ連邦共和国65195ヴィースバー
 デン, ドライヴァイデンシュトラセ8

最終頁に続く

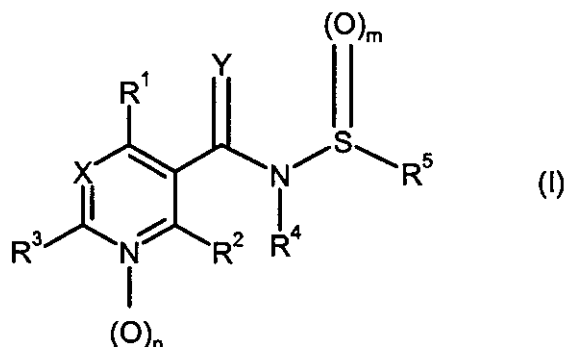
(54) 【発明の名称】 農薬として使用するN-チオーニコチンアミド誘導体及び関連する化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 (I)

【化1】



10

[式中、X は = C H - または = N - ;

Y は = O または = S ;

n は 0 または 1 ;

m は 0 ;

R¹ は (C₁ - C₆) - アルキル、(C₁ - C₆) - ハロアルキル、- S (ハロゲン)₅ またはハロゲンであり、ここで 1 または 2 個の C H₂ 基は - O - または - S - または - N (C₁

20

- C₆) - アルキルで置換されてもよいが、但し、これらのヘテロ原子は隣接してはならず；

R²、R³はそれぞれ独立して水素、(C₁ - C₆) - アルキル、(C₁ - C₆) - ハロアルキルまたはハロゲンであり、ここで、1または2個のCH₂基は - O - または - S - または - N (C₁ - C₆) - アルキルで置換されてもよいが、但し、これらのヘテロ原子は隣接してはならず；

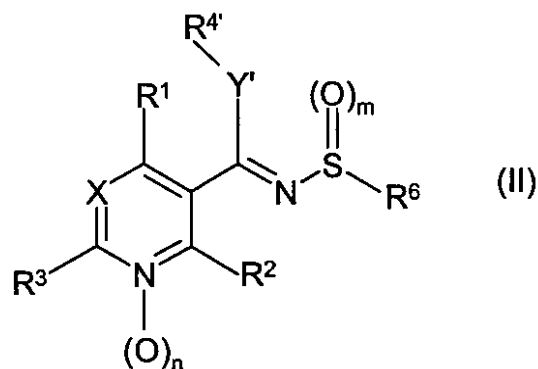
R⁴は水素、(C₁ - C₁₀) - アルキル、(C₃ - C₁₀) - シクロアルキル、(C₃ - C₁₀) - アルケニル、(C₃ - C₁₀) - アルキニル、(C₆ - C₁₄) - アリール、(C₃ - C₁₀) - ヘテロシクリルまたは(C₁ - C₁₀) - アルカノイルであって、ここで、これらの基は非置換であるかまたは一置換または多置換されてもよく；

R⁵は水素、(C₁ - C₁₀) - アルキル、(C₃ - C₁₀) - アルケニル、(C₃ - C₁₀) - アルキニル、(C₃ - C₈) - シクロアルキル、(C₄ - C₈) - シクロアルケニル、(C₈ - C₁₀) - シクロアルキニル、アリールまたはヘテロシクリルであって、ここで、これらの基は非置換であるかまたは一置換または多置換されてもよい]の化合物またはその塩。

【請求項2】

式(II)

【化2】



[式中、X は = CH - または = N - ；

Y は - O - または - S - ；

n は 0 または 1 ；

m は 0 ；

R¹は (C₁ - C₆) - アルキル、(C₁ - C₆) - ハロアルキル、- S (ハロゲン)₅またはハロゲンであり、ここで、1または2個のCH₂基は - O - または - S - または - N (C₁ - C₆) - アルキルで置換されてもよいが、但し、これらのヘテロ原子は隣接してはならず；

R²、R³はそれぞれ独立して水素、(C₁ - C₆) - アルキル、(C₁ - C₆) - ハロアルキルまたはハロゲンであり、ここで、1または2個のCH₂基は - O - または - S - または - N (C₁ - C₆) - アルキルで置換されてもよいが、但し、これらのヘテロ原子は隣接してはならず；

R⁴は水素、(C₁ - C₁₀) - アルキル、(C₃ - C₁₀) - シクロアルキル、(C₃ - C₁₀) - アルケニル、(C₃ - C₁₀) - アルキニル、(C₆ - C₁₄) - アリールまたは(C₃ - C₁₀) - ヘテロシクリルであって、ここで、これらの基は非置換であるかまたは一置換もしくは多置換されてもよく；そして

R⁶は水素、(C₁ - C₁₀) - アルキル、(C₃ - C₁₀) - アルケニル、(C₃ - C₁₀) - アルキニル、(C₃ - C₈) - シクロアルキル、(C₄ - C₈) - シクロアルケニル、(C₈ - C₁₀) - シクロアルキニル、アリールまたはヘテロシクリルであって、ここで、これらの基は非置換であるかまたは一置換または多置換されてもよい]の化合物またはその塩。

【請求項 3】

R^1 が SF_5 、 CHF_2 、 CF_2Cl または CF_3 である、請求項 1 に記載の式 (I) の化合物またはその塩。

【請求項 4】

R^2 および R^3 が水素である、請求項 1 または 3 に記載の式 (I) の化合物またはその塩。

【請求項 5】

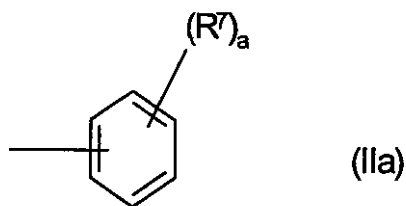
X が $=CH-$ 、Y が $=O$ 、m および n が 0、 R^1 が CF_3 、 R^2 、 R^3 および R^4 が水素、並びに、 R^5 が ($C_1 - C_{10}$) - アルキル、($C_2 - C_{10}$) - アルケニル、($C_2 - C_{10}$) - アルキニル、($C_3 - C_8$) - シクロアルキル、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニル、($C_8 - C_{10}$) - シクロアルキニル、アリールまたはヘテロシクリルであって、これらの基は非置換であるかまたは一置換もしくは多置換されてもよい、請求項 1、3 および 4 のいずれか 1 項に記載の式 (I) の化合物またはその塩。

10

【請求項 6】

R^5 が下記の式 II a の基である請求項 1、3、4 および 5 のいずれか 1 項に記載の式 (I) の化合物またはその塩。

【化 3】



20

式中、a は 0、1、2、3 または 4；

R^7 は、同一もしくは異なって、 R^8 であるか、または、2つの R^7 基がそれらが結合している原子と一緒にあって、3員から8員環の飽和もしくは不飽和の環系を形成し、これらの環は非置換であるかまたは1個もしくはそれより多い R^8 基により置換されており、そして、この環はさらに、O、N、S、SOおよび SO_2 からなる群から選ばれるヘテロ原子を含んでいてもよく；

30

R^8 は、同一もしくは異なって R^9 、 R^{10} 、 $-C(=W)R^9$ 、 $-C(=NOR^9)R^9$ 、 $-C(=NNR^9_2)R^9$ 、 $-C(=W)OR^9$ 、 $-C(=W)NR^9_2$ 、 $-OC(=W)R^9$ 、 $-OC(=W)OR^9$ 、 $-NR^9C(=W)R^9$ 、 $-N[C(=W)R^9]_2$ 、 $-NR^9C(=W)OR^9$ 、 $-C(=W)NR^9-NR^9_2$ 、 $-C(=W)NR^9-NR^9[C(=W)R^9]$ 、 $-NR^9-C(=W)NR^9_2$ 、 $-NR^9-NR^9C(=W)R^9$ 、 $-NR^9-N[C(=W)R^9]_2$ 、 $-N[C(=W)R^9]-NR^9_2$ 、 $-NR^9-N[C(=W)WR^9]_2$ 、 $-NR^9[C(=W)NR^9_2]$ 、 $-NR^9[C(=NR^9)R^9]$ 、 $-NR^9[C(=NR^9)NR^9_2]$ 、 $-O-NR^9_2$ 、 $-O-NR^9[C(=W)R^9]$ 、 $-SO_2NR^9_2$ 、 $-NR^9SO_2R^9$ 、 $-SO_2OR^9$ 、 $-OSO_2R^9$ 、 $-OR^9$ 、 $-NR^9_2$ 、 $-SR^9$ 、 $-SiR^9_3$ 、 $-PR^9_2$ 、 $-P(=W)R^9_2$ 、 $-SOR^9$ 、 $-SO_2R^9$ 、 $-PO_2R^9_2$ 、 $-PO_3R^9_2$ であるか、または、2つの R^8 基が一緒になって $(=W)$ 、 $(=N-R^9)$ 、 $(=CR^9_2)$ 、 $(=CHR^9)$ 、もしくは $(=CH_2)$ ；

40

W は O、または、S；

R^9 は、同一または異なって、($C_1 - C_6$) - アルキル、($C_2 - C_6$) - アルケニル、($C_2 - C_6$) - アルキニル、($C_3 - C_8$) - シクロアルキル、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニル、($C_3 - C_8$) - シクロアルキル - ($C_1 - C_4$) - アルキル、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニル - ($C_1 - C_4$) - アルキル、($C_3 - C_8$) - シクロアルキル - ($C_2 - C_4$) - アルケニル、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニル - ($C_2 - C_4$) - アルケニル、($C_1 - C_6$) - アルキル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルキル、($C_2 - C_6$) - アルケニル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルキル、($C_2 - C_6$) - アルキニル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルキル、($C_1 - C_6$) - アルキル - ($C_4 - C_8$) - シクロアルケニル、($C_2 - C_6$) - アルケニル

50

- ($C_4 - C_8$) - シクロアルケニル、アリール、ヘテロシクリル；であり、ここでこれらの基は非置換であるか、または、1個もしくはそれより多い R^{10} 基で置換されたものであり、そして、2つの R^9 基は一緒になって環系を形成することができるものとし；

R^{10} は、同一または異なって、ハロゲン、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、チオ、アミノ、ホルミル、($C_1 - C_6$) - アルカノイル、($C_1 - C_6$) - アルコキシ、($C_3 - C_6$) - アルケニルオキシ、($C_3 - C_6$) - アルキニルオキシ、($C_1 - C_6$) - ハロアルキルオキシ、($C_3 - C_6$) - ハロアルケニルオキシ、($C_3 - C_6$) - ハロアルキニルオキシ、($C_3 - C_8$) - シクロアルコキシ、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニルオキシ、($C_3 - C_8$) - ハロシクロアルコキシ、($C_4 - C_8$) - ハロシクロアルケニルオキシ、($C_3 - C_8$) - シクロアルキル - ($C_1 - C_4$) - アルコキシ、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニル - ($C_1 - C_4$) - アルコキシ、($C_3 - C_8$) - シクロアルキル - ($C_2 - C_4$) - アルケニルオキシ、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニル - ($C_1 - C_4$) - アルケニルオキシ、($C_1 - C_6$) - アルキル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルコキシ、($C_2 - C_6$) - アルケニル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルコキシ、($C_2 - C_6$) - アルキニル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルコキシ、($C_1 - C_6$) - アルキル - ($C_4 - C_8$) - シクロアルケニルオキシ、($C_2 - C_6$) - アルケニル - ($C_4 - C_8$) - シクロアルケニルオキシ、($C_1 - C_4$) - アルコキシ - ($C_1 - C_6$) - アルコキシ、($C_1 - C_4$) - アルコキシ - ($C_3 - C_6$) - アルケニルオキシ、カルバモイル、($C_1 - C_6$) - モノもしくは - ジアルキルカルバモイル、($C_1 - C_6$) - モノもしくは - ジハロアルキルカルバモイル、($C_3 - C_8$) - モノもしくは - ジシクロアルキルカルバモイル、($C_1 - C_6$) - アルコキシカルボニル、($C_3 - C_8$) - シクロアルコキシカルボニル、($C_1 - C_6$) - アルカノイルオキシ、($C_3 - C_8$) - シクロアルカノイルオキシ、($C_1 - C_6$) - ハロアルコキシカルボニル、($C_1 - C_6$) - ハロアルカノイルオキシ、($C_1 - C_6$) - アルカノイルアミノ、($C_1 - C_6$) - ハロアルカノイルアミノ、($C_2 - C_6$) - アルケノイルアミノ、($C_3 - C_8$) - シクロアルカノイルアミノ、($C_3 - C_8$) - シクロアルキル - ($C_1 - C_4$) - アルカノイルアミノ、($C_1 - C_6$) - アルキルチオ、($C_3 - C_6$) - アルケニルチオ、($C_3 - C_6$) - アルキニルチオ、($C_1 - C_6$) - ハロアルキルチオ、($C_3 - C_6$) - ハロアルケニルチオ、($C_3 - C_6$) - ハロアルキニルチオ、($C_3 - C_8$) - シクロアルキルチオ、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニルチオ、($C_3 - C_8$) - ハロシクロアルキルチオ、($C_4 - C_8$) - ハロシクロアルケニルチオ、($C_3 - C_8$) - シクロアルキル - ($C_1 - C_4$) - アルキルチオ、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニル - ($C_1 - C_4$) - アルキルチオ、($C_3 - C_8$) - シクロアルキル - ($C_3 - C_4$) - アルケニルチオ、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニル - ($C_3 - C_4$) - アルケニルチオ、($C_1 - C_6$) - アルキル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルキルチオ、($C_2 - C_6$) - アルケニル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルキルチオ、($C_2 - C_6$) - アルキニル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルキルチオ、($C_1 - C_6$) - アルキル - ($C_4 - C_8$) - シクロアルケニルチオ、($C_2 - C_6$) - アルケニル - ($C_4 - C_8$) - シクロアルケニルチオ、($C_1 - C_6$) - アルキルスルフィニル、($C_3 - C_6$) - アルケニルスルフィニル、($C_3 - C_6$) - アルキニルスルフィニル、($C_1 - C_6$) - ハロアルキルスルフィニル、($C_3 - C_6$) - ハロアルケニルスルフィニル、($C_3 - C_6$) - ハロアルキニルスルフィニル、($C_3 - C_8$) - シクロアルキルスルフィニル、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニルスルフィニル、($C_3 - C_8$) - ハロシクロアルキルスルフィニル、($C_4 - C_8$) - ハロシクロアルケニルスルフィニル、($C_3 - C_8$) - シクロアルキル - ($C_1 - C_4$) - アルキルスルフィニル、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニル - ($C_1 - C_4$) - アルキルスルフィニル、($C_3 - C_8$) - シクロアルキル - ($C_3 - C_4$) - アルケニルスルフィニル、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニル - ($C_3 - C_4$) - アルケニルスルフィニル、($C_1 - C_6$) - アルキル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルキルスルフィニル、($C_2 - C_6$) - アルケニル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルキルスルフィニル、($C_2 - C_6$) - アルキニル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルキルスルフィニル、($C_1 - C_6$) - アルキル - ($C_4 - C_8$) - シクロアルケニルスルフィニル、($C_2 - C_6$) - アルケニル - ($C_4 - C_8$) - シクロアルケニルスルフィニル、($C_1 - C_6$) - アルキルスルホニル、($C_3 - C_6$) - アルケニルスルホニル、($C_3 - C_6$) - アルキニルスルホニル、(C_1

10

20

30

40

50

- C_6) - ハロアルキルスルホニル、($C_3 - C_6$) - ハロアルケニルスルホニル、($C_3 - C_6$) - ハロアルキニルスルホニル、($C_3 - C_8$) - シクロアルキルスルホニル、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニルスルホニル、($C_3 - C_8$) - ハロシクロアルキルスルホニル、($C_4 - C_8$) - ハロシクロアルケニルスルホニル、($C_3 - C_8$) - シクロアルキル - ($C_1 - C_4$) - アルキルスルホニル、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニル - ($C_1 - C_4$) - アルキルスルホニル、($C_3 - C_8$) - シクロアルキル - ($C_3 - C_4$) - アルケニルスルホニル、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニル - ($C_3 - C_4$) - アルケニルスルホニル、($C_1 - C_6$) - アルキル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルキルスルホニル、($C_2 - C_6$) - アルケニル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルキルスルホニル、($C_2 - C_6$) - アルキニル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルキルスルホニル、($C_1 - C_6$) - アルキル - ($C_4 - C_8$) - シクロアルケニルスルホニル、($C_2 - C_6$) - アルケニル - ($C_4 - C_8$) - シクロアルケニルスルホニル、($C_1 - C_6$) - ジアルキルアミノ、($C_1 - C_6$) - アルキルアミノ、($C_3 - C_6$) - アルケニルアミノ、($C_3 - C_6$) - アルキニルアミノ、($C_1 - C_6$) - ハロアルキルアミノ、($C_3 - C_6$) - ハロアルケニルアミノ、($C_3 - C_6$) - ハロアルキニルアミノ、($C_3 - C_8$) - シクロアルキルアミノ、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニルアミノ、($C_3 - C_8$) - ハロシクロアルカミノ、($C_4 - C_8$) - ハロシクロアルケニルアミノ、($C_3 - C_8$) - シクロアルキル - ($C_1 - C_4$) - アルキルアミノ、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニル - ($C_1 - C_4$) - アルキルアミノ、($C_3 - C_8$) - シクロアルキル - ($C_3 - C_4$) - アルケニルアミノ、($C_4 - C_8$) - シクロアルケニル - ($C_3 - C_4$) - アルケニルアミノ、($C_1 - C_6$) - アルキル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルキルアミノ、($C_2 - C_6$) - アルケニル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルキルアミノ、($C_2 - C_6$) - アルキニル - ($C_3 - C_8$) - シクロアルキルアミノ、($C_1 - C_6$) - アルキル - ($C_4 - C_8$) - シクロアルケニルアミノ、($C_2 - C_6$) - アルケニル - ($C_4 - C_8$) - シクロアルケニルアミノ、($C_1 - C_6$) - トリアルキルシリル、アリール、アリールオキシ、アリールチオ、アリールスルフィニル、アリールスルホニル、アリールアミノ、アリール - ($C_1 - C_4$) - アルコキシ、アリール - ($C_3 - C_4$) - アルケニルオキシ、アリール - ($C_1 - C_4$) - アルキルチオ、アリール - ($C_1 - C_4$) - アルキルスルフィニル、アリール - ($C_1 - C_4$) - アルキルスルホニル、アリール - ($C_2 - C_4$) - アルケニルチオ、アリール - ($C_2 - C_4$) - アルケニルスルフィニル、アリール - ($C_2 - C_4$) - アルケニルスルホニル、アリール - ($C_1 - C_4$) - アルキルアミノ、アリール - ($C_3 - C_4$) - アルケニルアミノ、アリール - ($C_1 - C_6$) - ジアルキルシリル、ジアリール - ($C_1 - C_6$) - アルキルシリル、トリアリールシリル、および、5員 - または6員環ヘテロシクリルであって、これらの最後に述べた14個の基 [アリール - ($C_1 - C_4$) - アルコキシ、アリール - ($C_3 - C_4$) - アルケニルオキシ、アリール - ($C_1 - C_4$) - アルキルチオ、アリール - ($C_1 - C_4$) - アルキルスルフィニル、アリール - ($C_1 - C_4$) - アルキルスルホニル、アリール - ($C_2 - C_4$) - アルケニルチオ、アリール - ($C_2 - C_4$) - アルケニルスルフィニル、アリール - ($C_2 - C_4$) - アルケニルスルホニル、アリール - ($C_1 - C_4$) - アルキルアミノ、アリール - ($C_3 - C_4$) - アルケニルアミノ、アリール - ($C_1 - C_6$) - ジアルキルシリル、ジアリール - ($C_1 - C_6$) - アルキルシリル、トリアリールシリル、および、5員 - または6員環ヘテロシクリル] の環状基部分は、非置換であるか、または、1個もしくはそれより多い、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノ、ヒドロキシル、チオ、($C_1 - C_4$) - アルキル、($C_1 - C_4$) - ハロアルキル、($C_3 - C_8$) - シクロアルキル、($C_1 - C_4$) - アルコキシ、($C_1 - C_4$) - ハロアルコキシ、($C_1 - C_4$) - アルキルチオ、($C_1 - C_4$) - ハロアルキルチオ、($C_1 - C_4$) - アルキルアミノ、($C_1 - C_4$) - ハロアルキルアミノ、および、($C_1 - C_4$) - アルカノイルからなるグループから選ばれる基で置換され、そして、もし R^9 がアリール、または、ヘテロシクリルならば、($C_1 - C_4$) - アルキル、または、($C_1 - C_4$) - ハロアルキルである。

