

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年6月19日 (19.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 03/050080 A1**

- (51) 国際特許分類: **C07C 255/31, A01N 53/06**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12093
- (22) 国際出願日: 2002年11月20日 (20.11.2002)
- (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2001-376907 2001年12月11日 (11.12.2001) JP  
特願2002-232745 2002年8月9日 (09.08.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目 5 番 33 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 森 達哉 (MORI,Tatsuya) [JP/JP]; 〒561-0802 大阪府 豊中市 曾根東町 2-10-5-504 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 久保山 隆, 外 (KUBOYAMA, Takashi et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目 5 番 33 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

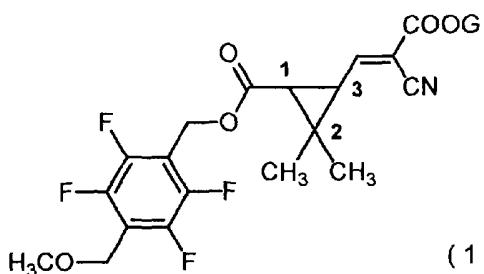
添付公開書類:  
— 國際調査報告書

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ドスノート」を参照。

(54) Title: CYCLOPROPANECARBOXYLIC ACID ESTERS AND PEST CONTROLLERS CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: シクロプロパンカルボン酸エステル及びこれを含有する有害生物防除剤

WO 03/050080 A1



(1)

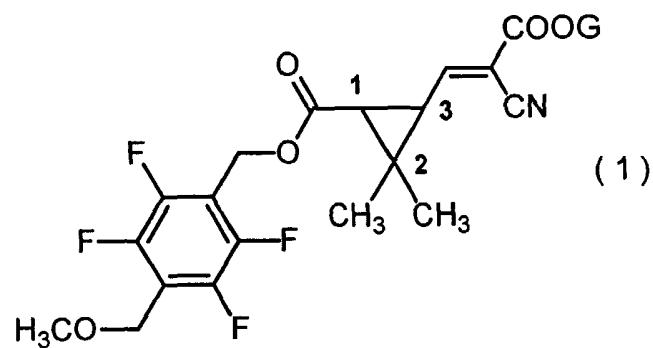
(57) Abstract: 4-Methoxymethyl-2,3,5,6-tetrafluorobenzyl 2,2-dimethyl-3-(2-cyano-3-hydrocarboxy-3-oxo-1-propenyl)cyclopropanecarboxylate as represented by the general formula (1) exhibit excellent control effects against pests: (1) wherein G is C1-4 alkyl or C3-4 alkenyl.

[続葉有]



(57) 要約:

式 (1)



(式中、GはC 1—C 4アルキル基またはC 3—C 4アルケニル基を表す。)

で示される4—メトキシメチル—2, 3, 5, 6—テトラフルオロベンジル 2, 2—ジメチル—3—(2—シアノ—3—ハイドロカルビルオキシ—3—オキソ—1—ブロペニル) シクロプロパンカルボキシレートは、有害生物に対して優れた防除効果を有す。

## 明細書

## シクロプロパンカルボン酸エステル及びこれを含有する有害生物防除剤

技術分野

5 本発明は、新規なシクロプロパンカルボン酸エステル及びその用途に関する。

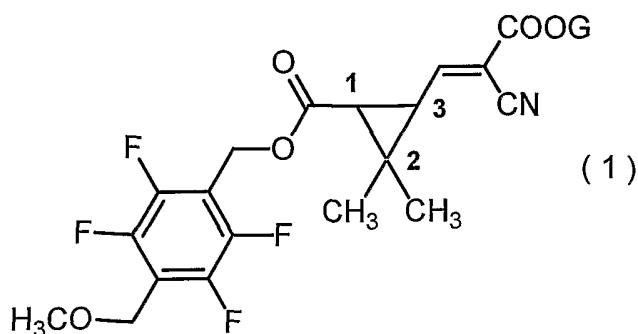
背景技術

天然ピレスロイドの酸部分については、シクロプロパン環の3位の置換基が2-メチル-1-プロペニル基であるものと、2-メチル-3-メトキシ-3-オキソ-1-プロペニル基であるものの2種類が知られている。2-メチル-3-メトキシ-3-オキソ-1-プロペニル基の2位のメチル基をハロゲン原子で置き換えたシクロプロパンカルボン酸エステルの合成ピレスロイドが、米国特許第4939172、英國特許公報2268740等に記載されている。しかしながら、この化合物の有害生物防除効力は十分でない場合があり、十分な効力を有する有害生物防除効力を有する化合物の開発が望まれている。

発明の開示

本発明者は優れた有害生物防除効力を有する化合物を見出すべく鋭意検討を重ねた結果、後記式(1)で示されるようなシクロプロパン環の3位に2-シアノ-3-ハイドロカルビルオキシー-3-オキソ-1-プロペニル基が置換したシクロプロパンカルボン酸エステルが優れた有害生物防除効力を有することを見出し、本発明に至った。

本発明は式(1)



(式中、GはC1-C4アルキル基またはC3-C4アルケニル基を表す。)で示される4-メトキシメチル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル-2, 2-ジメチル-3-(2-シアノ-3-ハイドロカルビルオキシ-3-オキソ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボキシレート(以下、本発明化合物と記す。)を提供する。更に、本発明化合物を有効成分として含有する有害生物防除剤及び本発明化合物の有効量を有害生物又は有害生物の生息場所に施用する有害生物の防除方法を提供する。

本発明において、Gで示されるC1-C4アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、1-メチルエチル基および1, 1-ジメチルエチル基があげられ、C3-C4アルケニル基としては、例えばアリル基があげられる。