【請求項7】

R^1 は SF_5 、 CHF_2 、 CF_2Cl 、または、 CF_3 である、請求項2に記載の式(II)の化合物またはその塩。

【請求項 8】

Xは=C H -、Y は - O -、mおよびnは0、 R^1 は CF_3 、 R^2 、 R^3 および $R^{4'}$ は水素、並びに、 R^6 は($C_1 - C_{10}$) - アルキル、($C_3 - C_8$) - シクロアルキル、アリール、ベンジル、または、合計で1から3個の窒素、酸素および/または硫黄の環原子を有し、これらの基は非置換であるかまたは一置換もしくは多置換であってよいヘテロシクリルである、請求項2または7に記載の式(II)の化合物またはその塩。

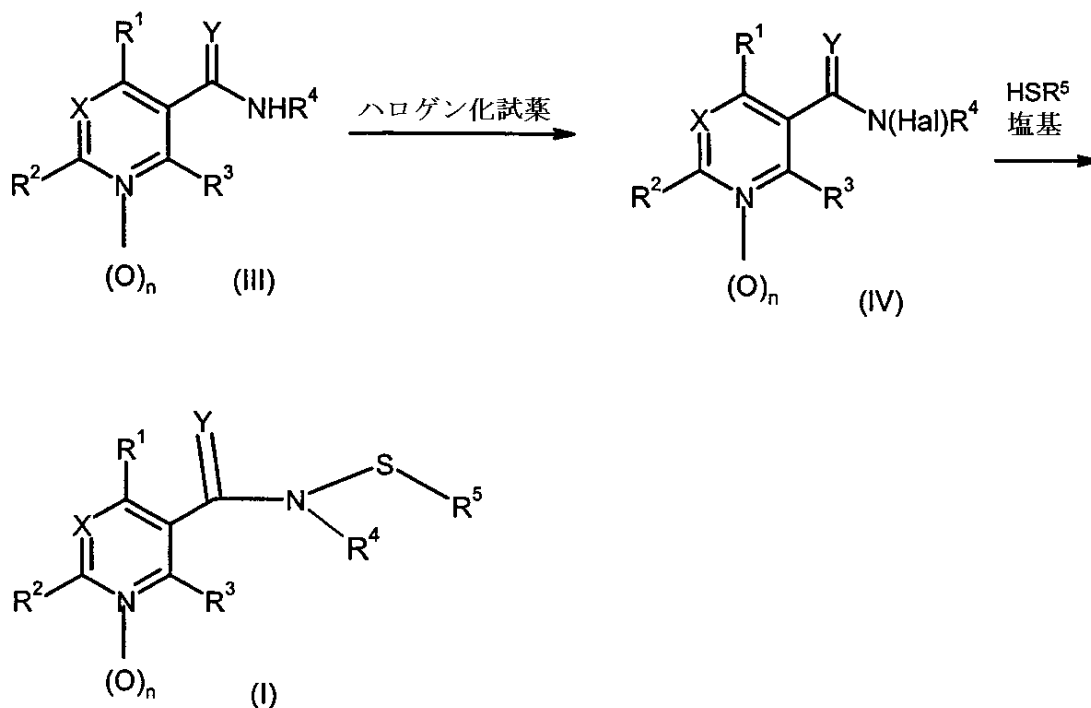
【請求項 9】

基 $R^{4'}$ および R^6 上の置換基は R^7 基であり、ここで R^7 は、同一もしくは異なって、 R^8 であるか、または、2つの R^7 基が、それらが結合している原子と一緒に、3員から8員の飽和もしくは不飽和の環系を形成し、これらの環は非置換であるか、または、1個もしくはそれより多い R^8 基で置換され、そしてこの環はさらにO、N、S、SOおよび SO_2 からなる群から選ばれるヘテロ原子を含んでもよく； R^8 は請求項6で定義されたものである、請求項2、7および8のいずれか1項に記載の式(II)の化合物またはその塩。

【請求項 10】

次の工程：

【化 4】



すなわち、

a) 式(III)のカルボキサミドとハロゲン化試薬と反応させて式(IV)の化合物を得る工程、および

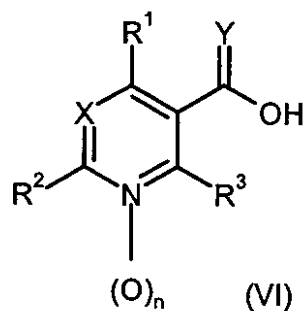
b) この化合物を、チオエーテル R^5SH と、塩基の存在下で反応させ式(I)の最終生成物を得る工程、

(ここで、これらの式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、XおよびY基、並びに、nは請求項1に記載の意味を持ち、そしてHalはハロゲンである)からなる、請求項1、3、4、5および6のいずれか1項に記載の式(I)の化合物の製造方法。

【請求項 11】

式(VI)のカルボン酸またはチオカルボン酸の酸無水物、アゾリドまたは酸塩化物と、

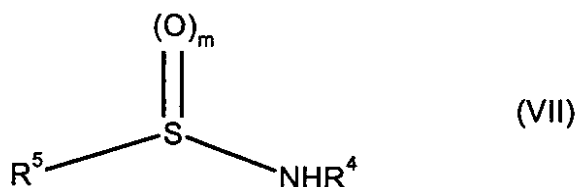
【化 5】



10

式 (VII) の化合物、

【化 6】



(これらの式において R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 X および Y 基、並びに、 m および n は請求項 1 に記載の意味を持つ)

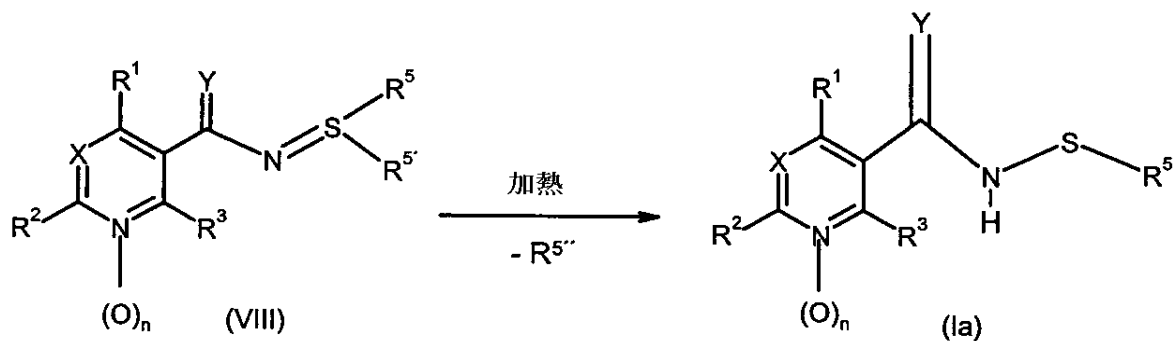
20

とを、塩基の存在下で反応させる工程からなる、請求項 1、3、4、5 および 6 のいずれか 1 項に記載の式 (I) の化合物の製造方法。

【請求項 1 2】

式 (VIII)

【化 7】



30

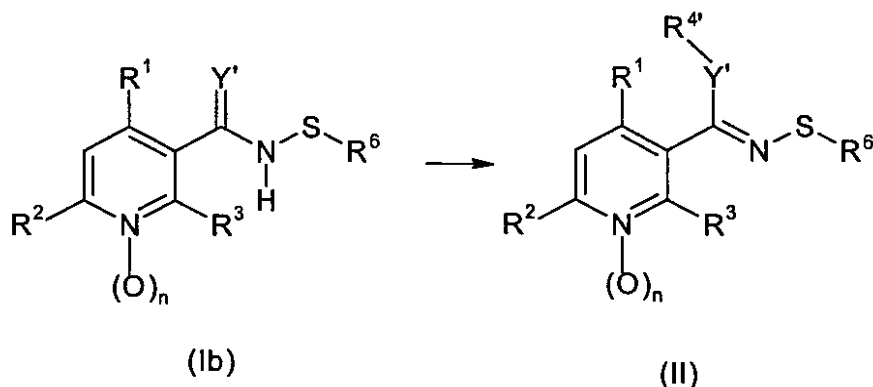
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 X および Y 基、並びに、 n は請求項 1 に記載の意味を持ち、 $R^{5'}$ は請求項 1 に定義された 水素原子を有する R^5 の基の一つであり、そして $R^{5''}$ は対応する $R^{5'}$ から 1 個の水素原子を減じたエチレン化された不飽和脱離基である) のスルフィミドの熱分解による、請求項 1 に記載の式 (I a) の化合物の製造方法。

【請求項 1 3】

40

式 (I b)

【化 8】



10

(式中、 $R^{4'}$ は請求項 2 で定義された意味の一つを有するが、但し水素の場合は除かれ、また、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 X 、 Y および n は請求項 2 で定義された意味の一つを有する) の化合物を、アゾジカルボン酸ジエステルおよびホスフィンの存在下で、上記反応式に従ってアルコール $R^{4'}-OH$ と反応させる工程からなる、請求項 2、7、8 および 9 のいずれか 1 項に記載の式 (II) の化合物の製造方法。

【請求項 14】

請求項 1 または 2 に記載の、式 (I) の化合物もしくはその塩の少なくとも 1 つおよび / または式 (II) の化合物もしくはその塩を含有する、殺昆虫用、殺コナダニ用、殺マダニ用、殺線虫用、殺軟体動物用、および / または 殺菌用組成物。

20

【請求項 15】

動物 (ただし、ヒトを除く) の害虫を防除するための、請求項 1 または 2 に記載の式 (I) の化合物もしくはその塩、および / または、式 (II) の化合物もしくはその塩の使用

方法。

【請求項 16】

動物 (ただし、ヒトを除く) の有害な害虫、および / または不快な害虫を撃退または忌避するための、請求項 1 または 2 に記載の、式 (I) の化合物もしくはその塩および / または式 (II) の化合物もしくはその塩の使用。

【請求項 17】

請求項 1 または 2 に記載の、式 (I) または式 (II) の化合物またはそれらの塩を、直接または間接的に 動物 (ただし、ヒトを除く) の害虫に適用する、動物 (ただし、ヒトを除く) の害虫の防除方法。

30

【請求項 18】

請求項 1 または 2 に記載の、式 (I) および / または式 (II) の化合物の 1 つもしくはそれより多くまたはそれらの塩を、忌避または撃退する有害生物体の棲息する場所へ適用する、動物 (ただし、ヒトを除く) の有害な生物を忌避または撃退する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はヘテロ環状アミド及びイミン誘導体、それらの製造方法、それらを含有する組成物、並びに、それらを用いた動物の害虫、特に、昆虫やダニ類のような節足動物類、及び、蠕虫類を防除する方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

昆虫類のもたらす莫大な損失、例えば、有用植物、保存食料、材木、及び織物等の食害による損失、又は、人、家畜、及び、有用植物への病気の伝染による損失、を防ぐために、殺虫剤又は忌避剤は常に必要とされている。殺虫剤は病虫害の統合的な防除を考える上で重要な構成要素であり、世界中で、収量を上げるため、及び、安定した収穫を維持しつづけるために決定的な役割を果たしている。

50

【 0 0 0 3 】

US-A-6,028,101には、殺菌剤として使用するための置換された炭素環状化合物及びヘテロ環状化合物が開示されている。記載された化合物の一般式には、ピリジルアミドも含まれ、そのアミド窒素は種々の基、特にアルキルチオで置換されてもいいとされる。しかしながら、そうした化合物の具体的な開示はされていない。

【 0 0 0 4 】

DE-A-36 00 288には、選択的な除草剤としての活性を有するスルホニルウレア誘導体の、穀物植物との適合性を改良するために、選択されたアミド類を薬害軽減剤として使用する方法を記載している。使用されるアミド類は、特に、アミド窒素がアルキルチオ基で置換されているピリジンカルボン酸誘導体であることができる。しかしながら、そうした化合物の具体的な開示はされていない。

10

【 0 0 0 5 】

EP-A-434,097には、カラー写真のための、ハロゲン化銀を含有する物質の現像方法が記載されている。使用された現像用物質は、特に、ヘテロ環状イミン誘導体に由来する成分を含んでいる。しかしながら、ピリジル基を含む化合物の具体的な開示はされていない。

【 0 0 0 6 】

EP-A 0 580 374 には、農薬として使用するトリフルオロメチルピリジンアミド類が記載されている。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

20

【 0 0 0 7 】

しかしながら、現代の殺虫剤に対する生態環境学的及び経済的な要求、例えば、毒性、選択性、施用量、残留物形成、及び、好ましい製造方法、は変わることなく増大しつづけているために、並びに、さらに抵抗性による問題があるために、少なくともある地域においては、公知の殺虫剤を凌駕する利点を有する新規な殺虫剤の開発が常に必要とされる。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

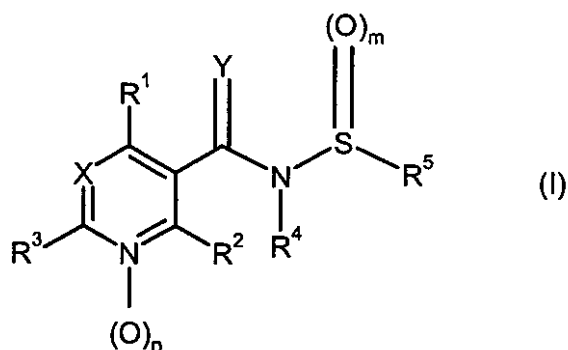
化学式(I)及び(II)の化合物又は必要に応じてそれらの塩が、動物害虫に対して良好な活性のスペクトラムを有し、同時に、良好な植物に対する適合性を有し、哺乳動物や水生動物に対しては有利な毒性学的性質を有していることが見出された。

30

【 0 0 0 9 】

すなわち、本願の発明は、次の化学式(I)及びその塩を提供するものである。

【 化 1 】



40

(ここで式中、記号及び指標(index)は以下のように定義される：

Xは=C H - 又は = N - ；

Yは= O 又は = S ；

nは0又は1 ；

mは0、1、又は2 ；

R¹は (C₁ - C₆) - アルキル、(C₁ - C₆) - ハロアルキル、- S (ハロゲン)₅ 又は

50

ハロゲンであって、1又は2個の CH_2 基は $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ 又は $-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_6)-$ アルキルで置換されてもよく、但し、これらのヘテロ原子は隣接してはならない；

R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して水素、 $(\text{C}_1-\text{C}_6)-$ アルキル、 $(\text{C}_1-\text{C}_6)-$ ハロアルキル又はハロゲンであって、1又は2個の CH_2 基は $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ 又は $-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_6)-$ アルキルで置換されてもよく、但し、これらのヘテロ原子は隣接してはならない；

R^4 は水素、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ -アルキル、 $(\text{C}_3-\text{C}_{10})$ -シクロアルキル、 $(\text{C}_3-\text{C}_{10})$ -アルケニル、 $(\text{C}_3-\text{C}_{10})$ -アルキニル、 $(\text{C}_6-\text{C}_{14})$ -アリール、 $(\text{C}_3-\text{C}_{10})$ -ヘテロシクリル又は $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ -アルカノイルであって、これらの基は非置換又は一置換又は多置換されてもよく；

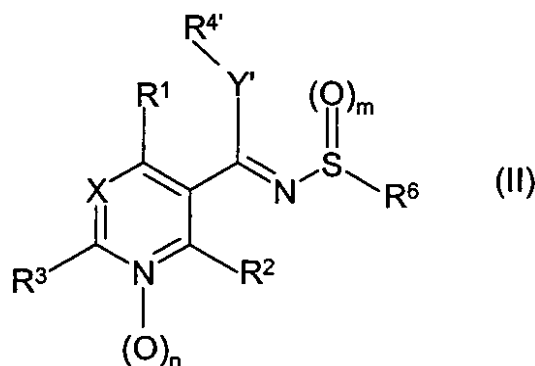
R^5 は水素、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ -アルキル、 $(\text{C}_3-\text{C}_{10})$ -アルケニル、 $(\text{C}_3-\text{C}_{10})$ -アルキニル、 (C_3-C_8) -シクロアルキル、 (C_4-C_8) -シクロアルケニル、 $(\text{C}_8-\text{C}_{10})$ -シクロアルキニル、アリール又はヘテロシクリルであって、これらの基は非置換又は一置換又は多置換されてもよく；

但し、化学式(I)の化合物において X が $=\text{CH}-$ 、 m が1又は2であり、そして R^5 が非置換又は置換された $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ -アルキルであるものを除く。)

【0010】

さらに、本発明は、次の化学式(II)のイミン誘導体及びその塩を提供するものである。

【化2】



(ここで式中、記号及び指標は以下のように定義される：

X は $=\text{CH}-$ 又は $=\text{N}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ ；

Y は $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ ；

n は0又は1；

m は0、1、又は2；

R^1 は $(\text{C}_1-\text{C}_6)-$ アルキル、 $(\text{C}_1-\text{C}_6)-$ ハロアルキル、 $-\text{S}(\text{ハロゲン})_5$ 又はハロゲンであって、1又は2個の CH_2 基は $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ 又は $-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_6)-$ アルキルで置換されてもよく、但し、これらのヘテロ原子は隣接してはならない；

R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して水素、 $(\text{C}_1-\text{C}_6)-$ アルキル、 $(\text{C}_1-\text{C}_6)-$ ハロアルキル又はハロゲンであって、1又は2個の CH_2 基は $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ 又は $-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_6)-$ アルキルで置換されてもよく、但し、これらのヘテロ原子は隣接してはならない；

R^4 は水素、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ -アルキル、 $(\text{C}_3-\text{C}_{10})$ -シクロアルキル、 $(\text{C}_3-\text{C}_{10})$ -アルケニル、 $(\text{C}_3-\text{C}_{10})$ -アルキニル、 $(\text{C}_6-\text{C}_{14})$ -アリール又は $(\text{C}_3-\text{C}_{10})$ -ヘテロシクリルであって、これらの基は非置換又は一置換又は多置換されてもよく；そして

R^6 は水素、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ -アルキル、 $(\text{C}_3-\text{C}_{10})$ -アルケニル、 $(\text{C}_3-\text{C}_{10})$ -アルキニル、 (C_3-C_8) -シクロアルキル、 (C_4-C_8) -シクロアルケニル、 $(\text{C}_8-\text{C}_{10})$ -シクロアルキニル、アリール又はヘテロシクリルであって、これらの基は非置換又は一置換又は多置換されても良い。)

【0011】

化学式 (I) の記号及び指標は、好ましくは以下の意味を有する：

X は、好ましくは = CH - ；

Y は、好ましくは = O ；

m は、好ましくは 0 ；

n は、好ましくは 0 ；

R¹ は、好ましくは、SF₅、(C₁ - C₆) - ハロアルキル、特に、フッ素及び / 又は塩素により一置換又は多置換された (C₁ - C₆) - アルキルであり、特に好ましくは、SF₅、CF₃、CHF₂、又は、CF₂Cl、であり、その中でも特に好ましいのは、CF₃；
R²、R³ は、好ましくは、水素、ハロゲン、(C₁ - C₆) - アルキル、(C₁ - C₆) - アルコキシ、NH(C₁ - C₆) - アルキル、N(C₁ - C₆) - アルキルであり、特に好ましくは、水素；

10

R⁴ は、好ましくは、水素、(C₁ - C₆) - アルキル、又は、フッ素及び / 又は塩素により一置換又は多置換された (C₁ - C₆) - アルキルであり、特に好ましくは、水素、又は、CH₃；

R⁵ は、好ましくは、(C₁ - C₆) - アルキル、(C₃ - C₆) - アルケニル、(C₃ - C₆) - アルキニル、(C₃ - C₈) - シクロアルキル、(C₆ - C₁₄) - アリール、又は、合わせて 1 から 3 個の窒素、酸素及び / 又は硫黄の環原子を有するヘテロシクリルであり、これらの基は非置換であるか又は一置換又は多置換されてもよい。

【0012】

特に好ましくは、化学式 (I) の化合物に用いられる記号及び指標は、以下の意味を有する：

20

X は、好ましくは = CH - ；

Y は、好ましくは = O ；

m は、好ましくは 0 ；

n は、好ましくは 0 ；

R¹ は、好ましくは、- CF₃ ；

R²、R³ は、好ましくは、水素；

R⁵ は、好ましくは、(C₁ - C₁₀) - アルキル、(C₂ - C₁₀) - アルケニル、(C₂ - C₁₀) - アルキニル、(C₃ - C₈) - シクロアルキル、(C₄ - C₈) - シクロアルケニル、(C₈ - C₁₀) - シクロアルキニル、アリール又はヘテロシクリルであって、これらの基は非置換であるか又は一置換又は多置換されてもよい。

30

【0013】

化学式 (II) の記号及び指標は、好ましくは以下の意味を有する：

X は、好ましくは = CH - ；

Y は、好ましくは - O - ；

m は、好ましくは 0 ；

n は、好ましくは 0 ；

R¹ は、好ましくは、SF₅、(C₁ - C₆) - ハロアルキル、特に、フッ素及び / 又は塩素により一置換又は多置換された (C₁ - C₆) - アルキルであり、特に好ましくは、SF₅、CF₃、CHF₂、又は、CF₂Cl、であり、その中でも特に好ましいのは、CF₃；
R²、R³ は、好ましくは、水素、ハロゲン、(C₁ - C₆) - アルキル、(C₁ - C₆) - アルコキシ、NH(C₁ - C₆) - アルキル、N(C₁ - C₆)₂ - アルキルであり、特に好ましくは、水素；

40

R⁴ は、好ましくは、(C₁ - C₆) - アルキル、又は、フッ素及び / 又は塩素により一置換又は多置換された (C₁ - C₆) - アルキルであり、特に好ましくは、(C₁ - C₆) - アルキル；

R⁶ は、好ましくは、(C₁ - C₁₀) - アルキル、(C₃ - C₈) - シクロアルキル、アリール、ベンジル又はヘテロシクリルであり、これらの基は非置換であるか又は一置換又は多置換されてもよい。

【0014】

50

基 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 及び R^6 上の置換基としては、好ましくは、基 R^7 であり、以下のように定義される：

R^7 は、同一又は異なって、 R^8 であるか、又は、2つの R^7 がそれらが結合している原子と一緒にあって、3員から8員環の飽和又は不飽和環系を形成し、これらの環は非置換であるか又は1個もしくはそれよりも多い R^8 基によって置換されており、そしてこの環はさらにヘテロ原子、好ましくは、O、N、S、SO 及び / 又は SO_2 を含んでもよい；

R^8 は、同一もしくは異なって R^9 、 R^{10} 、 $-C(=W)R^9$ 、 $-C(=NOR^9)R^9$ 、 $-C(=NNR^9_2)R^9$ 、 $-C(=W)OR^9$ 、 $-C(=W)NR^9_2$ 、 $-OC(=W)R^9$ 、 $-OC(=W)OR^9$ 、 $-NR^9C(=W)R^9$ 、 $-N[C(=W)R^9]_2$ 、 $-NR^9C(=W)OR^9$ 、 $-C(=W)NR^9-NR^9_2$ 、 $-C(=W)NR^9-NR^9[C(=W)R^9]$ 、 $-NR^9-C(=W)NR^9_2$ 、 $-NR^9-NR^9C(=W)R^9$ 、 $-NR^9-N[C(=W)R^9]_2$ 、 $-N[C(=W)R^9]-NR^9_2$ 、 $-NR^9-N[C(=W)WR^9]_2$ 、 $-NR^9[C(=W)NR^9_2]$ 、 $-NR^9[C(=NR^9)R^9]$ 、 $-NR^9[C(=NR^9)NR^9_2]$ 、 $-O-NR^9_2$ 、 $-O-NR^9[C(=W)R^9]$ 、 $-SO_2NR^9_2$ 、 $-NR^9SO_2R^9$ 、 $-SO_2OR^9$ 、 $-OSO_2R^9$ 、 $-OR^9$ 、 $-NR^9_2$ 、 $-SR^9$ 、 $-SiR^9_3$ 、 $-PR^9_2$ 、 $-P(=W)R^9_2$ 、 $-SOR^9$ 、 $-SO_2R^9$ 、 $-PO_2R^9_2$ 、 $-PO_3R^9_2$ であるか、または、2つの R^8 基が一緒になって $(=W)$ 、 $(=N-R^9)$ 、 $(=CR^9_2)$ 、 $(=CHR^9)$ 、もしくは $(=CH_2)$ ；

W は O、または、S；

R^9 は、同一又は異なって、 (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、 (C_3-C_8) - シクロアルキル、 (C_4-C_8) - シクロアルケニル、 (C_3-C_8) - シクロアルキル - (C_1-C_4) - アルキル、 (C_4-C_8) - シクロアルケニル - (C_1-C_4) - アルキル、 (C_3-C_8) - シクロアルキル - (C_2-C_4) - アルケニル、 (C_4-C_8) - シクロアルケニル - (C_2-C_4) - アルケニル、 (C_1-C_6) - アルキル - (C_3-C_8) - シクロアルキル、 (C_2-C_6) - アルケニル - (C_3-C_8) - シクロアルキル、 (C_2-C_6) - アルキニル - (C_3-C_8) - シクロアルキル、 (C_1-C_6) - アルキル - (C_4-C_8) - シクロアルケニル、 (C_2-C_6) - アルケニル - (C_4-C_8) - シクロアルケニル、アリール、ヘテロシクリルであり、これらの基は非置換であるか、又は、1個またはそれよりも多い R^{10} 基、及び、一緒になって環系を形成してもよい2つの R^9 基により置換されてもよく；

【0015】

R^{10} は、同一又は異なって、ハロゲン、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、チオ、アミノ、ホルミル、 (C_1-C_6) - アルカノイル、 (C_1-C_6) - アルコキシ、 (C_3-C_6) - アルケニルオキシ、 (C_3-C_6) - アルキニルオキシ、 (C_1-C_6) - ハロアルキルオキシ、 (C_3-C_6) - ハロアルケニルオキシ、 (C_3-C_6) - ハロアルキニルオキシ、 (C_3-C_8) - シクロアルコキシ、 (C_4-C_8) - シクロアルケニルオキシ、 (C_3-C_8) - ハロシクロアルコキシ、 (C_4-C_8) - ハロシクロアルケニルオキシ、 (C_3-C_8) - シクロアルキル - (C_1-C_4) - アルコキシ、 (C_4-C_8) - シクロアルケニル - (C_1-C_4) - アルコキシ、 (C_3-C_8) - シクロアルキル - (C_2-C_4) - アルケニルオキシ、 (C_4-C_8) - シクロアルケニル - (C_1-C_4) - アルケニルオキシ、 (C_1-C_6) - アルキル - (C_3-C_8) - シクロアルコキシ、 (C_2-C_6) - アルケニル - (C_3-C_8) - シクロアルコキシ、 (C_2-C_6) - アルキニル - (C_3-C_8) - シクロアルコキシ、 (C_1-C_6) - アルキル - (C_4-C_8) - シクロアルケニルオキシ、 (C_2-C_6) - アルケニル - (C_4-C_8) - シクロアルケニルオキシ、 (C_1-C_4) - アルコキシ - (C_1-C_6) - アルコキシ、 (C_1-C_4) - アルコキシ - (C_3-C_6) - アルケニルオキシ、カルバモイル、 (C_1-C_6) - モノもしくは - ジアルキルカルバモイル、 (C_1-C_6) - モノもしくは - ジハロアルキルカルバモイル、 (C_3-C_8) - モノもしくは - ジシクロアルキルカルバモイル、 (C_1-C_6) - アルコキシカルボニル、 (C_3-C_8) - シクロアルコキシカルボニル、 (C_1-C_6) - アルカノイルオキシ、 (C_3-C_8) - シクロアルカノイルオキシ、 (C_1-C_6) - ハロアルコキシカルボニル、 (C_1-C_6) - ハロアルカノイルオキシ、 (C_1-C_6) - アルカノイルアミノ、 (C_1-C_6) - ハロアルカノイルアミノ、 $(C$

50

トリアルキシル、アリール、アリーロキシ、アリールチオ、アリールスルフィニル、アリールスルホニル、アリールアミノ、アリール - (C₁ - C₄) - アルコキシ、アリール - (C₃ - C₄) - アルケニルオキシ、アリール - (C₁ - C₄) - アルキルチオ、アリール - (C₁ - C₄) - アルキルスルフィニル、アリール - (C₁ - C₄) - アルキルスルホニル、アリール - (C₂ - C₄) - アルケニルチオ、アリール - (C₂ - C₄) - アルケニルスルフィニル、アリール - (C₂ - C₄) - アルケニルスルホニル、アリール - (C₁ - C₄) - アルキルアミノ、アリール - (C₃ - C₄) - アルケニルアミノ、アリール - (C₁ - C₆) - ジアルキシル、ジアリール - (C₁ - C₆) - アルキシル、トリアリールシリル、及び、5員 - 又は6員環ヘテロシクリルであって、これらの最後に述べた14個の基の環状基部分は、非置換であるか、又は、1個またはそれより多い、ハロゲン、

シアノ、ニトロ、アミノ、ヒドロキシル、チオ、(C₁ - C₄) - アルキル、(C₁ - C₄) - ハロアルキル、(C₃ - C₈) - シクロアルキル、(C₁ - C₄) - アルコキシ、(C₁ - C₄) - ハロアルコキシ、(C₁ - C₄) - アルキルチオ、(C₁ - C₄) - ハロアルキルチオ、(C₁ - C₄) - アルキルアミノ、(C₁ - C₄) - ハロアルキルアミノ、及び、(C₁ - C₄) - アルカノイルからなるグループから選ばれる基で置換され、そして、R⁹がアリール、又は、ヘテロシクリルならば、(C₁ - C₄) - アルキル、又は、(C₁ - C₄) - ハロアルキルである。

10

【0016】

R¹⁰は、好ましくは、同一又は異なって、ハロゲン、シアノ、ニトロ、(C₁ - C₆) - アルカノイル、(C₁ - C₆) - アルコキシ、(C₁ - C₆) - ハロアルキルオキシ、(C₃ - C₈) - シクロアルコキシ、(C₃ - C₈) - シクロアルキル - (C₁ - C₄) - アルコキシ、(C₁ - C₆) - モノもしくは - ジアルキルカルバモイル、(C₁ - C₆) - アルコシカルボニル、(C₁ - C₆) - ハロアルコシカルボニル、(C₁ - C₆) - ハロアルキルチオ、(C₃ - C₈) - シクロアルキルチオ、(C₁ - C₆) - アルキルスルフィニル、(C₁ - C₆) - ハロアルキルスルフィニル、(C₃ - C₈) - シクロアルキルスルフィニル、(C₁ - C₆) - アルキルスルホニル、(C₁ - C₆) - ハロアルキルスルホニル、(C₃ - C₈) - シクロアルキルスルホニル、(C₁ - C₆) - ジアルキルアミノ、(C₁ - C₆) - アルキルアミノ、(C₃ - C₈) - シクロアルキルアミノ、(C₁ - C₆) - トリアルキシル、アリール、アリーロキシ、アリールチオ、アリール - (C₁ - C₄) - アルキル、アリールアミノ、アリール - (C₁ - C₄) - アルコキシであって、これらの最後に述べた6個の基の環状基部分は、非置換であるか、又は、ハロゲン、ニトロ、(C₁ - C₄) - アルキル、(C₁ - C₄) - ハロアルキル、(C₁ - C₄) - アルコキシ、及び、(C₁ - C₄) - ハロアルコキシからなるグループから選ばれる、1個またはそれより多い基により置換され

20

30

；

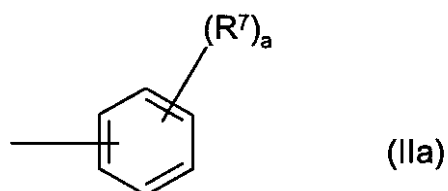
そして、もしR⁹がアリール又はヘテロシクリルならば、(C₁ - C₄) - アルキル又は(C₁ - C₄) - ハロアルキルである。

【0017】

基R⁵の中で、特に好ましいのは、非置換又は一置換又は多置換されたフェニル基であり、特に化学式(IIa)の置換基である。

【化3】

40



(ここで式中、記号及び指標は、以下のように定義される：

R⁷は上述の意味を有し；

aは0、1、2、3又は4、好ましくは0、1又は2である。)

【0018】

50

「ハロゲン」という用語は、フッ素、塩素、臭素、及び、ヨウ素を含む。好ましくは、塩素又はフッ素である。

「 $-S(\text{ハロゲン})_5$ 」という用語は、 $-SI_5-$ 、 $-SBr_5-$ 、 $-SCl_5$ 及び、特に SF_5 を含む。

【0019】

「 $(C_1 - C_6)$ - アルキル」という用語は、1 から 6 個の炭素原子を有する、非分枝又は分枝型炭化水素基であって、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、1 - ブチル、2 - ブチル、2 - メチルプロピル、tert - ブチル、1 - ペンチル、2 - メチルブチル、1, 1 - ジメチルプロピル、又は、1 - ヘキシル基を意味すると理解される。対応して、広い範囲の炭素原子を有するアルキル基は、示された範囲に対応しする炭素原子数を有する非分枝又は分枝型炭化水素基を意味するものと理解される。したがって、「 $(C_1 - C_{10})$ - アルキル」という用語は、上述のアルキル基を含み、例えば、ヘプチル、オクチル、2 - エチルヘキシル、ノニル又はデシル基をも含む。

【0020】

「 $(C_1 - C_6)$ - ハロアルキル」は、「 $(C_1 - C_6)$ - アルキル」という表現で述べられたアルキル基の意味を有すると理解され、その中で、1 個以上の水素原子は同数の、同一又は異なった、ハロゲン原子、好ましくは塩素又はフッ素により置換されており、その例としては、トリフルオロメチル、1 - フルオロエチル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル、クロロメチル、フルオロメチル、ジフルオロメチル及び 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル基がある。

【0021】

「 $(C_1 - C_6)$ - アルコキシ」は、「 $(C_1 - C_6)$ - アルキル」の用語の下に与えられた意味を有する炭化水素を有するアルコキシ基を意味するものと理解される。広い範囲の炭素原子を有するアルコキシ基は、それに従って、理解される。

【0022】

接頭辞として述べられた、ある範囲の炭素原子を有する「アルケニル」及び「アルキニル」とは、直鎖または分枝した炭化水素基であって、述べられた範囲に対応した炭素原子数を有し、それぞれの不飽和基は、いずれの位置にあっても良い、少なくとも 1 個の、多重結合を含んでいる。したがって、「 $(C_2 - C_4)$ - アルケニル」は、例えば、ビニル、アリル、2 - メチル - 2 - プロペニル又は 2 - ブテニル基を意味し；「 $(C_2 - C_6)$ - アルケニル」は上述の基、例えば、ペンテニル、2 - メチルペンテニル、又は、ヘキセニル基を意味している。「 $(C_2 - C_4)$ - アルキニル」は、例えば、エチニル、プロパルギル、2 - メチル - 2 - プロピニル又は 2 - ブチニル基を意味している。「 $(C_2 - C_6)$ - アルキニル」は上述の基、例えば、2 - ペンチニル又は 2 - ヘキシニル基を意味するものと理解され、また「 $(C_2 - C_{10})$ - アルキニル」は上述の基、例えば、2 - オクチニル又は 2 - デシニル基を意味するものと理解される。

【0023】

「 $(C_3 - C_8)$ - シクロアルキル」は、一環式アルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル又はシクロオクチル基を意味し、そして、二環式アルキル基、例えば、ノルボルニル基を意味する。

【0024】

「 $(C_3 - C_8)$ - シクロアルキル - $(C_1 - C_4)$ - アルキル」という表現は、例えば、シクロプロピルメチル、シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシリエチル及びシクロヘキシルブチル基を意味し、そして、「 $(C_1 - C_6)$ - アルキル - $(C_3 - C_8)$ - シクロアルキル」は、例えば、1 - メチルシクロプロピル、1 - メチルシクロペンチル、1 - メチルシクロヘキシル、3 - ヘキシルシクロブチル及び 4 - tert - ブチルシクロヘキシル基を意味するものと理解される。

【0025】

「 $(C_1 - C_4)$ - アルコキシ - $(C_1 - C_6)$ - アルキルオキシ」は上記で定義されたアルコキシ基であって、さらにアルコキシ基で置換された基、例えば、1 - エトキシエトキ

シを意味する。

【0026】

「 $(C_3 - C_8)$ - シクロアルコキシ」又は「 $(C_3 - C_8)$ - シクロアルキルチオ」は酸素又は硫黄原子を介して上述の $(C_3 - C_8)$ - シクロアルキル基に結合したものと理解される。

【0027】

「 $(C_3 - C_8)$ - シクロアルキル - $(C_1 - C_6)$ - アルコキシ」は、例えば、シクロプロピルメトキシ、シクロブチルメトキシ、シクロペンチルメトキシ、シクロヘキシルメトキシ、シクロヘキシルエトキシ又はシクロヘキシルブトキシ基を意味している。

【0028】

「 $(C_1 - C_4)$ - アルキル - $(C_3 - C_8)$ - シクロアルコキシ」という表現は、例えば、メチルシクロプロピルオキシ、メチルシクロブチルオキシ又はブチルシクロヘキシルオキシ基を意味している。

【0029】

「 $(C_1 - C_6)$ - アルキルチオ」は、その炭化水素基が「 $(C_1 - C_6)$ - アルキル」という表現で与えられた意味を有するアルキルチオ基を示している。

【0030】

同様に、「 $(C_1 - C_6)$ - アルキルスルフィニル」は、例えば、メチル - 、エチル - 、プロピル - 、イソプロピル - 、ブチル - 、イソブチル - 、*sec* - ブチル - 、又は、*tert* - ブチルスルフィニル基を、「 $(C_1 - C_6)$ - アルキルスルホニル」は、例えば、メチル - 、エチル - 、プロピル - 、イソプロピル - 、ブチル - 、イソブチル - 、*sec* - ブチル - 、又は、*tert* - ブチルスルホニル基を意味する。

【0031】

「 $(C_1 - C_6)$ - アルキルアミノ」は、1個又は、同一もしくは異なっている2個の上記で定義されたアルキル基で置換された窒素原子を意味する。

【0032】

「 $(C_1 - C_6)$ - モノ - 又はジアルキルカルバモイル」という表現は、「 $(C_1 - C_6)$ - アルキル」という表現に付与された意味を持つ1個、又は、同一もしくは異なっていることができる2個の炭化水素基を有するカルバモイル基を示す。

【0033】

同様に、「 $(C_1 - C_6)$ - ジハロアルキルカルバモイル」は、2個の $(C_1 - C_6)$ - ハロアルキル基であって、上記の定義による2個の $(C_1 - C_6)$ - ハロアルキル基、又は、1個の $(C_1 - C_6)$ - ハロアルキル基及び上述の定義による1個の $(C_1 - C_6)$ - アルキル基を有する、カルバモイル基を意味する。

【0034】

「 $(C_1 - C_6)$ - アルカノイル」は、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、又は、2 - メチルブチリル基を意味する。

【0035】

「アリール」という表現は、炭素環、即ち、炭素原子で構成された、好ましくは6から14個の、特に好ましくは、6から12個の、炭素原子を有する芳香族基、例えば、フェニル、ナフチル、又はビフェニル、好ましくはフェニル、を意味するものとして理解される。

【0036】

「アロイル」とは、したがって、上記にて定義されたアリール基がカルボニル基を介して結合している、例えば、ベンゾイル基を意味する。

【0037】

「ヘテロシクリル」という表現は、好ましくは、環式基であって、それが完全に飽和しているもの、部分的に不飽和のもの、又は、完全に不飽和のもの、又は、芳香族性の環であって、この環は少なくとも1個またはそれより多い、窒素、硫黄、及び酸素からなるグループから選ばれた、同一又は異なっている原子で中断されたものではあるが、ここで、