本発明化合物としては、例えば

式(1)において、シクロプロパン環の1位の絶対立体配置がRである化合物；

式(1)において、シクロプロパン環の1位の置換基と3位の置換基との相対立体配置がトランスである化合物；

式(1)において、シクロプロパン環の1位の絶対立体配置がRであり、シクロプロパン環の1位の置換基と3位の置換基との相対立体配置がトランスである化合物；

式(1)において、90%以上の割合で、シクロプロパン環の1位の絶対立体配置がRである化合物；

式(1)において、90%以上の割合で、シクロプロパン環の1位の置換基と3位の置換基との相対立体配置がトランスである化合物；

式(1)において、90%以上の割合で、シクロプロパン環の1位の絶対立体配置がRであり、シクロプロパン環の1位の置換基と3位の置換基との相対立体配置がトランスである化合物；

式(1)において、80%以上の割合で、シクロプロパン環の1位の絶対立体配置がRである化合物；

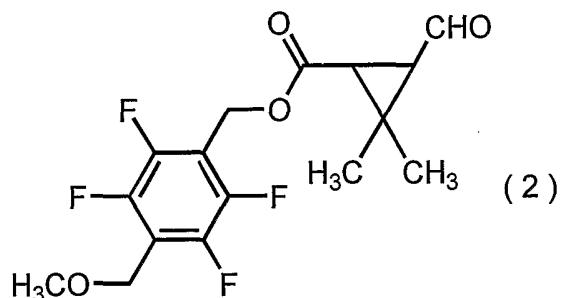
式(1)において、80%以上の割合で、シクロプロパン環の1位の置換基と3位の置換基との相対立体配置がトランスである化合物；

および

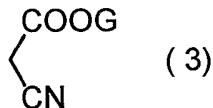
式(1)において、80%以上の割合で、シクロプロパン環の1位の絶対立体配置がRであり、シクロプロパン環の1位の置換基と3位の置換基との相対立体配置がト

ンスである化合物があげられる。

本発明化合物は、例えば式（2）



5 で示される4-メトキシメチル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル 2, 2  
ージメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボキシレートと式（3）



(式中、Gは前記と同じ意味を表す。)

で示されるシアノ酢酸エステルとを反応させることにより製造することができる。

10 該反応は、通常溶媒中、カルボン酸塩の存在下で行われる。

該反応に用いられる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類があげられる。

15 該反応に用いられるカルボン酸塩としては、例えば酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、安息香酸ナトリウム等のカルボン酸のアルカリ金属塩類および酢酸アンモニウム等のカルボン酸のアンモニウム塩があげられる。

式（2）で示される化合物1モルに対して、式（3）で示されるシアノ酢酸エステルは通常1～3モルの割合、塩基は0.1～2モルの割合で用いられる。

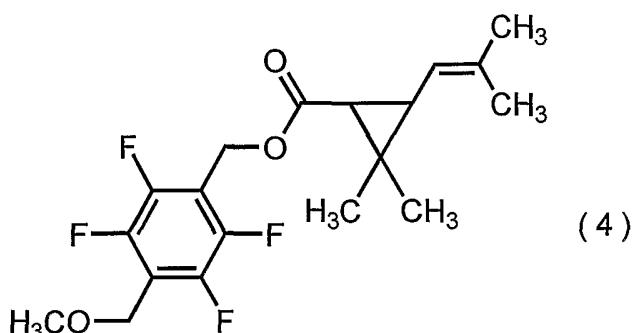
反応温度は通常室温～150℃の範囲、反応時間は通常10分間～24時間の範囲である。

20 該反応は反応によって生じる水を除去しながら行うこともでき、例えば、共沸脱水条件下で行われる。

反応終了後、反応混合物を水に注加した後に有機溶媒にて抽出し、該有機層を濃縮する等の後処理操作にかけ、必要であれば、更にクロマトグラフィー等の精製操作にかけて、本発明化合物を取得することができる。本発明化合物のシクロプロパン環上の置換基に由来する異性体は、相当する式（2）で示される化合物を用い、必要であ

れば更にクロマトグラフィー等の精製操作を行い、製造し得る。

式(2)で示される化合物は、例えば式(4)



- 5 で示される4-メトキシメチル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル 2, 2  
-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボキシレート  
をオゾン分解するか、または四酸化オスミウム-メタ過ヨウ素酸ナトリウムと反応さ  
せることにより製造することができる。

- 10 式(4)で示される化合物は、例えばヨーロッパ特許公開E P 1 0 0 4 5 6 9 A 1  
号公報に記載された化合物であり、該公報に記載された方法により製造する能够  
性がある。

本発明化合物が効力を有する有害生物としては、例えば昆虫、ダニ等の節足動物が  
あげられ、具体的には例えば以下の害虫等があげられる。

#### 15 鱗翅目害虫

ニカメリガ、コブノメリガ、ノシメコクガ等のメリガ類、ハスモンヨトウ、アワヨ  
トウ、ヨトウガ等のヨトウ類、モンシロチョウ等のシロチョウ類、コカクモンハマキ  
等のハマキガ類、シンクイガ類、ハモグリガ類、ドクガ類、ウワバ類、カブラヤガ、  
タマナヤガ等のアグロティス属害虫 (*Agrotis spp.*)、ヘリコベルバ属  
20 害虫 (*Helicoverpa spp.*)、ヘリオティス属害虫 (*Heliothis spp.*)、コナガ、イチモンジセセリ、イガ、コイガ等

#### 双翅目害虫

アカイエカ、コガタアカイエカ等のイエカ類、ネッタイシマカ、ヒトスジシマカ等  
のヤブカ類、シナハマダラカ等のハマダラカ類、ユスリカ類、イエバエ、オオイエバ  
エ、ヒメイエバエ等のイエバエ類、クロバエ類、ニクバエ類、タネバエ、タマネギバ  
エ等のハナバエ類、ミバエ類、ショウジョウバエ類、チョウバエ類、ノミバエ類、ア