10

20

30

40

50

2つの酸素原子は直接に隣接してはならず、そして少なくとも1つの炭素原子がその環の中に存在しなければならない環式基を意味している。例を挙げると、チオフエン、フラン、ピロール、チアゾール、オキサゾール、イミダゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラゾール、1, 2, 3 - オキサジアゾール、1, 3, 4 - チアジアゾール、1, 3, 4 - トリアゾール、1, 2, 4 - オキサジアゾール、1, 2, 4 - チアジアゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、1, 2, 3 - トリアゾール、1, 2, 3, 4 - テトラゾール、ベンゾ〔b〕チオフエン、ベンゾ〔b〕フラン、インドール、ベンゾ〔c〕チオフエン、ベンゾ〔c〕フラン、イソインドール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズイソオキサゾール、ベンズイソチアゾール、ベンゾピラゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフエン、カルバゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、1, 3, 5 - トリアジン、1, 2, 4 - トリアジン、1, 2, 4, 5 - テトラジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、1, 8 - ナフチリジン、1, 5 - ナフチリジン、1, 6 - ナフチリジン、1, 7 - ナフチリジン、フタラジン、ピリドピリミジン、プリン、プテリジン、4 H - キノリジン、ピペリジン、ピロリジン、オキサゾリン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、イソオキサゾリジン、又はチアゾリジン基、などである。

したがって、「ヘテロ芳香族性」という表現には、上述の「ヘテロシクリル」の意味の中から、それぞれの場合において、完全に不飽和である芳香族性ヘテロ環式化合物が含まれる。

【0038】

「ヘテロシクリル」は、特に好ましくは、飽和した、部分的に飽和した、又は、芳香族性環系であり、3員から6員環であって、1から4個の、O、S、及びNからなるグループから選ばれたヘテロ原子を有し、環中に少なくとも1個の炭素原子が存在していなければならない基を意味する。

【0039】

とりわけ特に好ましくは、「ヘテロシクリル」は、ピリジン、ピリミジン、(1, 2, 4) - オキサジアゾール、(1, 3, 4) - オキサジアゾール、ピロール、フラン、チオフエン、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、テトラゾール、ピラジン、ピリダジン、オキサゾリン、チアゾリン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、モルホリン、ピペリジン、ピペラジン、ピロリン、ピロリジン、オキサゾリジン、チアゾリジン、オキシラン、及びオキセタン基を示す。

【0040】

「アリール - (C₁ - C₄) - アルコキシ」は、アリール基が(C₁ - C₄) - アルコキシ基を介して結合しているもの、例えば、ベンジルオキシ、フェニルエトキシ、フェニルブトキシ又はナフチルメトキシ基を示す。

【0041】

「アリールチオ」はアリール基が硫黄原子を介して結合しているもの、例えば、フェニルチオ又は1 - もしくは2 - ナフチルチオ基を示す。同様に、「アリールオキシ」は、例えば、フェノキシ又は1 - もしくは2 - ナフチルオキシ基を示す。

【0042】

「アリール - (C₁ - C₄) - アルキルチオ」は、アリール基がアルキルチオ基を介して結合しているもの、例えば、ベンジルチオ、ナフチルメチルチオ又はフェニルエチルチオ基を示す。

【0043】

「(C₁ - C₆) - トリアルキルシリル」という表現は、珪素原子が、3個の同一又は異なっている上述の定義によるアルキル基と結合しているものを示す。同様に、「アリール - (C₁ - C₄) - ジアルキルシリル」は、珪素原子が1個のアリール基、及び、2個の同一又は異なっている上述の定義によるアルキル基と結合しているもの、「ジアリール - (C₁ - C₆) - アルキルシリル」は、珪素原子が1個の上述の定義によるアルキル基、及び

10

20

30

40

50

、2個の同一又は異なっている上述の定義によるアリール基と結合しているもの、並びに、「トリアリールシリル」は、珪素原子が、3個の同一又は異なっている上述の定義によるアリール基と結合しているものを示す。

【0044】

種々の脂肪族、芳香族及びヘテロ環系における置換基は、好ましくは、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ジ- $(C_1 - C_4)$ -アルキルアミノ、 $(C_1 - C_4)$ -アルキル、 $(C_1 - C_4)$ -トリアルキルシリル、 $(C_1 - C_4)$ -アルコキシ、 $(C_1 - C_4)$ -アルコキシ- $(C_1 - C_4)$ -アルキル、 $(C_1 - C_2)$ -アルコキシ- $[CH_2CH_2]_{1,2}$ -エトキシ、 $(C_1 - C_4)$ -アルキルチオ、 $(C_1 - C_4)$ -アルキルスルフィニル、 $(C_1 - C_4)$ -アルキルスルホニル、フェニル、ベンジル、フェノキシ、フェニルチオ、ハロフェノキシ、 $(C_1 - C_4)$ -アルキルチオフエノキシ、 $(C_1 - C_4)$ -アルコキシフェノキシ、フェニルチオ、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルチオ、ヘテロシクリルオキシ、ハロヘテロシクリルオキシ、アルキルヘテロシクリルオキシ、又は、アルコキシヘテロシクリルオキシであり、それらのアルキル基及びその誘導体において、1個またはそれより多い水素原子がハロゲン（フッ素の場合は可能な上限数まで）、好ましくは、塩素又はフッ素で、置換されていても良い。

10

【0045】

特に好ましい置換基は、特に環式系に関しては、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノ、ヒドロキシル、チオ、 $(C_1 - C_4)$ -アルキル、 $(C_1 - C_4)$ -ハロアルキル、 $(C_3 - C_8)$ -シクロアルキル、 $(C_1 - C_4)$ -アルコキシ、 $(C_1 - C_4)$ -ハロアルコキシ、 $(C_1 - C_4)$ -アルキルチオ、 $(C_1 - C_4)$ -ハロアルキルチオ、 $(C_1 - C_4)$ -アルキルアミノ、 $(C_1 - C_4)$ -ハロアルキルアミノ、ホルミル、及び、 $(C_1 - C_4)$ -アルカノイルである。

20

【0046】

上記で定義された置換基の特性にしたがって、化学式(I)及び(II)の化合物は酸性又は塩基性の性質を有し、塩を生成する事が可能である。もし、例えば、化学式(I)及び(II)の化合物がヒドロキシル基、カルボキシル基、または他の酸性をもたらし基を有している場合は、これらの化合物は塩基と反応して塩を生成しうる。適した塩基とは、例えば、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、及び重炭酸塩であり、特にナトリウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウム塩が適しており、さらに、アンモニア、 $(C_1 - C_4)$ -アルキル基を有する第一級、第二級、及び、第三級アミン、並びに、 $(C_1 - C_4)$ -アルカノールのモノ-、ジ-及びトリアルカノールアミンが適している。もし、例えば、化学式(I)及び(II)の化合物がアミノ、アルキルアミノ、又は他の塩基性をもたらし基を有している場合は、これらの化合物は酸と反応して塩を生成しうる。適した酸は、鉱酸、例えば、塩酸、硫酸及びリン酸、有機酸、例えば、酢酸又は蔞酸、並びに、酸性塩、例えば、 $NaHSO_4$ 及び $KHSO_4$ である。このようにして得られた塩は、同様に殺虫剤、殺コナダニ剤、及び、殺ダニ剤としての特性を有している。

30

【0047】

化学式(I)及び(II)の化合物は、1個の非対称的に置換された硫黄原子及び/又は1個以上の非対称的に置換された炭素原子、又は、二重結合の位置での立体異性体を有することができる。そのために、エナンチオマー又はジアステレオマーの存在が可能である。本発明は、純粋な異性体及びそれらの混合物を包含する。ジアステレオマーの混合物は慣用方法、例えば、適切な溶媒からの選択的結晶化により又はクロマトグラフにより、その異性体に分離することができる。ラセミ体は慣用方法によりそのエナンチオマーに分離できる。

40

【0048】

本発明による化合物の製造方法は、文献に化学合成の標準的手順として記載されたような、それ自体、知られた方法により実施される（参考；例えば、T. L. Gilchrist, C. J. Moody, Chem. Rev. 77, 409 (1977); Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Vol. E11, p.877）。

50

【 0 0 4 9 】

この製造は、言及された反応に公知の適切な反応条件下で実施される。また、ここでは詳しくは言及しないがそれ自体公知の変法を用いることも可能である。

【 0 0 5 0 】

もし望ましければ、出発原料をその場で (in situ) 生成させることも可能であり、それらは反応混合物から分離することなく、そのまま次の反応にかけられ、化学式 (I) 及び (II) の化合物が製造できる。

【 0 0 5 1 】

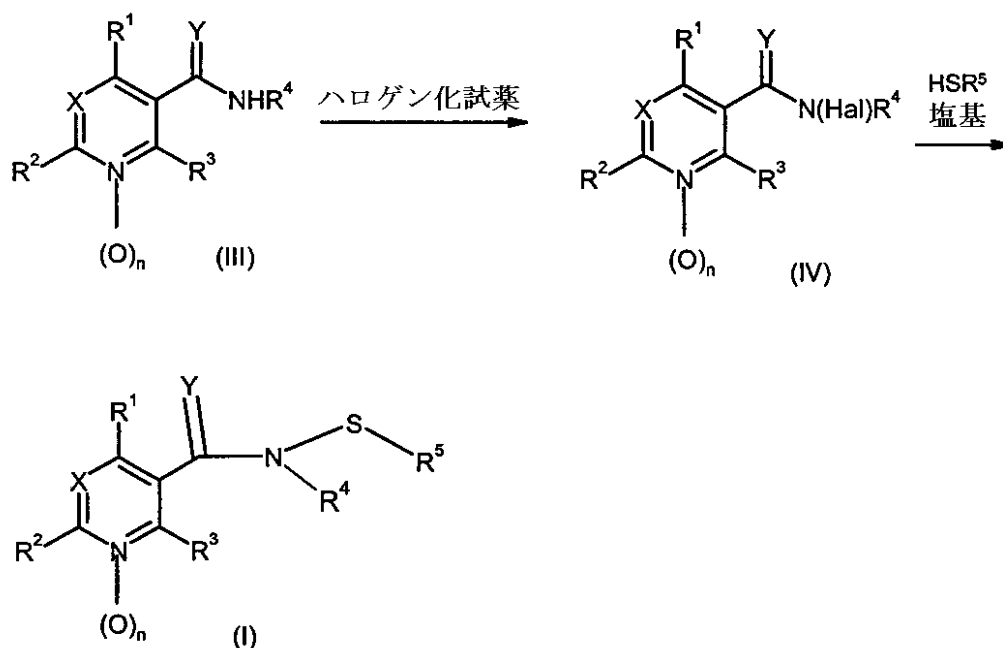
本発明は、化学式 (I) 及び (II) の化合物を製造する方法にも関連している。化学式 (I) の化合物は、チオールをニトレン生成化合物 (nitrene-forming compound)、例えば、N - クロロアミド又はアジド、と反応させることで得ることができる。ニトレン生成化合物は、溶液の中でも合成することができる。しかしながら、反応はハロメルカプタン及びアミドを用いた逆向きの方法でも実施することができる。典型的な溶剤は、反応条件下で不活性であるような有機溶剤であり、プロトン性でなくてもよく、例としては、トルエン又はアセトニトリルが挙げられる。典型的には、塩基が反応溶液の中に加えられるが、前もって作成された塩を使用することも可能である。

【 0 0 5 2 】

化学式 (I) の化合物 (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 Y 、 n 及び X が化学式 (I) に付与された意味を有し、 m は 0 である) を製造するために、化学式 (III) のカルボキサミド (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Y 、 n 及び X は化学式 (I) に付与された意味を有する) を、例えば、ハロゲン化試薬、好ましくは塩素化又は臭素化試薬、と反応させ、化学式 (IV) の化合物 (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Y 、 n 及び X が化学式 (I) に付与された意味を有し、 Hal はハロゲン、好ましくは塩素又は臭素、である) を得、次いで、この化合物をチオエーテル R^5SH (R^5 は化学式 (I) に付与された意味を有する) と、塩基の存在下で反応させ、化学式 (I) の最終生成物を与える。

【 0 0 5 3 】

【 化 4 】



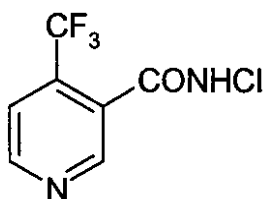
【 0 0 5 4 】

化合物 (IV) の製造に適したハロゲン化試薬は、例えば、有機的 - 又はアルカリ金属の次亜塩素酸塩、例えば、tert - ブチル次亜塩素酸、又は、次亜塩素酸ナトリウム、もしくは、次亜塩素酸カリウム、アルカリ金属の次亜臭素酸塩、例えば、次亜臭素酸ナトリウムもしくは次亜臭素酸カリウム、又は、塩基、例えば、アルカリ金属の水酸化物もしくは

は炭酸塩、又は、アルカリ土類金属の水酸化物もしくは炭酸塩の存在下での元素状ハロゲンである。

【 0 0 5 5 】

化学式 (IVa) の N - クロロ - 4 - トリフルオロメチルニコチンアミド及びその塩
【化 5】



HA

(IVa)

10

(式中、A は非酸化性有機又は無機陰イオン)

は、4 - トリフルオロメチルニコチンアミドを水性酸中で Cl_2 と反応させ塩素化し、ついで、必要ならば、陰イオン交換樹脂、及び / 又は、必要ならば、塩基と反応させ、N - クロロ - 4 - トリフルオロメチルニコチンアミドを製造することができる。

【 0 0 5 6 】

この明細書の文脈の中で、「非酸化性」とは、対応する陰イオンが N - クロロ - 4 - トリフルオロメチルニコチンアミドの N - Cl 基と反応しないことを意味する。

20

【 0 0 5 7 】

A は、好ましくは、F、 HF_2 、Cl、 BF_4 、 PF_6 、 HSO_4 、 $1/2\text{SO}_4$ 、 CH_3COO 、 CF_3COO 、 CF_3SO_3 、 CH_3SO_3 、p - $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ 、又は、 H_2PO_4 である。

【 0 0 5 8 】

出発原料の 4 - トリフルオロメチルニコチンアミド及びその N - 置換された誘導体は公知であり、その製造法とともに、例えば、EP - A - 0 5 8 0 3 7 4 及び DE - A 1 0 0 6 1 9 6 7 に記載されている。

【 0 0 5 9 】

反応温度は通常は、- 5 から + 4 0 の間であり、好ましくは、0 から + 2 5 の間である。

30

【 0 0 6 0 】

反応は、水性酸、例えば、HCl、 H_2SO_4 、 HBF_4 、 CH_3COOH 、又は、 CF_3COOH 、好ましくは HCl (好ましくは、3 ~ 1 0 質量 % の濃度で) で実施される。複数の酸の混合物を使用することも可能である。

【 0 0 6 1 】

Cl_2 は、好ましくは、ガス形状で用いることもできる；通常は 1 ~ 1.5 モル、特に、1 ~ 1.3 モル、好ましくは、1 ~ 1.2 モルを、1 モルの 4 - トリフルオロメチルニコチンアミドに対して使用する。

【 0 0 6 2 】

4 - トリフルオロメチルニコチンアミドの塩素化は対応する塩、好ましくは塩酸塩を与える。

40

【 0 0 6 3 】

後処理 (Work-up) は、当業者に公知の方法によって実施され、例えば、沈殿した生成物はフィルターで分離され、洗浄され、ついで乾燥させる。

【 0 0 6 4 】

つづく陰イオン交換は当業者になじみのある公知の方法により実施できる。反応で得られた塩は、目的とする塩が後に不溶性になるように適当な溶媒中に溶解させることができる。望ましい陰イオンを含み、この溶媒に同様に溶解性のある、塩との反応は、沈殿により、目的の塩 (選ばれた溶媒に不溶性なので) を与える。

50

【 0 0 6 5 】

必要ならば、遊離の N - クロロ化合物は、当業者に良く知られた簡単な方法で塩基と反応させることにより、分離できる。

【 0 0 6 6 】

適した塩基は、例えば、アルカリ金属類やアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、及び重炭酸塩であり、特にナトリウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウムのものが適しており、さらには、(C₁ - C₄) - アルキル基を有する第三級アミンが適している。さらに、水で処理し有機溶媒で抽出することで、遊離の塩基を分離することも可能である。

【 0 0 6 7 】

最終生産物 (I) を与える、N - ハロアミド (IV)、必要ならば塩としての、反応は、例えば、不活性溶媒 (例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、又は、ベンゼン) 中で、0 から 100 の範囲、好ましくは、20 から 50 の範囲で、塩基の存在下で実施できる。

【 0 0 6 8 】

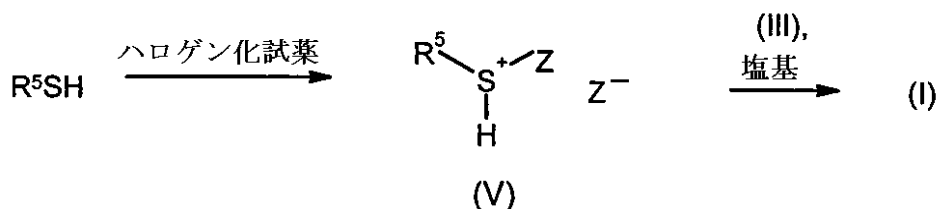
適した塩基は、アルカリ金属類もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、もしくは重炭酸塩であるか、又は、有機塩基、例えば、トリアルキルアミンもしくはピリジンである。

【 0 0 6 9 】

上述の反応工程は、もし適当ならば、ワンポット反応 (one-pot reaction) でも実施することができ、化学式 (V) の中間体 (式中、R⁵は化学式 (I) の下で先に定義されたもので、Z はハロゲン基、好ましくは、塩素又は臭素) を、アミド (III) の反応相手として生成させることも可能である。

【 0 0 7 0 】

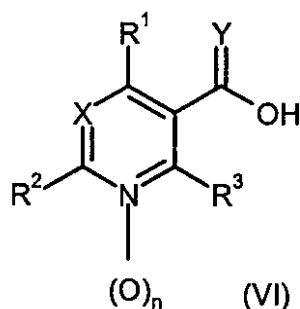
【 化 6 】



【 0 0 7 1 】

化学式 (I) の化合物 (式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、Y、n、m 及び X は化学式 (I) にて付与された意味を有する) は、さらに、化学式 (VI) のカルボン酸又はチオカルボン酸を、

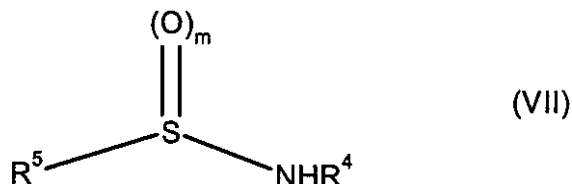
【 化 7 】



(式中、R¹、R²、R³、Y、X 及び n は化学式 (I) で定義されたとおり)
この酸の活性型誘導体の形で、塩基の存在下、化学式 (VII) の化合物 (式中、R⁴、R⁵ 及び m は化学式 (I) で定義されたとおりである) と反応させることにより製造することができる。

【 0 0 7 2 】

【化 8】



【 0 0 7 3 】

使用することができる、適している酸の活性化誘導体は、例えば、酸無水物、アゾリド、又は、好ましくは、酸塩化物である。適している塩基は、例えば、アミン（例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、又は、ルチジン）、又はその他には、アルカリ金属類やアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、及び重炭酸塩である。この反応は、不活性溶媒中で実施することが有利であり、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、又は、テトラヒドロフラン、さらに、これらの溶媒の混合物としても用いることができ、温度は、0 から 100 の範囲、好ましくは、20 から 50 の範囲で、実施できる。