ブ類、ブユ類、サシバエ類、ヌカカ類等

網翅目害虫

チャバネゴキブリ、クロゴキブリ、ワモンゴキブリ、トビイロゴキブリ、コバネゴキブリ等

5 膜翅目害虫

アリ類、スズメバチ類、アリガタバチ類、カブラハバチ等のハバチ類等

隠翅目害虫

イヌノミ、ネコノミ、ヒトノミ等

シラミ目害虫

10 ヒトジラミ、ケジラミ、アタマジラミ、コロモジラミ等

等翅目害虫

ヤマトシロアリ、イエシロアリ等

半翅目害虫

ヒメトビウンカ、トビイロウンカ、セジロウンカ等のウンカ類、ツマグロヨコバイ、

15 タイワンツマグロヨコバイ等のヨコバイ類、アブラムシ類、カメムシ類、コナジラミ類、カイガラムシ類、グンバイムシ類、キジラミ類等

鞘翅目害虫

ヒメカツオブシムシ、ヒメマルカツオブシムシ、ウエスタンコーンルートワーム、サザンコーンルートワーム等のコーンルートワーム類、ドウガネブイブイ、ヒメコガネ等のコガネムシ類、コクゾウムシ、イネミズゾウムシ、ワタミゾウムシ、アズキゾウムシ等のゾウムシ類、チャイロコメノゴミムシダマシ、コクヌストモドキ等のゴミムシダマシ類、イネドロオイムシ、キスジノミハムシ、ウリハムシ等のハムシ類、シバンムシ類、ニジュウヤホシテントウ等のエピラクナ属 (Epiplachnasp.p.)、ヒラタキクイムシ類、ナガシンクイムシ類、カミキリムシ類、アオバアリガタハネカクシ等

総翅目害虫

ミナミキイロアザミウマ、ミカンキイロアザミウマ、ハナアザミウマ等

直翅目害虫

ケラ、バッタ等

30 ダニ類

コナヒヨウヒダニ、ヤケヒヨウヒダニ等のヒヨウヒダニ類、ケナガコナダニ、ムギ

コナダニ等のコナダニ類、チリニクダニ、イエニクダニ、サナアシニクダニ等のニクダニ類、クワガタツメダニ、フトツメダニ等のツメダニ類、ホコリダニ類、マルニクダニ類、イエササラダニ類、ナミハダニ、カンザワハダニ、ミカンハダニ、リンゴハダニ等のハダニ類、フタトゲチマダニ等のマダニ類。

5 本発明化合物は、特に双翅目害虫および網翅目害虫等の害虫に対する優れたノックダウン効力を有する。

本発明の有害生物防除剤は、本発明化合物そのものでもよい。通常は本発明化合物を担体上に担持させた製剤である。

10 その製剤としては、例えば油剤、乳剤、水和剤、フロアブル剤（水中懸濁剤、水中乳濁剤等）、粉剤、粒剤、エアゾール剤、加熱蒸散剤（殺虫線香、電気殺虫マット、吸液芯型加熱蒸散殺虫剤等）、加熱燻煙剤（自己燃焼型燻煙剤、化学反応型燻煙剤、多孔セラミック板燻煙剤等）、非加熱蒸散剤（樹脂蒸散剤、含浸紙蒸散剤等）、煙霧剤（フォッキング等）、ULV剤及び毒餌があげられる。

15 製剤化の方法としては、例えば以下の方法をあげることができる。

（1）液体担体および／またはガス状担体に本発明化合物、必要に応じて界面活性剤等の製剤用補助剤、を添加、混合し、均一混合物を得る方法。

（2）粉状の固体担体に、本発明化合物、必要があれば更に界面活性剤、その他の製剤用補助剤を添加、混合し、混合物を得る方法。

20 （3）成型加工された固体担体に本発明化合物を含浸させるか；あるいは、粉状の固体担体に本発明混合物、必要に応じて界面活性剤等の製剤用補助剤、を添加、混合した後に、成型加工する方法。

製剤形態にもよるが、これらの製剤は本発明化合物を通常、重量比で0.001～9.5%含有する。

25 製剤化の際に用いられる担体としては、例えば固体担体{粘土類（カオリンクレー、珪藻土、合成含水酸化珪素、ベントナイト、フバサミクレー、酸性白土等）、タルク類、セラミック、他の無機鉱物（セリサイト、石英、硫黄、活性炭、炭酸カルシウム、水和シリカ、モンモリロナイト等）、化学肥料（硫安、磷安、硝安、尿素、塩安等）等}、液体担体{水、アルコール類（メタノール、エタノール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルナフタレン、フェニルキシリルエタン等）、脂肪族炭化

水素類（ヘキサン、シクロヘキサン、灯油、軽油等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、ニトリル類（アセトニトリル、イソブチロニトリル等）、エーテル類（ジイソプロピルエーテル、ジオキサン等）、酸アミド類（N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等）、ハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン、  
5 トリクロロエタン、四塩化炭素等）、ジメチルスルホキシド、植物油（大豆油、綿実油等）等} およびガス状担体 {フロンガス、ブタンガス、LPG (液化石油ガス)、ジメチルエーテル、炭酸ガス等} があげられる。

界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸エステル類、アルキルスルホン酸塩、  
10 アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルアリールエーテル類、アルキルアリールエーテル類のポリオキシエチレン化物、ポリエチレングリコールエーテル類、多価アルコールエステル類および糖アルコール誘導体があげられる。

その他の製剤用補助剤としては、固着剤、分散剤及び安定剤等、具体的には例えば  
カゼイン、ゼラチン、多糖類（デンプン、アラビアガム、セルロース誘導体、アルギン酸等）、リグニン誘導体、ベントナイト、合成水溶性高分子（ポリビニルアルコール、  
15 ポリビニルピロリドン）、ポリアクリル酸等、BHT (2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール) およびBHA (2-t-ブチル-4-メトキシフェノールと3-t-ブチル-4-メトキシフェノールとの混合物) があげられる。