10

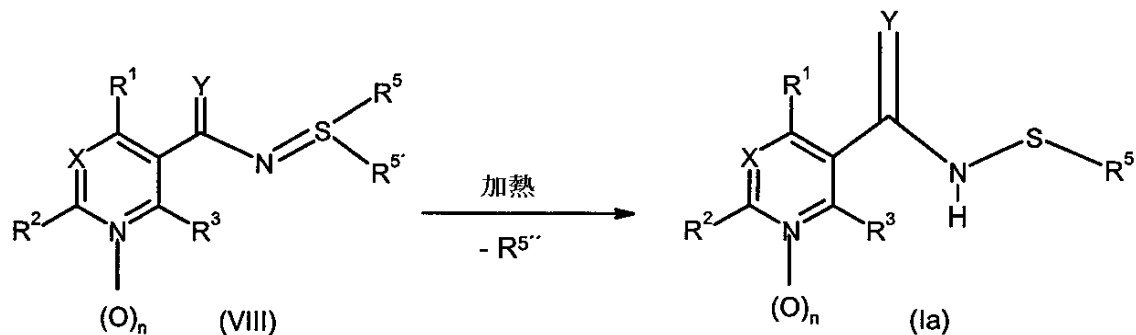
【 0 0 7 4 】

化学式 (I a) の化合物 (式中、 $m = 0$ 、 R^4 は水素、 R^5 は、上記で定義された基の 1 つであって - 水素原子を有し、好ましくは、 - 水素原子を有する分枝アルキル基である) は、下記の反応式に従って対応するスルフィミド (VIII) の熱分解によっても製造することができる。

20

【 0 0 7 5 】

【化 9】



30

【 0 0 7 6 】

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 Y 及び X 、並びに、指標 n は、上記で定義されたとおりであり、 $\text{R}^{5'}$ は、 R^5 と独立して、 R^5 に付与された定義の一つであり、 $\text{R}^{5''}$ は、水素原子が 1 個分減少している $\text{R}^{5'}$ から誘導されたエチレン性不飽和脱離基である。対称性を保持して置換された化学式 (VIII) ($\text{R}^5 = \text{R}^{5'}$) の化合物に加えて、非対称的に置換 ($\text{R}^5 \neq \text{R}^{5'}$) された化合物を用いることもできる。

【 0 0 7 7 】

反応は、化学式 (VIII) の非希釈物質を、その融点より高い温度で、用いて実施することができる。しかし、非プロトン性の有機溶媒中で反応させることも可能である。例えば、 S 、 S - 2 - ブチル - N - (4 - トリフルオロメチル) ニコチノイルスルフィミドを 100 で 5 時間加熱することにより、 N - 2 - ブチルチオ - 4 - トリフルオロメチルニコチンアミドに転換することができる。後処理は、標準的な工程、例えばクロマトグラフ工程によって実施できる。

40

【 0 0 7 8 】

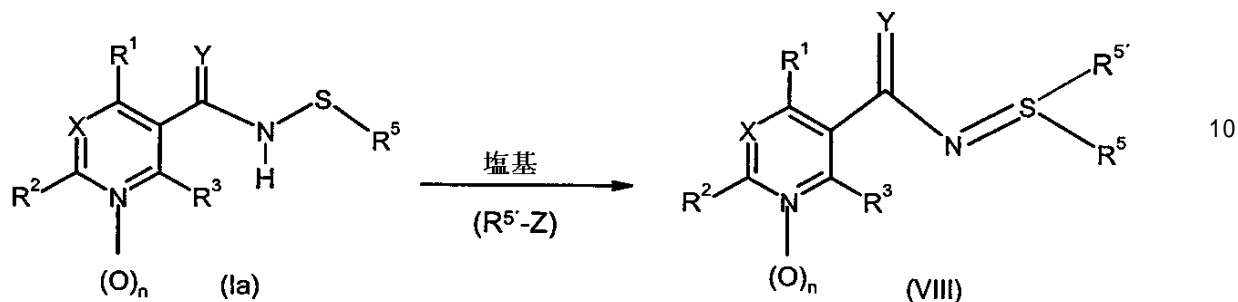
この反応を逆向きにして、化学式 (VIII) のスルフィミドを提供することも可能である。したがって、本発明は、化学式 (I a) の化合物を変換することで化学式 (VIII) の化合物を製造する方法にも関連する。化学式 (VIII) のスルフィミド (式中、 R^1 、 R^2 、 R

50

³、 R^5 、 Y 、 n 及び X は化学式(I)に付与された意味を有する)を製造するために、化学式(Ia)の化合物(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 Y 、 n 及び X は、上記で定義されたとおりであり)を、化合物 $R^{5'}-Z$ (式中、 $R^{5'}$ は上記の定義に従い、 Z は脱離基である)の存在下で反応させる。

【0079】

【化10】



【0080】

典型的な脱離基 Z は、ハロゲン、メシレート及びトシレートである。

対称的に置換された化学式(VIII)($R^5 = R^{5'}$)の化合物に加えて、この工程は、特に、非対称的に置換($R^5 \neq R^{5'}$)された化合物もまた、提供する。

【0081】

本発明の工程は、好ましくは、並列式反応を実施するためにも適している。

【0082】

化学式(I)の化合物を合成するための、化学式(VIII)の前駆体は、例えば、化学式(VI)のカルボン酸又はチオカルボン酸を、

【化11】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Y 、 X 及び n は化学式(I)で定義されたとおり)

この酸の活性型誘導体の形で、塩基の存在下で、化学式(IX)の化合物、好ましくはその塩と、反応させることによって得ることができる。

【0083】

【化12】

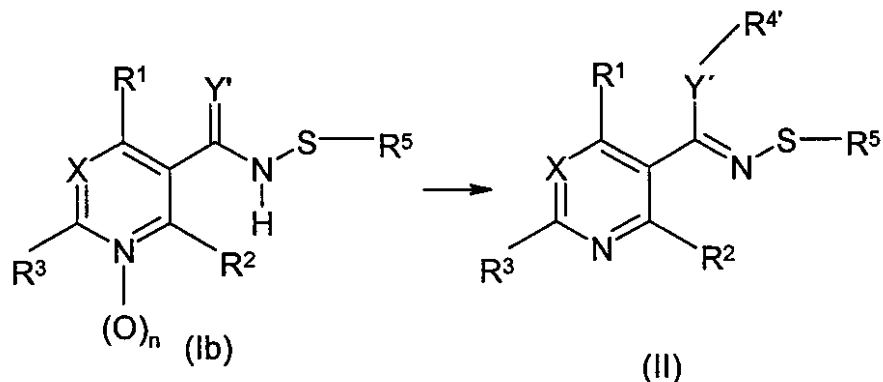


(式中、 R^5 は化学式(I)で定義されたとおり)

化学式(Ib)の化合物を、 R^4 基(水素ではない)を有する化学式(II)の化合物への誘導体化反応は、ミツノブ(Mitsunobu)反応によって、下記の反応式にしたがって、実施される。

【0084】

【化 1 3】



10

【0085】

この反応は、副産物としての化学式 (I) の N - 誘導体に加えて、化学式 (II) の O - 又は S - 誘導体を与える。

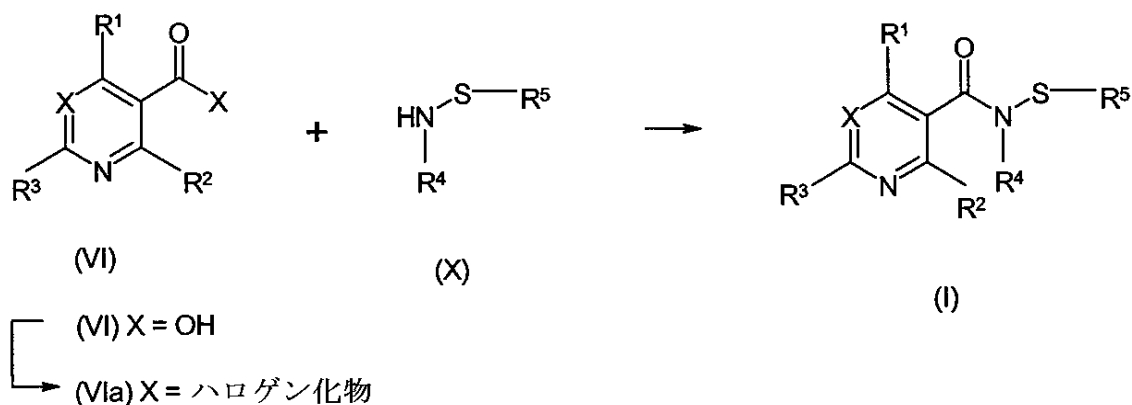
【0086】

この反応はミツノブの条件下、即ち、NH 誘導体を、アルコール、 $R^{4'}-OH$ (例えば、ブタノール) と、アゾジカルボン酸ジエステル及びホスフィンの存在下で反応させることで、実施できる。

【0087】

20

【化 1 4】



30

【0088】

酸 (VI X = OH) は、変換反応で活性化し、酸ハロゲン化物 (VIa、X = ハロゲン化物) とすることができる。可能なハロゲン化試薬には、塩化砒酸、 $POCl_3$ 、 PCl_3 、 PCl_5 、 $SOCl_2$ 、又は、 SO_2Cl_2 が含まれる。このようにして生成した酸ハロゲン化物は、さらにチオアミン (X) と反応させることができる。典型的には、この酸ハロゲン化物 (VIa、X = ハロゲン化物) は、塩基に存在するチオアミンと反応する。適した塩基は、例えば、アルカリ金属類の水酸化物、炭酸塩もしくは重炭酸塩、又は、アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩もしくは重炭酸塩、又は、有機塩基、例えば、トリアルキルアミンもしくはピリジンである。固定相に支持された塩基を使用することも可能であり、例えば、Agilent より入手した S - トリスアミン、又は、Rapp から入手したポリスチレン AMNH₂ が使用できる。好ましくは、反応は、不活性溶媒、(例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテルもしくはテトラヒドロフラン、又は、それら溶媒の混合物) の中で、0 から 100 の範囲、好ましくは、20 から 50 の範囲の中で実施される。

40

【0089】

別法として、この酸は、チオアミン誘導体と、カップリング試薬 (例えば、CDI、DCC 又は EDC) を用いて、直接に反応させることもできる。

50

【0090】

化学式(Ⅰ)及び(Ⅱ)の化合物(式中、 n は1)を製造するために、ピリジン窒素を、好ましくは、 R^5S 基を導入する前に、酸化することができる(参照、例えば、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 7b, part 2, p. 565, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1992)。適した酸化剤は、例えば、3-クロロ過安息香酸のような有機過酸化物、及び、 H_2O_2 である。

【0091】

必要ならば、 m が0の場合、上記の工程で製造される化学式(Ⅰ)及び(Ⅱ)の化合物からは、硫黄の酸化によって、 m が1又は2である化学式(Ⅰ)及び(Ⅱ)の化合物が得られる(参考、例えば、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E11, p. 1299 ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1985)。適した酸化剤は、例えば、過ヨウ素酸ナトリウム、又は3-クロロ過安息香酸のような有機過酸化物である。

10

【0092】

さらに、適切な場合は、 R^2 及び/ R^3 がハロゲン原子、好ましくは塩素又は臭素、である化学式(Ⅰ)及び(Ⅱ)の化合物は、アルコール、チオール又は第一級もしくは第二級アミンと、塩基の存在下で、 R^2 及び/ R^3 がアルコキシ、アルキルチオ又はアミノ基である別の化学式(Ⅰ)及び(Ⅱ)の化合物に変換することができる。

【0093】

本発明に関する化合物、及び、種々の出発物質の製造方法に関する、他の参考文献は、有機合成の標準的な報告のなかに見出され、その例としてはT. L. Gilchrist, C. J. Moody, Chem. Rev. 77, 409 (1977) or Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E11, p.877が挙げられる。

20

【0094】

上記の反応式によって合成することができる、化学式(Ⅰ)及び(Ⅱ)の化合物の集合体(Collections)は、並列式方法によっても製造することができ、これは用手法又は半自動化法又は全自動化法によって実施できる。この場合、例えば、反応手順、中間体又は反応生産物の後処理又は精製を自動化することができる。全体として、この方法は、例えば、S. H. DeWitt in "Annual Reports in Combinatorial Chemistry and Molecular Diversity: Automated Synthesis", Volume 1, Verlag Escom 1997, pages 69 to 77に記載されたような方法を意味するものと理解される。

30

【0095】

例えばStem Corporation、Woodrolfe Road、Tollesbury、Essex、CM9 8SE、England or H+P Labortechnik GmbH、Bruckmannring 28、85764 Oberschleib[eta]heim、Germany or Radleys、Shirehill、Saffron Walden、Essex、England から、購入できる一連の装置は、反応及び後処理の並列式工程のために用いることができる。化学式(Ⅰ)の化合物、又は、製造の過程で得られるその中間体の、並列式精製工程は、とりわけ、例えば、ISCO、Inc.、4700 Superior Street、Lincoln、Nebr. 68504、USA から購入できるクロマトグラフ装置を用いて、実施できる。

【0096】

ここで述べた装置は、個々の工程の段階を自動化したモジュラー(modular)方式の工程に導入することができるが、用手法をそうした工程の間に行われなければならない。これは問題になっている自動化モジュールを、例えば、ロボットで操作する、半統合的又は全統合的自動化システムを用いることで、避けることができる。そうした自動化システムは、例えば、Zymark Corporation、Zymark Center、Hopkinton、Mass. 01748、USAから入手することができる。

40

【0097】

ここで述べた方法に加えて、化学式(Ⅰ)及び(Ⅱ)の化合物は、部分的又は完全に、固相支持体法によって製造することができる。この目的のためには、本件合成の又は問題になっている手順に適合する合成の、個々の中間段階もしくは全ての中間段階を、合成樹脂に結合させる。固相支持体合成方法は、専門的な文献、例えば Barry A. Bunin in "T

50

he Combinatorial Index", Academic Press、1998に詳しく記載されている。

【0098】

この固相支持体合成方法には、文献で知られている一連の操作手順書を用いることができ、順番に、用手法又は自動化法で実施することができる。例えば、「ティーバック (tea-bag) 法」(Houghten、U.S. Pat. No. 4、631、211; Houghten et al.、Proc. Natl. Acad. Sci、1985、82、5131-5135)では、IRORI、11149 North Torrey Pines Road、La Jolla、Calif. 92037、USAの製品が用いられており、これは半自動化されてもいい。固相支持体並列合成の自動化は、例えば、Argonaut Technologies、Inc.、887 Industrial Road、San Carlos、Calif. 94070、USA or MultiSynTech GmbH、Wullener Feld 4、58454 Witten、Germany、から入手できる装置により手際よく達成できる。

10

【0099】

ここで記載された工程により、化学式 (I) 及び (II) の化合物が集合体 (Substance collections) として製造されは、これはライブラリー (Library) と名づけられている。

【0100】

したがって、本発明は少なくとも2個の化学式 (I) 及び (II) の化合物を含むライブラリーにも関する。

【0101】

化学式 (I) 及び (II) の化合物は、動物の病虫害、特に、昆虫類、ダニ類、蠕虫、及び、軟体動物の防除、特に好ましくは、農業、家畜の飼育、林業、貯蔵製品及び原料の保存、並びに、衛生分野で遭遇する昆虫類やダニ類の防除に適しており、植物に対する良好な耐性及び温血動物種に対しては好ましい低い毒性を有している。これらの化合物は、通常感受性及び抵抗性の種、並びに、全ての又は個別の成長段階に対しても有効である。

20

【0102】

上記の病虫害は、以下のものを含む：

ダニ目 (Acarina) からは、例えば、アシフトコナダニ (Acarus siro)、アルガス類 (Argas spp.)、カズキダニ類 (Ornithodoros spp.)、デルマニッスス・ガリナエ (Dermapnyssus gallinae)、エリオフィエス・リピス (Eriophyes ribis)、フィロコプトルタ・オレイボラ (Phyllocoptruta oleivora)、ボーフィルス類 (Boophilus spp.)、コイタマダニ類 (Rhipicephalus spp.)、キララマダニ類 (Amblyomma spp.)、チマダニ類 (Hyalomma spp.)、マダニ類 (Ixodes spp.)、ブソロプテス類 (Psoroptes spp.)、コリオプテス類 (Chorioptes spp.)、ヒゼンダニ類 (Sarcoptes spp.)、ホコリダニ類 (Tarsonemus spp.)、プリオピア・プラエチオサ (Bryobia praetiosa)、ハダニ類 (Panychus spp.)、ハダニ類 (Tetranychus spp.)、エオテトラニクス類 (Eotetranychus spp.)、オリゴニクス類 (Oligonychus spp.)、エウテトラニクス類 (Eutetranychus spp.) ;

30

等脚目 (Isopoda) からは、例えば、ミズムシ (Oniscus aselus)、オカダンゴムシ (Armadium vulgare)、ワラジムシ (Porcellio scaber) ;

倍脚目 (Diplopoda) からは、例えば、ブラニウルス・グッツラツス (Blaniulus guttulatus) ;

40

唇脚目 (Chilopoda) からは、例えば、ジムカデ (Geophilus carpophagus)、ゲジ類 (Scutigera spp.) ;

結合目 (Symphyla) からは、例えば、ミゾコムカデ (Scutigereilla immaculate) ;

シミ目 (Thysanura) からは、例えば、セイヨウシミ (Lepisma saccharina) ;

トビムシ目 (Collembola) からは、例えば、オニキウルス・アルマツス (Onychiurus asperatus) ;

【0103】

直翅目 (Orthoptera) からは、例えば、トウヨウゴキブリ (Blatta orientalis)、ワモンゴキブリ (Periplaneta americana)、ロイコファエア・マデラエ (Leucophaea maderae)、チャバネゴキブリ (Blattella germanica)、ウメタテコオロ (Acheta domesticus)

50

s)、ケラ類 (*Gryllotalpa* spp.)、トノサマバッタ (*Locusta migratoria migratorioides*)、メラノプルス・ジフェレンチアリス (*Melanoplus differentialis*)、スキストセルカ・グレガリア (*Schistocerca gregaria*) ;

シロアリ目 (*Isoptera*) からは、例えば、ヤマトシロアリ類 (*Reticulitermes* spp.) ;

シラミ目 (*Anoplura*) からは、例えば、フィロエラ・バスタトリクス (*Phylloera vastatrix*)、ペンフィグス類 (*Pemphigus* spp.)、キモノジラミ (*Pediculus humanus corporis*)、ブタジラミ類 (*Haematopinus* spp.)、ブタジラミ類 (*Linognathus* spp.) ;

ハジラミ目 (*Mallophaga*) からは、例えば、イヌハジラミ類 (*Trichodectes* spp.)、ダマリネア類 (*Damalinea* spp.) ;

アザミウマ目 (*Thysanoptera*) からは、例えば、ヘルシノトリプス・フェモラリス (*Heliothrips femoralis*)、トリプス・タバシ (*Thrips tabaci*) ;

異翅目 (*Heteroptera*) からは、例えば、エウリガステル類 (*Eurygaster* spp.)、ジスデルクス・インテルメジウス (*Dysdercus intermedius*)、ピエスマ・クアドラタ (*Piesma quadrata*)、ナンキンムシ (*Cimex lectularius*)、ロドニウス・プロリクス (*Rhodnius prolixus*)、サシガメ類 (*Triatoma* spp.) ;

【 0 1 0 4 】

同翅目 (*Homoptera*) からは、例えば、アレウロデス・ブラッシカエ (*Aleurodes brassicae*)、ベミシア・タバシ (*Bemisia tabaci*)、オンシツコナジラミ (*Trialeurodes vaporariorum*)、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、ダイコンアブラムシ (*Brevicoryne brassicae*)、クリプトミズス・リピス (*Cryptomyzus ribis*)、ドラリス・ファバエ (*Doralis fabae*)、ドラリス・ポミ (*Doralis pomi*)、リンゴアブラムシ (*Eriosoma lanigerum*)、モモコフキアブラムシ (*Hyalopterus arundinis*)、ムギヒゲナガアブラムシ (*Macrosiphum avenae*)、モモアブラムシ類 (*Myzus* spp.)、ホップイボアブラムシ (*Phorodon humuli*)、ムギクビレアブラムシ (*Rhopalosiphum padi*)、コミドリヨコバイ類 (*Empoasca* spp.)、エウスセルス・ピロパツス (*Euscelus bilobatus*)、ツماغロヨコバイ (*Nephotettix cincticeps*)、レカニウム・コルニ (*Lecanium corni*)、サイセチア・オレアエ (*Saissetia oleae*)、ヒメトビウンカ (*Laodelphax striatellus*)、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、アカマルカイガラムシ (*Aonidiella aurantii*)、シロマルカイガラムシ (*Aspidiotus hederae*)、コナカイガラムシ類 (*Pseudococcus* spp.)、キジラミ類 (*Psylla* spp.) ;

鱗翅目 (*Lepidoptera*) から、例えば、ワタアカムシ (*Pectinophora gossypiella*)、ブパルス・ピニアリウス (*Bupalus piniarius*)、ケイマトビア・ブルマータ (*Cheimatobia brumata*)、キンモンガ (*Lithocolletis blancardella*)、ヒポノメウタ・パデラ (*Hypomeuta padella*)、コナガ (*Plutella maculipennis*)、ウメケムシ (*Malacosoma neustria*)、ドクガ (*Euproctis chrysorrhoea*)、マイマイガ類 (*Lymantria* spp.)、チビガ (*Bucculatrix thurberiella*)、ミカンハモグリガ (*Phyllocnistis citrella*)、カブラヤガ類 (*Agrotis* spp.)、クロヤガ類 (*Euxoa* spp.)、ヤンモンヤガ類 (*Feltia* spp.)、ワタミムシ (*Earias insulana*)、ツメクサガ類 (*Heliothis* spp.)、ラフィグマ・エキシグア (*Laphygma exigua*)、ヨトウガ (*Mamestra brassicae*)、マツキリヤガ (*Panolis flammea*)、ハスモンヨトウ (*Prodenia litura*)、ワタケムシ類 (*Spodoptera* spp.)、イラクサギンウワバ (*Trichoplusia ni*)、カルポカプサ・ポモネラ (*Carpocapsa pomonella*)、スジグロチョウ類 (*Pieris* spp.)、ニカメイチュウ類 (*Chilo* spp.)、アワノメイガ (*Pyrausta nubilalis*)、コナマダラメイガ (*Ephestia kuehniella*)、ハチミツガ (*Galleria mellonella*)、カクモンハマキ (*Cacoecia podana*)、カブア・レチクラナ (*Capua reticulana*)、コリストネウラ・フミフェラナ (*Choristoneura fumiferana*)、クリシア・アンピグエラ (*Clysia ambiguella*)、チャハマキ (*Homona magnanima*)、トルトリクス・ビリダナ (*Tortrix viridana*) ;

【 0 1 0 5 】

鞘翅目 (*Coleoptera*) から、例えば、シバンムシ (*Anobium punctatum*)、リゾベルタ

10

20

30

40

50

・ドミニカ (*Rhizopertha dominica*)、マメゾウムシ (*Bruchidius obtectus*)、インゲンマメゾウムシ (*Acanthoscelides obtectus*)、ヒロトルペス・バジュルス (*Hylotrupes bajulus*)、アゲラスチカ・アルニ (*Agelastica alni*)、コロラドハムシ (*Leptinotarsa decemlineata*)、ハムシ (*Phaedon cochleariae*)、ハムシモドキ類 (*Diabrotica* spp.)、ナスノミハムシ (*Psylloides chrysocephala*)、ヤホシテントウ (*Epilachna varivestis*)、セマルキスイムシ類 (*Atomaria* spp.)、ノコギリコクヌスト (*Oryzaephilus surinamensis*)、ハナゾウムシ類 (*Anthonomus* spp.)、コクゾウムシ類 (*Sitophilus* spp.)、オチオリンクス・スルカツス (*Otiorrhynchus sulcatus*)、パナナゾウムシ (*Cosmopolites sordidus*)、アカザルゾウムシ (*Ceuthorrhynchus assimilis*)、アルファルファタコゾウムシ (*Hypera postica*)、カツオブシムシ類 (*Dermestes* spp.)、ヒメアカカツオブシムシ類 (*Trogoderma* spp.)、ハナマルカツオブシムシ類 (*Anthrenus* spp.)、ヒメカツオブシムシ類 (*Attagenus* spp.)、ヒラタキクイムシ類 (*Lyctus* spp.)、メリゲテス・アエネウス (*Meligethes aeneus*)、ヒョウホンムシ類 (*Ptinus* spp.)、ニブツス・ホロレウス (*Niptus hololeucus*)、セマルヒョウホンムシ (*Gibbium psyllodes*)、コクヌストモドキ類 (*Tribolium* spp.)、チャイロコメノゴミムシダマシ (*Tenebrio molitor*)、ムナボソコメツキ類 (*Agriotes* spp.)、コノデルス類 (*Conoderus* spp.)、コフキコガネ (*Melolontha melolontha*)、アンフィマロン・ソルスチチアリス (*Amphimallon solstitialis*)、コステリトラ・ゼアランジカ (*Costelytra zealandica*) ;

膜翅目 (Hymenoptera) から、例えば、クロボシハバチ類 (*Diprion* spp.)、ナシミハバチ類 (*Hoplocampa* spp.)、ラシウス類 (*Lasius* spp.)、モノモリウム・ファラオニス (*monomorium pharaonis*)、スズメバチ類 (*Vespa* spp.) ;

【 0 1 0 6 】

双翅目 (Diptera) から、例えば、ヤブカ類 (*Aedes* spp.)、ハマダラカ類 (*Anopheles* spp.)、アカイエカ類 (*Culex* spp.)、オウトウショウジョウバエ (*Drosophila melanogaster*)、イエバエ類 (*Musca* spp.)、ヒメイエバエ類 (*Fannia* spp.)、クロバエ (*Calliphora erythrocephala*)、キンバエ類 (*Lucilia* spp.)、オビキンバエ類 (*Chrysomya* spp.)、クテレブラ類 (*Cuterebra* spp.)、ガストロフィルス類 (*Gastrophilus* spp.)、ヒポボスカ類 (*Hypobosca* spp.)、サシバエ類 (*Stomoxys* spp.)、ヒツジバエ類 (*Oestrus* spp.)、ヒポデルマ類 (*Hypoderma* spp.)、アブ類 (*Tabanus* spp.)、タンニア類 (*Tannia* spp.)、アカケバエ (*Bibio hortulanus*)、オスシネラ・フリット (*Oscinella frit*)、フォルビア類 (*Phorbia* spp.)、アカザモグリハナバエ (*Pegomyia hyoscyami*)、セラチチス・カピタタ (*Ceratitis capitata*)、ミカンバエ (*Dacus oleae*)、ガガンボ (*Tipula paludosa*) ;

ノミ目 (Siphonaptera) から、例えば、ネズミノミ (*Xenopsylla cheopsis*)、セラトフィルス類 (*Ceratophyllus* spp.) ;

蛛形 (Arachnida) 目からは、例えば、スコルピオ・マウルス (*Scorpio maurus*)、ラトロデクツス・マクタンズ (*Latrodectus mactans*) ;

蠕虫綱 (helminths) から、例えば、捻転胃虫 (*Haemonchus*)、毛様線虫 (*Trichostrongylus*)、オステルタギア (*Ostertagia*)、コーペリア (*Cooperia*)、カベルチア (*Chabertia*)、糞線虫 (*Strongyloides*)、オエソファゴストムム (*Oesophagostomum*)、ヒオストロングルス (*Hyostrophylus*)、鉤虫 (*Ancylostoma*)、回虫 (*Ascaris*) 及びヘテラキス (*Heterakis*) 及び肝蛭 (*Fasciola*) ;

腹足綱 (Gastropoda) から、例えば、ノハラナメクジ類 (*Deroceras* spp.)、コウラナメクジ類 (*Arion* spp.)、モノアラガイ類 (*Lymnaea* spp.)、ヒメモノアラガイ類 (*Galba* spp.)、オカモノアラガイ類 (*Succinea* spp.)、ヒラマキガイ類 (*Biomphalaria* spp.)、ヒラマキガイ類 (*Bulinus* spp.)、カタヤマガイ類 (*Oncomelania* spp.) ;

二枚貝綱 (Bivalva) から、例えば、カワホトトギス類 (*Dreissena* spp.)

さらに、原生動物 (protozoa)、例えば、アイメリア (*Eimeria*)、も防除できる。

【 0 1 0 7 】

本発明により、防除できる植物寄生線虫 (plant-parasitic nematodes) は、例えば、

10

20

30

40

50

根寄生土壌居住性線虫類、例えば、ネコブセンチュウ類 (*Meloidogyne*) (根瘤線虫類 (*root knot nematodes*))、例えば、サツマイモネコブセンチュウ (*Meloidogyne incognita*)、キタネコブセンチュウ (*Meloidogyne hapla*) 及び ジャワネコブセンチュウ (*Meloidogyne javanica*)、シストセンチュウ類 (*Heterodera* and *Globodera*) (包囊形成線虫類 (*cyst-forming nematodes*))、例えば、ジャガイモシストセンチュウ (*Globodera rostochiensis*)、ジャガイモシロシストセンチュウ (*Globodera pallida*)、クローバーシストセンチュウ (*Heterodera trifolii*)、並びに、ネモグリセンチュウ類 (*Radopholus*) (例えば、バナナネモグリセンチュウ (*Radopholus similis*))、ネグサレセンチュウ類 (*Pratylenchus*) (例えば、ムギネグサレセンチュウ (*Pratylenchus neglectus*)、キタネグサレセンチュウ (*Pratylenchus penetrans*) 及びピンセンチュウ (*Pratylenchus curvatus*))、ネセンチュウ類 (*Tylenchulus*) (例えば、ミカンネセンチュウ (*Tylenchulus semipenetrans*))、イシュクセンチュウ類 (*Tylenchorhynchus*) (例えば、チレンコリクス・ズビウス (*Tylenchorhynchus dubius*) 及びイシュクセンチュウ (*Tylenchorhynchus claytoni*))、フクロセンチュウ類 (*Rotylenchus*) (例えば、ロチレンクス・ロブスツス (*Rotylenchus robustus*))、ヘリオコチレンクス類 (*Helicotylenchus*) (例えば、ハリオコチレンクス・ムルチシンクツス (*Helicotylenchus multicinctus*))、ベロノアイムス類 (*Belonoaimus*) (例えば、ベロノアイムス・ロンギカウダツス (*Belonoaimus longicaudatus*))、ロンギドルス類 (*Longidorus*) (例えば、ロンギドルス・エロンガツス (*Longidorus elongatus*))、トリコドルス類 (*Trichodorus*) (例えば、トリコドルス・プリミチプス (*Trichodorus primitivus*)) 並びに、ハリセンチュウ類 (*Xiphinema*) (例えば、キシフィネマ・インデクス (*Xiphinema index*))。

【 0 1 0 8 】

本発明の化合物で制御できる他の線虫類は、クキセンチュウ類 (*Ditylenchus*) (茎寄生虫 (*stem parasites*))、例えば、ジチレンクス・ジブサシ (*Ditylenchus dipsaci*) 及びイモグサレセンチュウ (*Ditylenchus destructor*)、ハセンチュウ類 (*Aphelenchoides*) (葉線虫類 (*foliar nematodes*))、例えば、ハガレセンチュウ (*Aphelenchoides ritzemabosi*) 並びに、ツブセンチュウ類 (*Anguina*) (種子線虫類、例えば、アングイナ・トリチシ (*Anguina tritici*)) である。

【 0 1 0 9 】

本発明は、組成物、例えば穀物保護用組成物、にも関連し、好ましくは、殺昆虫剤、殺ダニ剤、殺マダニ剤、殺線虫剤、殺軟体動物剤又は殺菌剤、特に好ましくは、殺昆虫剤及び殺ダニ剤、に対する組成物であって、1つ以上の化学式 (I) 及び / 又は (II) の化合物、及び、適当な製剤用補助剤を含有している。

【 0 1 1 0 】

一般に、本発明による組成物は1から95質量%の化学式 (I) 及び / 又は (II) の化合物を活性物質として含有している。

【 0 1 1 1 】

本発明の組成物を製造するために、活性物質及び他の添加剤を混合し適当な使用剤形に成形する。

【 0 1 1 2 】

本発明は、また、特に、化学式 (I) 及び / 又は (II) の化合物、及び、適当な製剤用補助剤を含有している、殺昆虫剤及び殺ダニ剤に関する。

【 0 1 1 3 】

一般に、本発明による組成物は1から95質量%の化学式 (I) 及び / 又は (II) の化合物を活性物質として含有している。この組成物は、優勢な生物学的及び / 又は物理化学的なパラメーターに依存して、種々の方法で製剤化できる。可能な製剤の例は、以下のものである。

【 0 1 1 4 】

水和剤 (WP)、乳剤 (EC)、水溶剤 (SL)、乳濁剤、散布剤、油性 - 又は水性分散剤 (SC)、サスポエマルジョン剤 (SE)、粉剤 (DP)、種子粉衣剤、微顆粒の形

10

20

30

40

50

状での粒剤、散布用顆粒剤、コーティングした顆粒剤及び吸着性顆粒剤、水拡散性顆粒剤（WG）、ULV製剤、マイクロカプセル剤、ワックス剤、又は毒入り餌である。

【0115】

これらのそれぞれの型の製剤は、原則的によく知られたものであり、例えば、Winnacker-Kuchler、"Chemische Technologie" [Chemical Technology]、Volume 7、C. Hanser Verlag Munich、4th Edition 1986；van Falkenberg、"Pesticides Formulations"、Marcel Dekker N.Y.、2nd Ed. 1972-73；K. Martens、"Spray Drying Handbook"、3rd Ed. 1979、G. Goodwin Ltd. London、に記載されている。

【0116】

必要な製剤の補助剤は、例えば、担体用物質、及び／又は、界面活性物質、例えば、不活性物質、界面活性剤、溶媒、及び、その他の添加剤であり、これも、例えば、Watkins、"Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers"、2nd Ed.、Darland Books、Caldwell N. J.；H. v. Olphen、"Introduction to Clay Colloid Chemistry"、2nd Ed.、J. Wiley & Sons、N.Y.；Marsden、"Solvents Guide"、2nd Ed.、Interscience、N. Y. 1950；McCutcheon's、"Detergents and Emulsifiers Annual"、MC Publ. Corp.、Ridgewood N.J.；Sisley and Wood、"Encyclopedia of Surface Active Agents"、Chem. Publ. Co. Inc.、N.Y. 1964；Schonfeldt、"Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte" [Surface-active ethylene oxide adducts]、Wiss. Verlagsgesell.、Stuttgart 1967；Winnacker-Kuchler、"Chemische Technologie"、Volume 7、C. Hanser Verlag Munich、4th Edition 1986、に記載されている。

【0117】

これらの製剤を基にして、他の農薬活性物質、肥料、及び／又は、成長調節剤と、例えば、混合済み製剤又はタンクミックス（tank mix）の剤形で、混合剤を製造することも可能である。水和剤は 水中に均一に拡散した製剤であり、活性物質の他に、湿潤剤（例えば、ポリオキシエチル化アルキルフェノール、ポリオキシエチル化脂肪族アルコール、アルキルスルホネート、又はアルキルフェノールスルホネート）、拡散剤（例えば、リグノスルホン酸ナトリウム、又は、2,2 - ジナフチルメタン - 6,6 - ジスルホン酸ナトリウム）を、希釈剤又は不活性物質と共に含有する。

【0118】

乳剤は、活性物質を有機溶媒（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、キシレンまたは他の高沸点性芳香族もしくは炭化水素族）中に溶解し、さらに1個以上の乳化剤を添加することによって製造される。乳化剤は、例えば、アルキルアリアルスルホン酸のカルシウム塩類（例えば、ドデシルベンゼン硫酸カルシウム）、又は、非イオン性乳化剤（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、脂肪族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物、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、又は、ポリオキシエチレンソルビトールエステル）である。

【0119】

粉剤は、例えば、活性物質を微細分割用固形物質（例えばタルク、又は、天然粘土（例えばカオリン、ベントナイトもしくはピロフィライト）、又は、珪藻土）を用いてすり潰すことで製造できる。顆粒剤は、活性物質を粘着性の顆粒化不活性物質上に噴霧するか、又は、活性物質濃縮物を担体物質（例えば、砂、カオリナイト）の表面、または顆粒化不活性物質の表面に、結合剤（例えば、ポリビニルアルコール、又は、ナトリウムポリアクリレート、又は、鉱物油）を用いて結合させることによって製造できる。適した活性物質は、また、肥料顆粒の製造に慣用的方法で顆粒化でき、必要な場合は、肥料との混合物としてもよい。

【0120】

水和剤中の活性物質は、通常、約10から90質量％であり、慣用的な製剤構成成分により残余は充填され100％とされる。乳剤の場合は、活性物質の濃度は約5から80質

10

20

30

40

50

量%であっていい。粉剤の製剤は、通常、5から20質量%の、散布液の場合は、約2から20質量%の、活性成分を含有している。顆粒剤の場合は、活性成分の含有量は、活性化合物が液体であるか固体であるか、及び、どのような顆粒化補助剤、充填剤などが使用されているかに、ある程度依存している。

【0121】

その他に、上記の活性物質の製剤は、必要ならば、それぞれ慣用の、粘着性付与剤、湿潤剤、分散剤、乳化剤、浸透剤、溶媒、充填剤又は担体を含む。

【0122】

使用にあたって、市販ルートで入手可能な原液を、必要な場合は、慣用の方法で水で希釈し、その例としては、水和剤、乳液、分散液の場合、及び、さらに、ある場合は微細顆粒剤が挙げられる。粉剤及び顆粒剤の調製物、並びに、散布剤の場合は、通常は、使用前には、それ以上他の不活性物質で希釈されることはない。

【0123】

必要な投与量は、外的条件、特に温度及び湿度により変わる。投与量は広い範囲で変動してもよく、例えば、活性物質にして0.0005から10.0kg/haまたはそれ以上、好ましくは活性物質にして0.001から5kg/haの用量である。

【0124】

本発明による活性物質は、市販されている製剤及びその製剤から調製した使用形態であって、他の活性物質、例えば、殺虫剤、誘引剤、滅菌剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺真菌剤、成長制御物質又は除草剤、などと混合した形であっても良い。

【0125】

この農薬には、例えば、リン酸エステル、カルバメート、カルボン酸エステル、ホルムアミジン、錫化合物、及び、微生物産生物質が含まれる。

【0126】

混合物として好ましい化合物は、以下のもの；

1．燐化合物のグループからは、

アセフェート、アザメチオホス、アジンホス - エチル、アジンホス - メチル、プロモホス、プロモホス - エチル、カズサホス (F-67825)、クロルエトキシホス、クロルフェンピンホス、クロスメホス、クロルピリホス、クロルピリホス - メチル、デメトン、デメトン - S - メチル、デメトン - S - メチルスルホン、ジアリホス、ジアジノン、ジクロロホス、ジクロトホス、ジメトエート、ジスルホトン、EPN、エチオン、エトプロホス、エトリムホス、ファムフル、フェナミホス、フェニトリオチオン、フェンスルホチオン、フェンチオン、フルピラゾホス、ホノホス、ホルモチオン、ホスチアゼート、ヘプテノホス、イサゾホス、イソチオエート、イソキサチオン、マラチオン、メタクリホス、メタミドホス、メチダチオン、サリチオン、メピンホス、モノクロトホス、ナレド、オメトエート、オキシデメトン - メチル、パラチオン、パラチオン - メチル、フェントエート、ホレート、ホサロン、ホスホラン、ホスホカルブ (BAS-301)、ホスメト、ホスファミドン、ホキシム、ピリミホス、ピリミホス - エチル、ピリミホス - メチル、プロフェノホス、プロバホス、プロエタムホス、プロチオホス、ピラクロホス、ピリダペンチオン、キナルホス、スルプロホス、テメホス、テルブホス、テブピリムホス、テトラクロルピンホス、チオメトン、トリアゾホス、トリクロルホン、バミドチオン；

【0127】

2．カルバメートのグループからは、

アラニカルブ (OK-135)、アルジカルブ、2 - sec - ブチルフェニルメチルカルバメート (BPMC)、カルバリル、カルボフラン、カルボスルファン、クロエトカルブ、ベンフラカルブ、エチオフェンカルブ、フラチオカルブ、HCN - 801、イソプロカルブ、メトミル、5 - メチル - m - クメニルブチリル (メチル) カルバメート、オキサミル、ピリミカルブ、プロボキスル、チオジカルブ、チオファノキス、1 - メチルチオ (エチリデン - アミノ) - N - メチル - N - (モルホリノチオ) カルバメート (UC 51717)、トリアザメート；