殺虫線香用の固体担体としては、例えば木粉、粕粉等の植物性粉末とタブ粉、スターチ、グルテイン等の結合剤との混合物があげられる。  
20 電気殺虫マット用の成型加工された固体担体としては、例えばコットンリンターを板状に固めたものおよびコットンリンターとパルプとの混合物のフィリブルを板状に固めたものがあげられる。

自己燃焼型燐煙剤用の固体担体としては、例えば、硝酸塩、亜硝酸塩、グアニジン塩、塩素酸カリウム、ニトロセルロース、エチルセルロース、木粉等の燃焼発熱剤、  
25 アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、重クロム酸塩、クロム酸塩等の熱分解刺激剤、硝酸カリウム等の酸素供給剤、メラミン、小麦デンプン等の支燃剤、珪藻土等の增量剤および合成糊料等の結合剤があげられる。

化学反応型燐煙剤用の固体担体としては、例えば、アルカリ金属の硫化物、多硫化物、水硫化物、含水塩、酸化カルシウム等の発熱剤、炭素質物質、炭化鉄、活性白土などの触媒剤、アゾジカルボンアミド、ベンゼンスルホニルヒドラジド、ジニトロペンタメチレンテトラミン、ポリスチレン、ポリウレタン等の有機発泡剤および天然繊  
30

維片、合成纖維片等の充填剤があげられる。

非加熱蒸散剤用の固体担体としては、例えば、熱可塑性樹脂および紙（濾紙、和紙等）があげられる。

毒餌用の固体担体としては、例えば、穀物粉、植物油、糖、結晶セルロース等の餌

- 5 成分、ジブチルヒドロキシトルエン、ノルジヒドログアセチック酸等の酸化防止剤、デヒドロ酢酸等の保存料、トウガラシ末等の子どもやペットによる誤食防止剤、及びチーズ香料、タマネギ香料、ピーナッツオイル等の害虫誘引性香料があげられる。

本発明の有害生物防除方法は、本発明化合物を有害生物又は有害生物の生息場所に

- 10 施用することにより行われる。

本発明化合物の施用方法としては、例えば、以下の方法が挙げられ、製剤の剤型、使用場所等に応じて適宜選択できる。

（1）製剤をそのまま、有害生物又は有害生物の生息場所に処理する方法。

- 15 （2）製剤を水等の溶媒で希釈した後に、有害生物又は有害生物の生息場所に処理する方法。

（3）製剤を常温又は加熱条件下で、有害生物の生息場所にて本発明化合物を揮散させる方法。

（2）の場合には、通常、希釈液の濃度は0.1～10000 ppmである。

- 本発明化合物の施用量はいずれも製剤の種類、施用時期、施用場所、施用方法、有害生物の種類、被害状況等に応じて適宜定めることができるが、面上に施用する場合は処理面積1 m<sup>2</sup>あたり通常1～10000 mgであり、空間に施用する場合は適用空間1 m<sup>3</sup>あたり通常0.1～5000 mgである。

本発明の有害生物防除剤は、他の殺虫剤、殺線虫剤、土壤害虫防除剤、殺菌剤、除

- 25 草剤、植物成長調節剤、忌避剤、共力剤、肥料、土壤改良材と混用または併用することもできる。

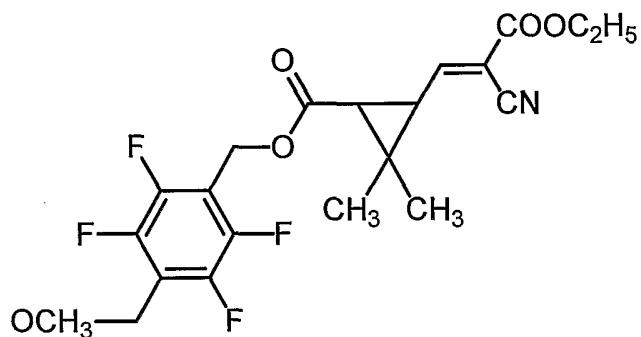
殺虫剤、殺ダニ剤の有効成分としては、例えば、フェニトロチオン、フェンチオン、ダイアジノン、クロルピリホス、アセフェート、メチダチオン、ジスルホトン、DDVP、スルプロホス、シアノホス、ジオキサベンゾホス、ジメトエート、フェントエート、マラチオン、トリクロルホン、アジンホスメチル、モノクロトホス、エチオン等の有機リン、BPMC、ベンフラカルブ、プロポキスル、カルボスルファン、カル

- バリル、メソミル、エチオフェンカルブ、アルジカルブ、オキサミル、フェノチオカルブ等のカーバメート、エトフェンプロックス、フェンバレレート、エスフェンバレート、フェンプロパトリン、シペルメトリン、ペルメトリン、シハロトリン、デルタメトリン、シクロプロトリン、フルバリネット、ビフェンスリン、2-メチル-2-エーテル、(4-ブロモジフルオロメトキシフェニル)プロピル(3-フェノキシベンジル)エーテル、トラロメトリン、シラフルオフェン、d-フェノトリン、シフェノトリン、d-レスメトリン、アクリナスリン、シフルトリn、テフルトリn、トランスフルスリン、テトラメトリン、アレスリン、プラレトリn、エンペントリン、イミプロトリn、d-フラメトリン、5-(2-プロピニル)フルフリル 2, 2, 3, 3-テトラメチルシクロプロパンカルボキシレート等のピレスロイド、ニトロイミダゾリジン誘導体、N-シアノ-N'-メチル-N'-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)アセトアミジン等のN-シアノアミジン誘導体、エンドスルファン、γ-BHC、1, 1-ビス(クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタノール等の塩素化炭化水素、クロルフルアズロン、テフルベンズロン、フルフェノクロン等のベンゾイルフェニルウレア、フェニルピラゾール、メトキサジアゾン、ブロモプロピレート、テトラジホン、キノメチオネート、ピリダベン、フェンピロキシメート、ジアフェンチウロン、デブフェンピラド、ポリナクチンコンプレックス〔テトラナクチン、ジナクチン、トリナクチン〕、ピリミジフェン、ミルベメクチン、アバメクチン、イバーメクチンおよびアザジラクチンがあげられる。
- 忌避剤の有効成分としては、例えば、3, 4-カランジオール、N, N-ジエチル-m-トルアミド、1-メチルプロピル-2-(2-ヒドロキシエチル)-1-ピペリジンカルボキシラート、p-メンタン-3, 8-ジオールおよびヒソップ油などの植物精油があげられる。
- 共力剤の有効成分としては、例えば、ビス-(2, 3, 3, 3-テトラクロロプロピル)エーテル(S-421)、N-(2-エチルヘキシル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド(MGK-264)および5-[[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]メチル]-6-プロピル-1, 3-ベンゾジオキソール(ピペロニルブトキシド)があげられる。
- 以下、製造例、製剤例及び試験例等により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

まず、本発明化合物の製造例を示す。

### 製造例 1

ベンゼン 1.0 m l に、後記参考製造例に準じて製造した 4-メトキシメチル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル-2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボキシレート 1.0 g 及びシアノ酢酸エチル 0.32 g を溶解し、酢酸アンモニウム 0.2 g を加え共沸脱水しながら、1 時間加熱還流した。その後反応混合物を室温まで冷却してから、水に注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下で濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して、4-メトキシメチル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル-2, 2-ジメチル-3-((E)-2-シアノ-3-エトキシ-3-オキソ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボキシレート(以下、本発明化合物 1 と記す) 0.96 g (78%) を得た。



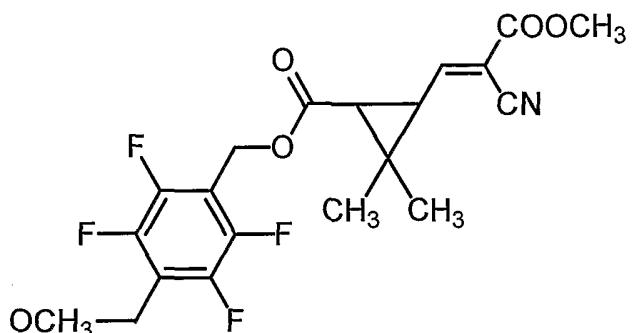
### 本発明化合物 1 の物性値

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 1.32 (s, 3H)、1.34 (t, 3H)、1.40 (s, 3H)、2.08 (d, 1H)、2.65 (dd, 1H)、3.42 (s, 3H)、4.29 (q, 2H)、4.59 (s, 2H)、5.27 (s, 2H)、7.27 (d, 1H)

### 製造例 2

ベンゼン 1.0 m l に、後記参考製造例に準じて製造した 4-メトキシメチル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル-2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボキシレート 1.0 g 及びシアノ酢酸メチル 0.28 g を溶解し、酢酸アンモニウム 0.2 g を加え共沸脱水しながら、1 時間加熱還流した。その後、反応混合物を室温まで冷却してから、水に注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下で濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して、4-メトキシメチル-2, 3,

5, 6-テトラフルオロベンジル 2, 2-ジメチル-3-((E)-2-シアノ-3-メトキシ-3-オキソ-1-プロペニル) シクロプロパンカルボキシレート（以下、本発明化合物2と記す）0.71g（59%）を得た。

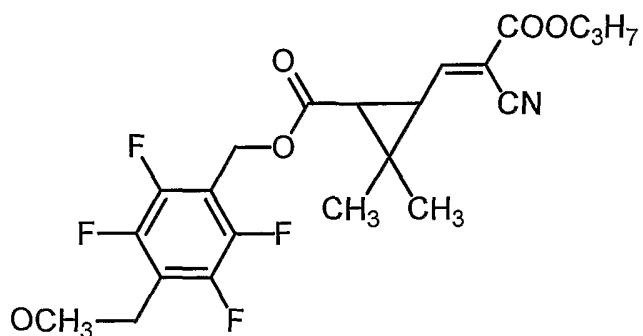


5 本発明化合物2の物性値

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 1.30 (s, 3H)、1.39 (s, 3H)、2.07 (d, 1H)、2.65 (dd, 1H)、3.40 (s, 3H)、3.86 (s, 3H)、4.58 (s, 2H)、5.27 (s, 2H)、7.27 (d, 1H)

10 製造例3

シアノ酢酸エチル0.32gの代わりにシアノ酢酸プロピル0.36gを用いた以外は、製造例1と同様にして、4-メトキシメチル-2,3,5,6-テトラフルオロベンジル 2,2-ジメチル-3-((E)-2-シアノ-3-プロポキシ-3-オキソ-1-プロペニル) シクロプロパンカルボキシレート（以下、本発明化合物3と記す）0.59gを得た。

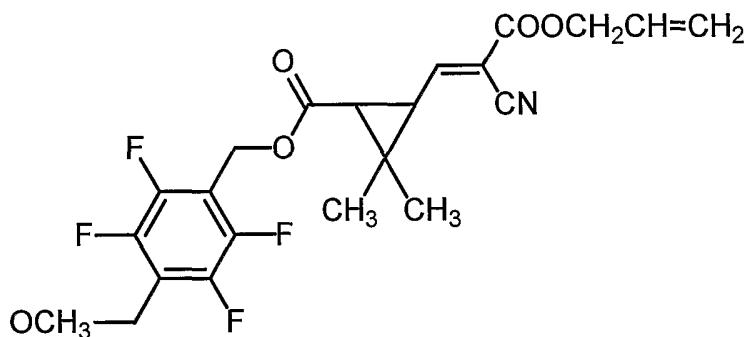


本発明化合物3の物性値

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 0.96 (t, 3H)、1.32 (s, 3H)、1.39 (s, 3H)、1.75 (m, 2H)、2.08 (d, 1H)、2.65 (dd, 1H)、3.39 (s, 3H)、4.20 (t, 2H)、4.59 (s, 2H)、5.27 (s, 2H)、7.26 (d, 1H)