10

20

30

40

50

【 0 1 2 8 】

3 . カルボン酸エステルグループからは、

アクリナトリン、アレトリン、アルファメトリン、5 - ベンジル - 3 - フリルメチル - (E) - (1 R) - c i s - 2 , 2 - ジメチル - 3 (2 オキソチオラン - 3 - イリデネメチル) シクロプロパネカルボキシレート、ベータ - シフルトリン、アルファ - シベルメトリン、ベータ - シベルメトリン、バイオアレトリン、バイオアレトリン ((S) - シクロペンチル異性体、ピオレスメトリン、ピフェントリン、(R S) - 1 - シアノ - 1 - (6 - フェノキシ - 2 - ピリジル) メチル (1 R S) - trans - 3 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 2 , 2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (NCI 85193)、シクロプロトリン、シフルトリン、シハロトリン、シチトリン、シベルメトリン、シフェノトリン、デルタメトリン、エムペントリン、エスフェバレレート、フェンフルトリン、フェンプロパトリン、フェンバレレート、フルプロシトリネート、フルシトリネート、フルメトリン、フルバリネート (D 異性体)、イミプロトリン (S-41311)、ラムダ - シハロトリン、ベルメトリン、フェノトリン ((R) 異性体)、プラレトリン、ピレトリン類 (天然物)、レスメトリン、テフルトリン、テトラメトリン、テータ - シベルメトリン、トラロメトリン、トランスフルトリン、ゼータ - シベルメトリン (F - 5 6 7 0 1) ;

10

【 0 1 2 9 】

4 . アミジンのグループからは、

アミトラズ、クロロジメホルム ;

5 . 錫化合物のグループからは、

シヘキサチン、フェンブタチンオキシド ;

20

【 0 1 3 0 】

6 . その他のものとしては、

アバメクチン、A B G - 9 0 0 8、アセキノシル、アザジラクチン、アセタミプリド、アナグラファ・ファリシテラ (Anagrapha falcitera)、A K D - 1 0 2 2、A K D - 3 0 5 9、A K D - 3 0 8 8、A L - 9 8 1 1、A N S - 1 1 8、バシルス・ツリンギエンシス (Bacillus thuringiensis)、ベアウベリア・バッシアーナ (Beauveria bassiana)、ベンスルタブ、ピフェナゼート (D - 2 3 4 1)、ピナパクリル、B J L - 9 3 2、プロモプロピレート、B A J - 2 7 4 0 (スピロジクロフェン)、B T G - 5 0 4、B T G - 5 0 5、ブプロフェジン、カムフェクロール、カルタブ、クロロベンジレート、クロロフェナビル、クロロフルアズロン、2 - (4 - クロロフェニル) - 4 , 5 - ジフェニルチオフェン (U B I - T 9 3 0)、クロロフェンテジン、クロプロキシフェン、クロチアニジン、クロマフェノジド (A N S - 1 1 8)、A - 1 8 4 6 9 9、クロチアニジン、2 - ナフチルメチルシクロプロパンカルボキシレート (R o 1 2 - 0 4 7 0)、シロマジン、C M - 0 0 2 X、D B I - 3 2 0 4、ジアクロデン (チアメトキサム)、ジアフェンチウロン、D B I - 3 2 0 4、エチル - 2 - クロロ - N - (3 , 5 - ジクロロ - 4 - (1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 1 - プロピルオキシ) フェニル) カルバモイル) - 2 - カルボキシイミデート、D D T、ジコホール、ジフルベンズロン、N - (2 , 3 - ジヒドロ - 3 - メチル - 1 , 3 - チアゾール - 2 - イリデン) - 2 , 4 - キシリジン、ジヒドロキシメチルジヒドロキシピロリジン、ジノブトン、ジノカブ、ジオフェノロン、D R X - 0 6 2、エマメクチンベンゾエート (M K - 2 4 4)、エンドスルファン、エチプロール (スルフェチプロール)、エトフェンプロックス、エトキサゾール (Y I - 5 3 0 1)、フェナザキン、フェノキシカルブ、フェプロニル、フルアズロン、フルミット (フルフェンジン、S Z I - 1 2 1)、2 - フルオロ - 5 - (4 - (4 - エトキシフェニル) - 4 - メチル - 1 - ペンチル) ジフェニルエーテル (M T I 8 0 0)、顆粒症及び核多角体病ウイルス、フェンピロキシメート、フェンチオカルブ、フルアクリピリム、フルフェンジン、フルベンジミン、フルプロシトリネート、フルシクロキスロン、フルフェンプロックス (I C I - A 5 6 8 3)、フルフェンジン、フルプロキシフェン、F M C - F 6 0 2 8、ガンマ - H C H、ハルフェノジド (R H - 0 3 4 5)、ハロフェンプロックス (M T I - 7 3 2)、ヘキサフルムロン (D E - 4 7 3)、ヘキシチアゾクス、H O I

30

40

50

- 9004、ヘドrameチノン(AC 217300)、ルフェヌロン、L-14165、イミダクロプリド、インドキサカルブ(DPX-MP062)、カネミット(AKD-2023)、M-020、MTI-446、イベルメクチン、M-020、IKA-2000、IKI-220(フロニカミド)、MKI-245、メトキシフェノジド(イントレピド、RH-2485)、ミルベメクチン、NC-196、ネームガルド、ニテンピラム(TI-304)、2-ニトロメチル-4,5-ジヒドロ-6H-チアジン(DS 52618)、2-ニトロメチル-3,4-ジヒドロチアゾール(SD 35651)、2-ニトロメチレン-1,2-チアジナン-3-イルカルバムアルデヒド(WL 108477)、ノバルロン、NC-196、NNI-0001、ニジンテフラン、プロパルジット、ピリプロキシフェン(S-71639)、ピリダリル、プロトリフェンブト、ピリプロキシフェン、NC-196、NC-1111、NNI-9768、ノバルロン(MCW-275)、OK-9701、OK-9601、OK-9602、OK-9802、プロパルジット、ピメトロジン、ピリダベン、ピリミジフェン(SU-8801)、R-195, RH-0345、RH-2485、RYI-210、S-1283、S-1833、SB7242、SI-8601、シラフルオフエン、シロマジン(CG-177)、スピノサド、スピロジクロフェン、SU-9118、テブフェノジド、テブフェンピラド(MK-239)、テフルベンズロン、テトラジホン、テトラスル、チアクロピリド、チオシクラム、チオメトキサム、TI-435、トルフェンピラド(OMI-88)、トリアザメート(RH-7688)、トリフルムロン、トリエトキシスピノシンA、ベルブチン、ベルタレク(ミコタール)、YI-5301及びYi-6101。

10

20

【0131】

上述の合剤の成分は公知の活性物質であり、その多くは次の文献に記載されている。

Ch. R Worthing, S. B. Walker, The Pesticide Manual, 12th Edition, British Crop Protection Council, Farnham 2000.

【0132】

本発明の化学式(I)及び(II)の化合物とともに合剤を製造するために適するものとして述べることができる抗菌剤には次の製品がある：

アルジモルフ、アンドプリム、アニラジン、BAS 480F、BAS 450F、ベナラキシル、ベノダニル、ベノミル、ピナパクリル、ピテルタノール、プロムコナゾール、ブチオベート、カプタホール、カプタン、カルベンダジム、カルボキシ、CGA 173506、シプロフラム、ジクロフルアニド、ジクロメジン、ジクロブトラゾール、ジエトフェンカルブ、ジフェンコナゾール(CGA 169374)、ジフルコナゾール、ジメチリモール、ジメトモルフ、ジニコナゾール、ジノカプ、ジチアノン、ドデモルフ、ドジン、エジフェンホス、エチリモール、エトリジアゾート、フェナリモール、フェンフラム、フェンピクロニル、フェンプロピジン、フェンプロピモルフ、フェンチンアセテート、フェンチンヒドロキシド、フェリムゾーン(TF164)、フルアジナム、フルオベンジミン、フルキンコナゾール、フルオリミド、フルシラゾール、フルトラニル、フルタホール、ホルベット、ホセチルアルミニウム、フベリダゾール、フルスルファミド(MT-F 651)、フララキシル、フルコナゾール、フルメシクロキス、クアザチン、ヘキサコナゾール、ICI A5504、イマザリル、イミベンコナゾール、イプロベンホス、イプロジオン、イソプロチオラン、KNF 317、銅化合物(例えば、オキシクロライド銅、オキシニル-銅、銅オキシド)、マンコゼブ、マネブ、メパニプリム(KIF 3535)、メトコナゾール、メプロニル、メタラキシル、メタスルホカルブ、メトフロキサム、MON 24000、ミクロブタニル、ナバム、ニトロタリドプロピル、ヌアリモール、オフレース、オキサジキシル、オキシカルボキシ、ベンコナゾール、ベンシクルロン、PP 969、プロベナゾール、プロピネブ、プロクロラズ、プロシミドン、プロパモカルブ、プロピコナゾール、プロチオカルブ、ピラカルボリド、ピラゾホス、ピリフェノキス、ピロキロン、ラベンザゾール、RH7592、硫黄、テブコナゾール、TF167、チアベンダゾール、チシオフエン、チオフアネート-メチル、チラム、トルクロホス-メチル、トリフルアニド、トリアジメホン、トリアジメノール、トリシクラゾール、

30

40

50

トリデモルフ、トリフルミゾール、トリホリン、バリダマイシン、ピンクロゾリン、X R D 5 6 3、ジネブ、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、C 1 3 / C 1 5 - アルコールエーテル硫酸ナトリウム、セトステアリール燐酸ナトリウム、ジオクチルスルホスクシネートナトリウム、イソプロピルナフタレン硫酸ナトリウム、メチレンビスナフタレン硫酸ナトリウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、長鎖第一級、第二級、又は第三級アミンの塩、アルキルプロピレンアミン、臭化ラウリルピリミジニウム、エトキシ化四化 (quaternized) 脂肪族アミン、塩化アルキルジメチルベンジルアンモニウム、及び、1 - ヒドロキシエチル - 2 - アルキルイミダゾリン。

【 0 1 3 3 】

市販の製剤から製造した使用形態中の活性物質の含有量は、0.00000001から95質量%まで変動可能で、好ましくは0.00001から1質量%である。

10

【 0 1 3 4 】

施用は、使用形態に適するように慣用方法で実施される。

【 0 1 3 5 】

したがって、本発明はさらに、化学式 (I) の化合物又はその塩、及び / 又は、化学式 (II) の化合物又はその塩を、動物性病害虫の防除への使用を提供し、さらに、化学式 (I) 又は (II) の化合物またはそれらの塩を、直接又は間接的に、病害虫へ投与する段階を含む、動物病害虫の防除方法を提供する。

【 0 1 3 6 】

本発明の活性物質は、ヒト及び獣医用医薬品の領域及び / 又は動物飼育の分野で、体内寄生虫及び体外寄生虫にも使用することができる。本発明の活性物質は、公知の方法で使用でき、例えば、錠剤、カプセル剤、飲料剤又は顆粒剤のような経口投与、例えば、浸染 (dipping)、噴霧、液体注入 (pouring on) 及び滴下 (spotting on) 並びに粉剤のような経皮適用、並びに、例えば注射のような非経口投与により、施用される。

20

【 0 1 3 7 】

したがって、本発明の化学式 (I) 及び (II) の化合物は、特に有利に、温血動物種、特に、家畜の飼育の分野 (例えば、ウシ、ヒツジ、ブタ、並びに、ニワトリ及びガチョウ等のような家禽類) の治療にも、用いることができる。本発明の好ましい実施例では、化合物は、もしできれば適切な製剤形で、さらに必要ならば、飲み水又は餌と一緒に、経口的に動物に投与する。糞中には十分量が排出されるので、動物の糞中の昆虫の成育をこの方法で非常に容易に防ぐことができる。それぞれの場合に適した投与量及び剤形は、特に、繁殖用家畜の種及び成長段階、並びに、蔓延の危険性に依存し、慣用の方法で用量及び剤形の決定ができる。例えば、本化合物はウシの場合、0.01 ~ 1 mg / kg 体重の用量で用いることができる。

30

【 0 1 3 8 】

上記の施用方法に加えて、化学式 (I) 及び (II) の化合物は、優れた全身性の効果も有する。したがって、もし活性化合物が、液剤又は固形剤として、植物に直接、及び / 又は、植物の直ぐ周辺に施用できる場合 (例えば、土壌用顆粒剤、水を張った水田への適用、樹木の場合は主幹への注入、宿根性植物の場合は幹への包帯として) は、活性化合物は、地下及び地上 (例えば、根、匍匐枝、茎、主幹、葉) の植物の部分を経由して、植物体内に導入することができる。

40

【 0 1 3 9 】

さらに、本発明の活性化合物は、場合によっては殺菌剤との混合剤形として、栄養性生殖又は有性生殖の植物の生殖用器官、例えば、穀物類、野菜類、綿花、稲、砂糖大根及び他の穀物や観葉植物の種子、又は、栄養性生殖をおこなう他の穀物類や観葉植物の球根、種苗及び塊茎の処理に、特に、有用である。この処理は、種蒔きの前もしくは植付けの前に (例えば、特別な種子のコーティングや、溶液もしくは固形剤の被覆によって、又は、種子箱の処理により)、種蒔きもしくは植付けの間に、又は、種蒔きもしくは植付けの後で、特別な適用方法 (例えば、畦間への適用) で実施することができる。活性化合物の用量は、適用方法に依存して、かなり広い範囲で変わることができる。

50

【 0 1 4 0 】

化学式 (I) 及び (II) の化合物は、公知の遺伝子組換え植物、又は、開発中の遺伝子組換え植物の収穫物中の動物性病害虫を防除するためにも使用することができる。通常、遺伝子組換え (transgenic) 植物は、特別に有利な特性によって識別され、その例としては、特定の農作物保護剤に対する抵抗性、植物の病気又は植物病源体 (例えば、特定の昆虫類もしくは真菌、菌類もしくはウイルスのような微生物) への抵抗性が挙げられる。他の特別の性質は、例えば、収穫物の収穫量、品質、貯蔵性、組成、及び、特別な成分に係る。このように、遺伝子組換え植物は、澱粉含量が増加したもの、澱粉の品質が変化したもの、又は、収穫物の脂肪酸組成が異なったものが知られている。

【 0 1 4 1 】

10

経済学的に重要な遺伝子組換え農作物 (有用植物及び観賞用植物) は、好ましくは、小麦、大麦、ライ麦、カラス麦、黍、稲、キャッサバ、とうもろこしなどの穀類、又は他に、砂糖大根、綿花、大豆、菜種、ジャガイモ、えんどう豆のような農作物、及び、他の種類の野菜類である。

【 0 1 4 2 】

遺伝子組換え植物、特に昆虫に対する抵抗性を有するものに、用いた場合、他の農作物に見られる病害虫に対する効果に加えて、対象になっている遺伝子組換え植物への適用に特徴的な効果、例えば、制御できる病害虫のスペクトルの変換または特異的な拡大、又は、適用に供せられる適用量を変更などの効果がしばしば観察される。

【 0 1 4 3 】

20

本発明は、そのために、化学式 (I) 及び (II) の化合物の病害性生物、特に遺伝子組換え植物の動物性病原体の防除のための使用にも関連する。

【 0 1 4 4 】

病原体への致死効果に加えて、化学式 (I) 及び (II) の化合物は、優れた忌避剤としての効果も有する。

【 0 1 4 5 】

この化合物の目的である忌避剤とは、他の生命体、特に有害な害虫及び不快な害虫、に対して、撃退又は忌避させる効果を有する、単一物質あるいは物質の混合物である。この用語は、また、摂食阻害効果、即ち、摂食行動の阻害又は妨害 (抗摂食効果) 、産卵の抑制、生息数に対する効果をも含有する。

30

【 0 1 4 6 】

本発明は、そのために、化学式 (I) 又は (II) の化合物の、特に生物試験で述べた病害虫の場合において上記効果を達成するための使用も提供する。

【 0 1 4 7 】

本発明は、化学式 (I) 及び (II) の化合物を有害生物を撃退又は忌避させるべき地域へ適用する、有害生物の撃退又は忌避方法も提供する。

【 0 1 4 8 】

植物の場合の施用は、例えば、植物の処理だけでなく種子の処理も意味することができる。

【 0 1 4 9 】

40

個体群への効果に関して、興味あることに、効果は個体群の成長を通して連続して効果をもたらし、累積効果が見られる。そうした場合は、個々の効果自体は 1 0 0 % にははるかに届かなくても、全体では最終的に 1 0 0 % の効果が達成される。

【 0 1 5 0 】

さらに、化学式 (I) 及び (II) の化合物は、その組成物は、もし上述の効果を活用するためには、通常、直接制御の場合より早い時期に適用されるという事実によって特徴づけられる。効果は、しばしば、効果の効き目が 2 ヶ月以上も続くように、長い期間にわたって継続している。

【 0 1 5 1 】

こうした効果は、昆虫、ダニ類、及び、他の上述の病原体において観察される。

50

【 0 1 5 2 】

本発明による化合物の効果は、病害虫に対する直接的な効果に加えて、化学式（Ⅰ）及び（Ⅱ）の化合物の、どのような他の適用も含有する。そうした間接的な適用は、例えば、土壌、植物体又は病害虫の中で、崩壊して化学式（Ⅰ）及び（Ⅱ）の化合物を生成し、及び／又は、分解して化学式（Ⅰ）及び（Ⅱ）の化合物を生成する、化合物の使用であることができる。

【 0 1 5 3 】

本出願が優先権を主張しているドイツ特許出願10146873.3の内容、及び、添付された要約は参照によって本願に組み入れられる。

【 0 1 5 4 】

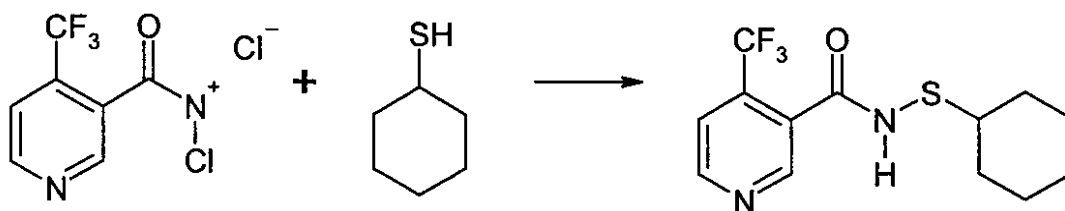
下記の実施例により本発明を説明する。

【 0 1 5 5 】

1. 化学的実施例

実施例 A : N - シクロヘキシルチオ(4 - トリフルオロメチル)ニコチンアミドの製造

【 化 1 5 】



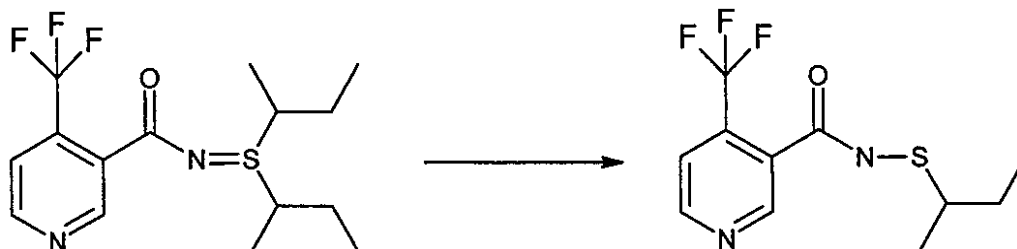
シクロヘキシルメルカプタン（1 g = 0.009 モル）及びトリエチルアミン（1.2 ml = 0.009 モル）を最初にアセトニトリル 20 ml 中に溶解しておき、ついで、トリエチルアミン（1.2 ml = 0.009 モル）を含むアセトニトリル 10 ml の N - クロロ - 4 - トリフルオロメチルニコチンアミド塩酸塩（2.24 g = 0.009 モル）の上清溶液を滴下により加えた。この混合物は室温で3時間撹拌した。反応後処理のためにアセトニトリルは留去し、残留物はアセトンを用いてすりつぶし、沈殿物は吸引濾過で除いた。沈殿物をアセトンで洗浄し、有機相を次いで合体し、溶媒を除き、残留した油状物をシリカゲルクロマトグラフィでエチルアセレートにより精製した。この結果、N - シクロヘキシルチオ(4 - トリフルオロメチル)ニコチンアミド 1.64 g（63%）が透明な油状物として得られた。