## 製造例 4

シアノ酢酸エチル 0.32 g の代わりにシアノ酢酸アリル 0.36 g を用いた以外は製造例 1 と同様にして、4-メトキシメチル-2,3,5,6-テトラフルオロベンジル-2,2-ジメチル-3-((E)-2-シアノ-3-アリルオキシ-3-オキソ-1-プロペニル) シクロプロパンカルボキシレート（以下、本発明化合物 4 と記す）0.88 g を得た。

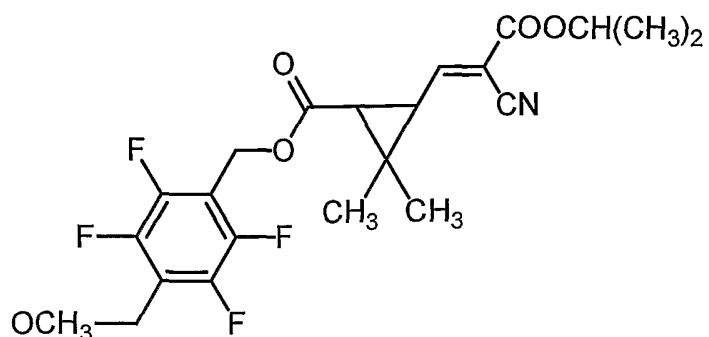


## 本発明化合物 4 の物性値

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 1.32 (s, 3H), 1.39 (s, 3H), 2.09 (d, 1H), 2.66 (dd, 1H), 3.40 (s, 3H), 4.59 (s, 2H), 4.73 (d, 2H), 5.28 (s, 2H), 5.32 (dd, 2H), 5.94 (m, 1H), 7.27 (d, 1H)

## 製造例 5

シアノ酢酸エチル 0.32 g の代わりにシアノ酢酸イソプロピル 0.36 g を用いた以外は製造例 1 と同様にして、4-メトキシメチル-2,3,5,6-テトラフルオロベンジル-2,2-ジメチル-3-((E)-2-シアノ-3-イソプロピルオキシ-3-オキソ-1-プロペニル) シクロプロパンカルボキシレート（以下、本発明化合物 5 と記す）1.08 g を得た。



## 本発明化合物 5 の物性値

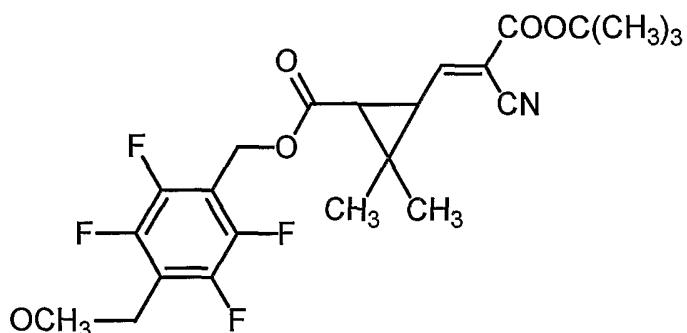
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 1.30 (d, 6H), 1.32 (s,

3 H)、1. 40 (s, 3 H)、2. 12 (d, 1 H)、2. 65 (dd, 1 H)、3. 42 (s, 3 H)、4. 59 (s, 2 H)、5. 13 (m, 1 H)、5. 27 (s, 2 H)、7. 24 (d, 1 H)

#### 製造例 6

5 シアノ酢酸エチル 0. 32 g の代わりにシアノ酢酸 t-ブチル 0. 40 g を用いた以外は製造例 1 と同様にして、4-メトキシメチル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル-2, 2-ジメチル-3-((E)-2-シアノ-3-t-ブチルオキシ-3-オキソ-1-プロペニル) シクロプロパンカルボキシレート（以下、本発明化合物 6 と記す）1. 15 g を得た。

10



#### 本発明化合物 6 の物性値

15  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 1. 30 (s, 3 H)、1. 41 (s, 3 H)、1. 52 (s, 9 H)、2. 06 (d, 1 H)、2. 64 (dd, 1 H)、3. 43 (s, 3 H)、4. 59 (s, 2 H)、5. 27 (s, 2 H)、7. 23 (d, 1 H)

次に、式 (2) で示される化合物の製造法を参考製造例として示す。

#### 参考製造例

テトラヒドロフラン 10 mL に 4-メトキシメチル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジルアルコール 1. 0 g 及びピリジン 0. 42 g を溶解し、氷冷下で 3-(2-メチル-1-プロペニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシリッククロライド {立体異性体比率 (1R)-トランス体:(1R)-シス体:(1S)-トランス体:(1S)-シス体 = 93. 9 : 2. 5 : 3. 5 : 0. 1} 0. 9 g を加え、さらに室温で 8 時間攪拌した。その後、反応液を氷水約 50 mL 中に注加し、酢酸エチル 80 mL で 2 回抽出した。有機層を合わせて飽和食塩水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式 (4) で示される 4-メトキシメチル-2, 3, 5, 6-テト

ラフルオロベンジル 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボキシレート 1. 4 g を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 1.13 (s, 3H)、1.26 (s, 3H)、1.38 (d, 1H)、1.69 (br s, 6H)、2.10 (dd, 1H)、5.40 (s, 3H)、4.59 (s, 2H)、4.87 (d, 1H)、5.24 (dd, 2H)

テトラヒドロフラン 25m1 と 1, 4-ジオキサン 150m1 との混合溶媒に 4-メトキシメチル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル 3-(2-メチル-1-プロペニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート 15. 4 g を溶解し、室温で四酸化オスミウム 1.0 g を加え、さらにメタ過ヨウ素酸ナトリウム 24.0 g を水 50m1 に溶解した溶液を加えた後、2 時間加熱還流した。その後反応液を水約 200m1 に注加し、酢酸エチル 200m1 で 2 回抽出した。有機層を合わせて 1% チオ硫酸ナトリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下に濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して、式(2) で示される 4-メトキシメチル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル 2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボキシレート 10. 4 g を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 1.30 (s, 3H)、1.36 (s, 3H)、2.47 (m, 2H)、3.41 (s, 3H)、4.59 (s, 2H)、5.26 (s, 2H)、9.59 (s, 1H)

次に製剤例を示す。なお、部は重量部を示す。

#### 製剤例 1

本発明化合物 1 ~ 6 各々 20 部をキシレン 65 部に溶解し、ソルポール 3005 X (東邦化学登録商標) 15 部を加え、よく攪拌混合して、乳剤を得る。

#### 製剤例 2

本発明化合物 1 ~ 6 各々 40 部にソルポール 3005 X 5 部を加え、良く混合してカーブレックス #80 (合成含水酸化珪素、塩野義製薬登録商標) 32 部、300 メッシュ珪藻土 23 部を加え、ジュースミキサーで攪拌混合して、水和剤を得る。

#### 30 製剤例 3

本発明化合物 1 ~ 6 各々 10 部、フェニルキシリルエタン 10 部およびスマッシュ

ールL-75（トリレンジイソシアネート、住友バイエルウレタン社製）0.5部を混合した後、アラビアガムの10%水溶液20部中に加え、ホモミキサーで攪拌して、平均粒径20μmのエマルジョンを得る。次にこれにエチレングリコール2部を加え、さらに60°Cの温浴中で24時間攪拌してマイクロカプセルスラリーを得る。一方、  
5 ザンサンガム0.2部、ビーガムR（アルミニウムマグネシウムシリケート、三洋化成製）1.0部をイオン交換水56.3部に分散させて増粘剤溶液を得る。上記マイクロカプセルスラリー42.5部および上記増粘剤溶液57.5部を混合して、マイクロカプセル剤を得る。

#### 製剤例4

10 本発明化合物1～6 各々10部とフェニルキシリルエタン10とを混合した後、ポリエチレングリコールの10%水溶液20部中に加え、ホモミキサーで攪拌して、平均粒径3μmのエマルジョンを得る。一方、ザンサンガム0.2部ビーガムR（アルミニウムマグネシウムシリケート、三洋化成製）1.0部をイオン交換水58.8部に分散させて増粘剤溶液を得る。上記エマルジョン40部及び上記増粘剤溶液60  
15 部を混合してフロアブル剤を得る。

#### 製剤例5

本発明化合物1～6 各々5部、カープレックス#80（合成含水酸化珪素微粉末、  
20 塩野義製薬登録商標）3部及びPAP0.3部（モノイソプロピルホスフェートとジイソプロピルホスフェートの混合物）を、タルク（300メッシュ）91.7部に加え、ジュースミキサーで攪拌混合し、粉剤を得る。

#### 製剤例6

本発明化合物1～6 各々0.1部をジクロロメタン5部に溶解し、これを脱臭灯油94.9部に混合して油剤を得る。

#### 製剤例7

25 本発明化合物1～6 各々1部、ジクロロメタン5部及び脱臭灯油34部を混合溶解し、エアゾール容器に充填し、バルブ部分を取り付けた後、該バルブ部分を通じて噴射剤（液化石油ガス）60部を加圧充填して、油性エアゾールを得る。

#### 製剤例8

本発明化合物1～6 各々0.6部、キシレン5部、脱臭灯油3.4部及びアトモ  
30 ス300（乳化剤、アトラスケミカル社登録商標）1部を混合溶解したものと、水50部とをエアゾール容器に充填し、バルブ部分を通じて噴射剤（液化石油ガス）40

部を加圧充填して、水性エアゾールを得る。

#### 製剤例 9

本発明化合物 1～6 各々 0.3 g をアセトン 20 ml に溶解し、線香用基材（タブ粉：粕粉：木粉 = 4 : 3 : 3 の割合で混合したもの）99.7 g と均一に攪拌混合した後、水 100 ml を加え、十分練り合わせたものを成型乾燥し、殺虫線香を得る。

#### 製剤例 10

本発明化合物 1～6 各々 0.8 g、ピペロニルブトキサイド 0.4 g にアセトンを加えて溶解し、全部出 10 ml とする。この溶液 0.5 ml を 2.5 cm × 1.5 cm、厚さ 0.3 cm の電気殺虫マット用基材（コットンリンターとパルプの混合物のフィリブルを板状に固めたもの）に均一に含浸させて、電気殺虫マット剤を得る。

#### 製剤例 11

本発明化合物 1～6 各々 3 部を脱臭灯油 97 部に溶解して液剤を得、これを塩化ビニル製容器に入れ、吸液芯（無機粉体をバインダーで固め、焼結したもの）を上部をヒーターで加熱できるように挿入することにより、吸液芯型加熱蒸散殺虫装置に用いるパーツを得る。

#### 製剤例 12

本発明化合物 1～6 各々 100 mg を適量のアセトンに溶解し、4.0 cm × 4.0 cm、厚さ 1.2 cm の多孔セラミック板に含浸させて、加熱燻煙剤を得る。

#### 製剤例 13

本発明化合物 1～6 各々 100 μg を適量のアセトンに溶解し、2 cm × 2 cm、厚さ 0.3 mm の濾紙に均一に塗布した後、アセトンを風乾して、常温揮散剤を得る。