【 0 1 5 6 】

実施例 B :

N - (2 - ブチルチオ) - (4 - トリフルオロメチル)ニコチンアミドの製造

【 化 1 6 】



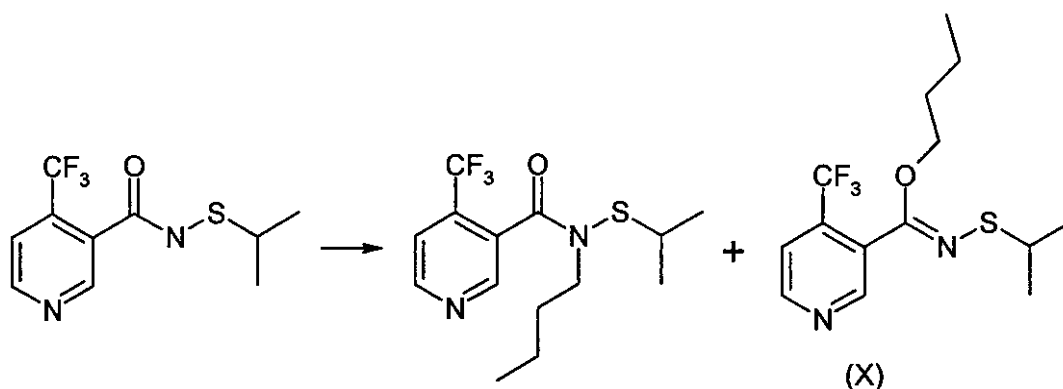
S , S - 2 - ブチル - N - (4 - トリフルオロメチル)ニコチノイルスルフィミド（0.5 g = 0.0015 モル）を 100 で 5 時間加熱した。反応混合物はエチルアセレートで抽出し、シリカゲルのパットで濾過した。溶媒を減圧下に除き、N - (2 - ブチルチオ) - (4 - トリフルオロメチル)ニコチンアミド 0.26 g（62.5%）を無色の油状物として得た。（NMR (DMSO): 9.75、s、1H; 8.95、d、6Hz、1H; 8.84、s、1H; 7.86、d、6 Hz、1H; 3.00、m、1H; 1.60、m、1H; 1.44、m、1H; 1.20、d、7 Hz、3H; 0.96、t、7Hz、1H）。

【 0 1 5 7 】

実施例 C :

N - (イソプロピル) - (4 - トリフルオロメチル) ニコチンアミド及び化合物 (X) の製造

【 化 1 7 】



トリフェニルホスフィン 3.95 g (0.015 モル) を 100 ml の THF に溶解した。5 以下で、ジエチルアゾジカルボキシレート 2.35 ml (0.015 モル) を滴下で加え、溶液を室温で 20 分間撹拌した。そのあと、1-ブタノール 1.35 ml を滴下で加え、混合液を室温で撹拌した。5 分後、THF 25 ml 中に N - イソプロピルチオ (4 - トリフルオロメチル) ニコチンアミド 2.65 g 溶解した溶液を加え、混合液を室温で 20 時間撹拌した。ついで、物質の混合物を濃縮し、n - ヘプタン : エチルアセテート (1 : 1) を用いてカラム上で精製した。N - ブチル - N - イソプロピルチオ (4 - トリフルオロメチル) ニコチンアミド 0.17 g (5 %)、及び、化合物 (X) 1.2 g (37 %) が油状物として得られた。

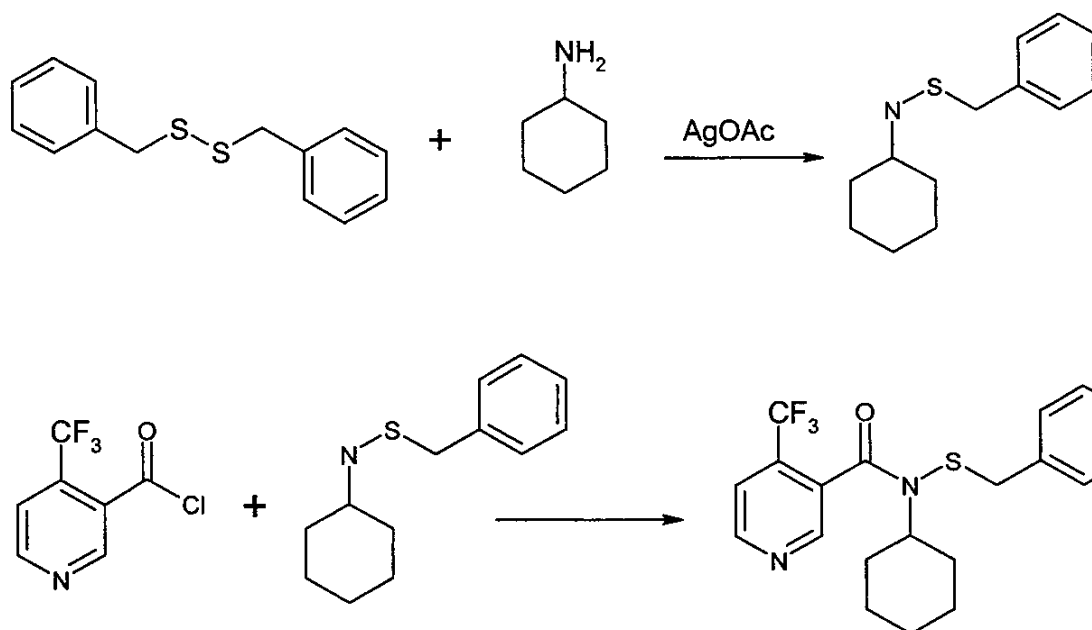
20

【 0 1 5 8 】

実施例 D :

N - ベンジルチオ - N - シクロヘキシル - (4 - トリフルオロメチル) ニコチンアミドの製造

【 化 1 8 】



ジベンジルジスルフィド 0.81 g 及び酢酸銀 1.1 g (0.0066 モル) を最初にエチルアセテート 40 ml 中に装入し、混合物を 0 ~ 5 に冷却し、シクロヘキシルアミン 1.9 ml (0.016 モル) を滴下で加えた。反応はわずかに発熱的であった。水槽を取

50

り除き、フラスコをアルミニウムホイルで包み、室温で終夜撹拌した。ついで、混合物を濾過し、溶媒を取除き、反応混合物をジエチルエーテルと水で抽出し、不溶性物質は濾去した。有機相を水で洗浄し、乾燥し、溶媒を除去した。生成物のN - (シクロヘキシル) - N - (ベンジルチオ)アミン 0.15 g (18.5%) を蠟状物として得た。

【0159】

N - シクロヘキシル - N - (ベンジルチオ)アミン 0.14 g (0.0006 mol) 及びトリエチルアミン 0.16 ml (0.0011 mol) を THF 2.5 ml に溶解し、(4 - トリフルオロメチル) - ニコチノイルクロライドを滴下で加えた。反応混合物を室温で4時間撹拌した。後処理には、エチルアセテート及び水を加え、有機相を濃縮し、ついで残留物をエチルアセテート：n - ヘプタン (2 : 3) を用いてシリカゲル上でクロマトグラフィを行った。この結果、N - ベンジルチオ - N - シクロヘキシル - (4 - トリフルオロメチル)ニコチンアミド 0.12 g (51%) を得た。

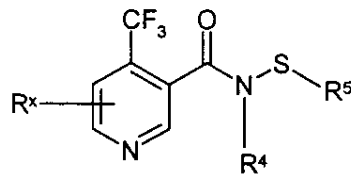
【0160】

下記の表にまとめられた化合物は類似の方法により製造した。

【0161】

【表 1】

表 1



実施例 番 号	R ^x	R ⁴	R ⁵	融点 (°C)
1		H	シクロペンチル	油状
2		H	フェニル	油状
3		エチル	フェニル	油状
4		2-プロピル	フェニル	油状
5		H	4-メチルフェニル	
6		2-プロピル	4-メチルフェニル	油状
7		H	2-ブロモフェニル	
8		H	ペンタフルオロフェニル	
9		H	2-クロロフェニル	
10		H	2, 5-ジクロロフェニル	
11		H	2, 6-ジクロロフェニル	
12		エチル	2, 6-ジクロロフェニル	
13		メチル	2, 6-ジクロロフェニル	
14		H	2-メトキシフェニル	
15		H	2-イソプロピルフェニル	
16		H	2-メチルフェニル	
17		H	3-クロロフェニル	
18		H	4-クロロフェニル	120
19		H	3, 4-ジクロロフェニル	
20		H	3-メトキシフェニル	
21		H	3-メチルフェニル	
22		H	4-ブロモフェニル	
23		H	4-フルオロフェニル	106
24		H	4-クロロフェニル	
25		H	4-アセトアミドフェニル	
26		H	4-メトキシフェニル	
27		H	tert-ブチル	
28		H	tert-アミル	

【 0 1 6 2 】

【表 2】

実施例 番 号	R ^x	R ⁴	R ⁵	融点 (°C)
29		H	2-プロピル	86
30		H	メチル	
31		H	ベンジル	
32		H	2-クロロベンジル	
33		H	4-クロロベンジル	
34		H	4-メトキシベンジル	
35		H	メチル-2-アセチル	
36		H	エチル-2-アセチル	
37		H	2-メチル-1-プロピル	
38		H	2-メチル-1-ブチル	油状
39		シクロヘキシル	2-メチル-1-ブチル	
40		H	1-ドデシル	
41		H	1-ノニル	
42		H	エチル	
43		H	2-フェニルエチル	
44		H	アリル	油状
45		H	3-メチルブチル	油状
46		H	プロピル	
47		H	1-ブチル	
48		H	1-ペンチル	油状
49		H	1-ヘキシル	油状
50		H	1-ヘプチル	油状
51		H	1-オクチル	
52		H	1-ノニル	
53		H	2-イミダゾイル	
54		H	1-メチル-2-イミダゾ イル	
55		H	2-ベンズイミダゾイル	
56		H	2-ベンズオキサゾイル	
57		H	6-エトキシ-2-ベンズ オキサゾイル	

【0163】

【表 3】

実施例 番 号	R ^x	R ⁴	R ⁵	融点 (°C)
58		H	5-クロロ-2-ベンズオキサゾイル	
59		H	3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジル	
60		H	2-ピリミジル	10
61		H	4, 6-ジメチル-2-ピリミジル	
62		H	2-ピリジル	
63		H	4-ピリジル	
64		H	7-トリフルオロメチル-4-キノリニル	
65		H	2, 6-ジメチルフェニル	20
66		H	2-エチルフェニル	
67		H	2-メチル-3-フリル	
68		H	4-フェニル-2-チアゾイル	
69		H	4-メチルフェニル	
70		H	N-(4-メチルフェニル)アセトアミド	
71		H	4-アザ-2-ベンズイミダゾイル	30
72		H	2-(5-メチル-1, 3, 4-チアジアゾイル)	
73		H	2, 4-ジクロロベンジル	
74		H	3, 4-ジクロロベンジル	
75		H	4-メチルベンジル	
76		H	3-フルオロフェニル	
77		H	1, 3, 4-チアジアゾイル	40
78		H	4-フルオロベンジル	
79		H	3-(トリフルオロメチル)フェニル	

【 0 1 6 4 】

【表 4】

実施例 番 号	R ^x	R ⁴	R ⁵	融点 (°C)
80		H	2-フルオロフェニル	
81		H	2, 4-ジクロロフェニル	
82		H	3, 5-ジクロロフェニル	
83		H	4- <i>i</i> -プロピルフェニル	
84		H	4-トリフルオロメチルベンジル	119
85		H	3-トリフルオロメチルベンジル	油状
86		H	2-ビジルメチル	
87		H	4-トリフルオロメトキシベンジル	
88		H	2-クロロ-6-フルオロベンジル	
89		H	3-(4-クロロフェニル)-1, 2, 4-トリアゾイル	
90		H	3, 4-ジメトキシフェニル	
91		H	3-ブタノイル	
92		H	5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾイル	
93		H	2-チエニルメチル	油状
94		H	4-トリフルオロメチルピリ-2-イル	
95		H	3-クロロ-5-トリフルオロメチル-ピジリ-2-イル	
96		H	ジエチルアミノエチル	
97		H	3-トリフルオロメチルピリジ-2-イル	
98		H	シクロプロピル	油状
99		H	モルフォリン-4-イルメチル	

【0165】

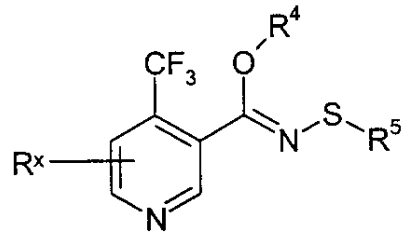
【表 5】

実施例 番 号	R ^x	R ⁴	R ⁵	融点 (°C)
100		H	4-ピリミジル	
101		H	5-メチル-4H-1, 2,4-トリアゾイル	
102		H	シクロブチル	
103		4-フルオロー フェニル	シクロブチル	
104		ベンジル	シクロブチル	
105		メチル	シクロブチル	
106		エチル	シクロブチル	
107		2-プロピル	シクロブチル	
108		シクロヘキシル	シクロブチル	
109		ブチル	シクロブチル	
110	2,6-ジクロロ	H	2-ニトロフェニル	240
111		H	ヘキサ-1-エン-5- イル	
112		H	4-クロロフェニル	
113		H	2,5-ジメチルフェニル	
114		H	2-(メトキシカルボニ ル)エチル	
115		H	2-(トリメチルシリル) エチル	油状
116		H	2-フリルメチル	油状

【 0 1 6 6 】

【表 6】

表 2



実施例 番 号	R ^x	R ⁴	R ⁵	融点 (°C)
117		ブター 1-イル	イソプロピル	
118		プロパー 1-イル	イソプロピル	
119		1-メチルプロパー 1-イル	イソプロピル	
120		2-ビニルオキシエター 1-イル	イソプロピル	
121		ペント-4-エン-1-イル	イソプロピル	
122		4-メチルオキシブター 1-イル	イソプロピル	
123		4-メチルチオブター 1-イル	イソプロピル	
124		3-ニトロブター 1-イル	イソプロピル	

【 0 1 6 7 】

2. 処方実施例

a) 粉剤は、質量比、で活性物質 10 部及びタルク（不活性物質）90 部を混合し、混合物をハンマーミル中で粉砕して、製造した。

b) 水に容易に拡散できる水和剤は、質量比で、活性物質 25 部、カオリン含有石英 65 部、リグノスルホネート 10 部、及び、オレオイルメチルタウリネート（湿潤剤及び拡散剤として）1 部を混合し、ピンドディスクミル（pinned-disk mill）で混合物をすり潰して、製造した。

c) 水に容易に分散できる分散剤コンセントレートは、質量比で、活性物質 40 部、スルホ琥珀酸モノエステル 7 部、リグノスルホネート 2 部、及び、水 51 部を混合し、ボールミル（ball mill）で混合物を 5 ミクロン以下の細かさまですり潰して、製造した。

d) 乳剤は、質量比で、活性物質 15 部、シクロヘキサン（溶剤として）75 部、及び、オキシエチル化ノニルフェノール（10 EO、乳化剤として）10 部から製造することができる。

e) 顆粒剤は、質量比で、活性物質 2 ~ 15 部、及び、不活性顆粒担体（例えば、アタパルジャイト、軽石顆粒物、及び/又は、石英砂）から製造することができる。実施例 2 - b) の水和剤（アタパルジャイト顆粒の表面に散布し、乾燥し、丁寧に混和したもの）を固形分含量 30 % で懸濁液として用いることも好都合である。この水和剤の量は最終製剤の約 5 質量 % で、不活性担体物質は約 95 質量 % である。

【 0 1 6 8 】

3. 生物学的実施例

下記の実施例 1 及び 2 では、化合物の 500 ppm（活性化合物の含量を基に）以下の濃度で、有害生物に対して 50 % 以上の効果を示したとき、有効と判定した。

【実施例 1】

【 0 1 6 9 】

種子根をもつ発芽しているソラマメ（*Vicia faba*）を、水道水を満たした褐色のガラス瓶に移し、つづいて約 100 匹のワタアブラムシ（*Aphis fabae*）を棲ませた。植物体及びアブラムシは、試験製剤の水溶液に 5 秒間浸した。排水した後、植物体及びアブラム

シを環境制御チェンバーに保存した（１日１６時間の照明時間、２５、４０～６０％相対湿度）。３日及び６日間保存した後、アブラムシに対する試験製剤の効果を測定した。以下の実施例の化合物が有効であった：Ａ、Ｂ、Ｃ、１、２、３、４、６、１８、２３、２９、３８、４４、４５、４８、４９、５０、８４、８５、９８、１１５、１１６、１２４。

【実施例２】

【０１７０】

種子根をもつ発芽しているソラマメ（*Vicia faba*）を、水道水を満たした褐色のガラス瓶に移した。試験製剤の水溶液４ｍｌを褐色ガラス瓶にピペットで加えた。ついで、ソラマメには約１００匹のワタアブラムシ（*Aphis fabae*）を密に棲ませた。植物体及びアブラムシを、次に、環境制御チャンバーに保存した（１日１６時間の照明時間、２５、４０～６０％相対湿度）。３日および６日間保存した後、アブラムシに対する試験製剤の根を経由した植物体全体への効果を、アブラムシの死亡率として測定した。以下の実施例の化合物が有効であった：Ａ、Ｂ、Ｃ、１、２、３、４、６、１８、２３、２９、３８、４４、４５、４８、４９、５０、８４、８５、９８、１１５、１１６、１２４。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

A 6 1 P	3/00	(2006.01)	A 6 1 P	3/00
A 6 1 P	5/00	(2006.01)	A 6 1 P	5/00
A 6 1 P	7/00	(2006.01)	A 6 1 P	7/00
A 6 1 P	9/00	(2006.01)	A 6 1 P	9/00

(72)発明者 オズヴァルト・オルト

ドイツ連邦共和国 6 1 4 7 9 グラスヒュッテン・エッペンハイナーシュトラッセ 1 4

(72)発明者 ウーヴェ・デラー

ドイツ連邦共和国 6 3 1 1 0 ロートガウ・レムブラントリング 2 4 a

(72)発明者 ゲーアハルト・クラウトシュトルンク

ドイツ連邦共和国 6 1 1 1 8 パートフィルベル・フランツ・レハール・ヴェーク 4 8

(72)発明者 ヴォルフガング・シャーパー

ドイツ連邦共和国 8 6 4 2 0 ディードルフ・カペレンヴェーク 5 c

(72)発明者 ペーター・リュメン

ドイツ連邦共和国 6 5 5 1 0 イートシュタイン・ラーナエアシュトラッセ 7 6

(72)発明者 ダニエーラ・ヤンス

ドイツ連邦共和国 6 1 3 4 8 パートホムブルク・ファウ・デー・ハー・シェーネアウスジヒト 1 1

(72)発明者 ヴァルトラウト・ヘムベル

ドイツ連邦共和国 6 5 8 3 5 リーダーバッハ・ツム・モルゲングラベン 1 8

(72)発明者 ユータ・マリア・ヴァイベル

ドイツ連邦共和国 6 0 5 2 9 フランクフルト・マンダーシャイダーシュトラッセ 5 1

(72)発明者 バルバーラ・レルケンス

ドイツ連邦共和国 6 5 8 3 0 クリフテル・ブリュダー - グリム - ヴェーク 2

審査官 井上 明子

(56)参考文献 米国特許第 0 6 1 1 7 8 2 1 (U S , A)

特開昭 6 2 - 1 8 1 2 6 1 (J P , A)

特開平 0 6 - 3 2 1 9 0 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07D 213/82

A01N 43/40

A01N 55/00

C07D 409/12

C07F 7/08

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)