#### 製剤例 14

本発明化合物 1～6 各々のアセトン溶液を濾紙に本発明化合物濃度が 1 m<sup>2</sup> 当り 1 g となるように含浸させ、アセトンを風乾して、防ダニシートを得る。

25

次に本発明化合物が有害生物防除剤の有効成分として、有効であることを試験例により示す。

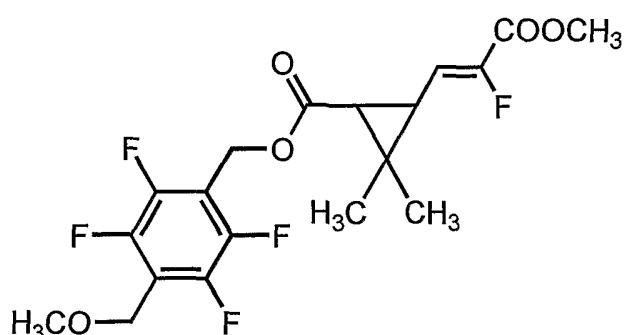
#### 試験例 1

本発明化合物 1～6 各々 0.025 部をジクロロメタン 10 部に溶解し、これを脱臭灯油 89.975 部に混合して、0.025% 油剤を調製した。

イエバエ成虫（雄雌各 5 頭）を一辺 70 cm の立方体チャンバー内に放ち、前記本発

明化合物 1～6 の 0.025% 油剤 0.7 ml を該チャンバー側面の小窓からスプレーガンを用いて  $8.8 \times 10^4$  Pa の圧力でチャンバー内に散布した。その後 10 分後まで経時的にノックダウンした虫数をカウントした。得られた結果から供試虫の半数がノックダウンするのに要する時間 ( $KT_{50}$ ) を求めた。

5 また、比較化合物として英國特許公報 2268740 に記載された (4-メトキシメチル-2,3,5,6-テトラフルオロ) フェニルメチル [1R[1 $\alpha$ , 3 $\beta$ (Z)]]-2,2-ジメチル-3-(2-フルオロ-3-メトキシ-3-オキソプロペニル) シクロプロパンカルボキシレート



10 (以下、比較化合物と記す。) を用いて同様に試験を行った。尚、各試験は 2 反復にて行い、 $KT_{50}$  はその平均より求めた。

結果を表 1 に示す。

表 1

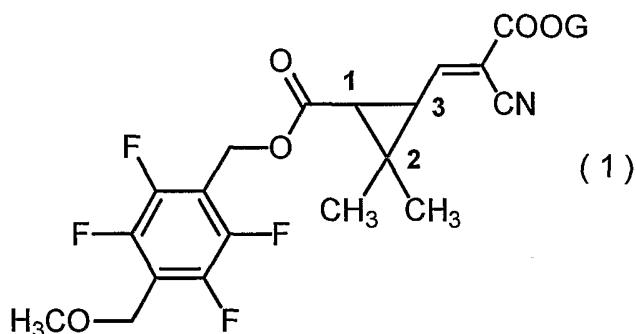
供試化合物	$KT_{50}$ (分)
本発明化合物 1	1.5
本発明化合物 2	1.9
本発明化合物 3	4.1
本発明化合物 4	4.3
本発明化合物 5	1.5
本発明化合物 6	3.4
比較化合物	>10

## 15 産業上の利用可能性

本発明化合物を用いることにより、有害生物を防除することができる。

## 請求の範囲

## 1. 式(1)



- 5 (式中、GはC 1—C 4アルキル基またはC 3—C 4アルケニル基を表す。) で示される4—メトキシメチル—2, 3, 5, 6—テトラフルオロベンジル 2, 2—ジメチル—3—(2—シアノ—3—ハイドロカルビルオキシー 3—オキソ—1—プロペニル) シクロプロパンカルボキシレート。
- 10 2. 式(1)において、80%以上の割合でシクロプロパン環の1位の置換基と3位の置換基との相対立体配置がトランスである請求項1に記載の4—メトキシメチル—2, 3, 5, 6—テトラフルオロベンジル 2, 2—ジメチル—3—(2—シアノ—3—ハイドロカルビルオキシー 3—オキソ—1—プロペニル) シクロプロパンカルボキシレート。
- 15 3. 式(1)において、シクロプロパン環の1位の置換基と3位の置換基との相対立体配置がトランスである請求項1に記載の4—メトキシメチル—2, 3, 5, 6—テトラフルオロベンジル 2, 2—ジメチル—3—(2—シアノ—3—ハイドロカルビルオキシー 3—オキソ—1—プロペニル) シクロプロパンカルボキシレート。
- 20 4. 有効量の式(1)で示される4—メトキシメチル—2, 3, 5, 6—テトラフルオロベンジル 2, 2—ジメチル—3—(2—シアノ—3—ハイドロカルビルオキシー 3—オキソ—1—プロペニル) シクロプロパンカルボキシレートを含有する有害生物防除剤。

5. 式(1)で示される4-メトキシメチル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル-2, 2-ジメチル-3-(2-シアノ-3-ハイドロカルビルオキシー-3-オキソ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボキシレートの有効量を有害生物又は有害生物の生息場所に施用する有害生物の防除方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12093

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C255/31, A01N53/06

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)  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C255/31, A01N53/06

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

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.
A	JP 56-63950 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 30 May, 1981 (30.05.81), (Family: none)	1-5

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 document 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 20 January, 2003 (20.01.03)	Date of mailing of the international search report 04 February, 2003 (04.02.03)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.C1.<sup>7</sup> C07C255/31, A01N53/06

## 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.C1.<sup>7</sup> C07C255/31, A01N53/06

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

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
A	JP 56-63950 A (三菱化成工業株式会社) 1981.05.30 (ファミリーなし)	1~5

 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 20.01.03	国際調査報告の発送日 04.02.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 本堂裕司 印 4H 9049 電話番号 03-3581-1101 内線 3443