

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-513739

(P2019-513739A)

(43) 公表日 令和1年5月30日 (2019.5.30)

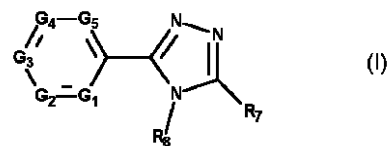
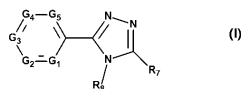
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 D 401/14 (2006.01)	C O 7 D 401/14 C S P	2 B 1 2 1
C O 7 D 417/14 (2006.01)	C O 7 D 417/14	4 C O 5 O
C O 7 D 471/04 (2006.01)	C O 7 D 471/04 I O I	4 C O 6 3
C O 7 D 491/048 (2006.01)	C O 7 D 491/048	4 C O 6 5
A O 1 N 43/653 (2006.01)	A O 1 N 43/653 G	4 H O 1 1
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 166 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-552680 (P2018-552680)	(71) 出願人	300091441
(86) (22) 出願日	平成29年3月31日 (2017.3.31)		シンジェンタ パーティシペーションズ
(85) 翻訳文提出日	平成30年10月5日 (2018.10.5)		アーゲー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/057650		スイス国 4 0 5 8 パーゼル、シュバルツ
(87) 国際公開番号	W02017/174449		バルトアレー 2 1 5
(87) 国際公開日	平成29年10月12日 (2017.10.12)	(74) 代理人	100094569
(31) 優先権主張番号	201611012363		弁理士 田中 伸一郎
(32) 優先日	平成28年4月7日 (2016.4.7)	(74) 代理人	100088694
(33) 優先権主張国	インド (IN)		弁理士 弟子丸 健
		(74) 代理人	100103610
			弁理士 ▲吉▼田 和彦
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 硫黄含有置換基を有する殺有害生物的に活性な複素環式誘導体

(57) 【要約】

式 (I)



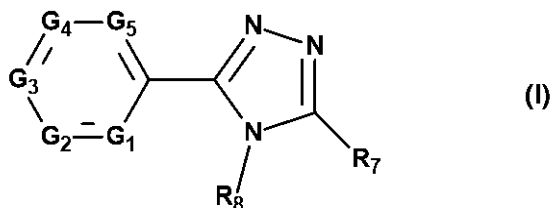
(式中、置換基は、請求項 1 に定義されるとおりである)
) の化合物、ならびにそれらの化合物の農芸化学的に許容できる塩、立体異性体、鏡像異性体、互変異性体および N - オキシドは、殺虫剤として使用され得て、かつそれ自体公知の方法で調製され得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I

【化 1】



10

(式中、

 G_1 は、窒素または CR_2 であり； G_2 は、窒素または CR_3 であり； G_3 は、窒素または CR_4 であり； G_4 は、窒素または CR_5 であり； G_5 は、窒素または CR_6 であり、ただし、G としての 2 個以下の窒素は、連続して続き得て；

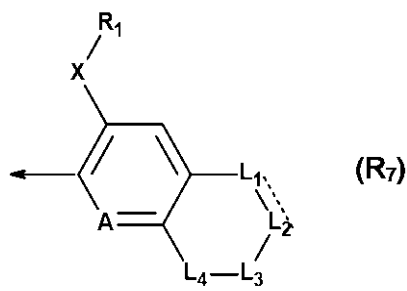
20

 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、相互に独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、または 1 個もしくは 2 個のシアノもしくはメトキシで置換された $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであるか；または R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、相互に独立して、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル - スルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ、 SF_5 、フェニルカルボニルチオ、シアノ、メルカプト、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボニルまたは $-C(O)C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであるか；または R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、相互に独立して、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルからなる群から選択される置換基で単置換または多置換され得る $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルであり；

30

 R_8 は、水素、または、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニルおよび $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニルからなる群から選択される置換基で単置換もしくは多置換され得る $C_1 \sim C_4$ アルキルであり； R_7 は、以下の基：

【化 2】



40

(式中、矢印は、前記基 R_8 を備えるトリアゾール環に対する結合点を表し；X は、S、S(O) または SO_2 であり； R_1 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであるか、またはハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルからなる群から選択される置換基で単置換もしくは多置換され得る $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル $C_1 \sim C_4$ アルキルであるか；または

50

R_1 は、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルからなる群から選択される置換基で単置換または多置換され得る $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルであり；

L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は、 L_1 および L_4 が結合している2個の炭素原子と一緒にあって、芳香族部分飽和炭素環系または複素環系を形成し；ここで、

L_1 は、窒素、 $S(O)_n$ 、酸素、 $N-R_{10a}$ または $C(R_{10a})_m$ であり；

L_2 は、窒素、 $S(O)_n$ 、酸素、 $N-R_{10b}$ または $C(R_{10b})_m$ であり；

L_3 は、窒素、 $S(O)_n$ 、酸素、 $N-R_{10c}$ または $C(R_{10c})_m$ であり；

L_4 は、窒素、 $S(O)_n$ 、酸素、直接結合、 $N-R_{10d}$ または $C(R_{10d})_m$ であり；ただし、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 から選択される2個以下の置換基は、酸素または硫黄であり得；かつ2個のL基が酸素である場合、前記2個のL基は、相互に隣接しておらず；3個以下のL基は、窒素であり得て；

Aは、CHまたはNであり；

nは、0、1または2であり；

mは、1または2であり；および

R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、アミノ、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニル、 $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスルホニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキルカルボニル、 $C_2 \sim C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキルカルボニル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルコキシカルボニル、 $(C_1 \sim C_6 \text{アルキル})NH$ 、 $(C_1 \sim C_6 \text{アルキル})_2N$ 、 $(C_1 \sim C_6 \text{シクロアルキル})NH$ 、 $(C_1 \sim C_6 \text{シクロアルキル})_2N$ 、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニルアミノ、 $C_1 \sim C_6$ シクロアルキルカルボニルアミノまたは $-SF_5$ であり；さらに、 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} の1つは、オキソであり得るか；または

R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルおよびシアノからなる群から選択される置換基で単置換または多置換された $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルである）

である）

の化合物ならびに前記化合物の農芸化学的に許容可能な塩、立体異性体、鏡像異性体、互変異性体およびN-オキシド。

【請求項2】

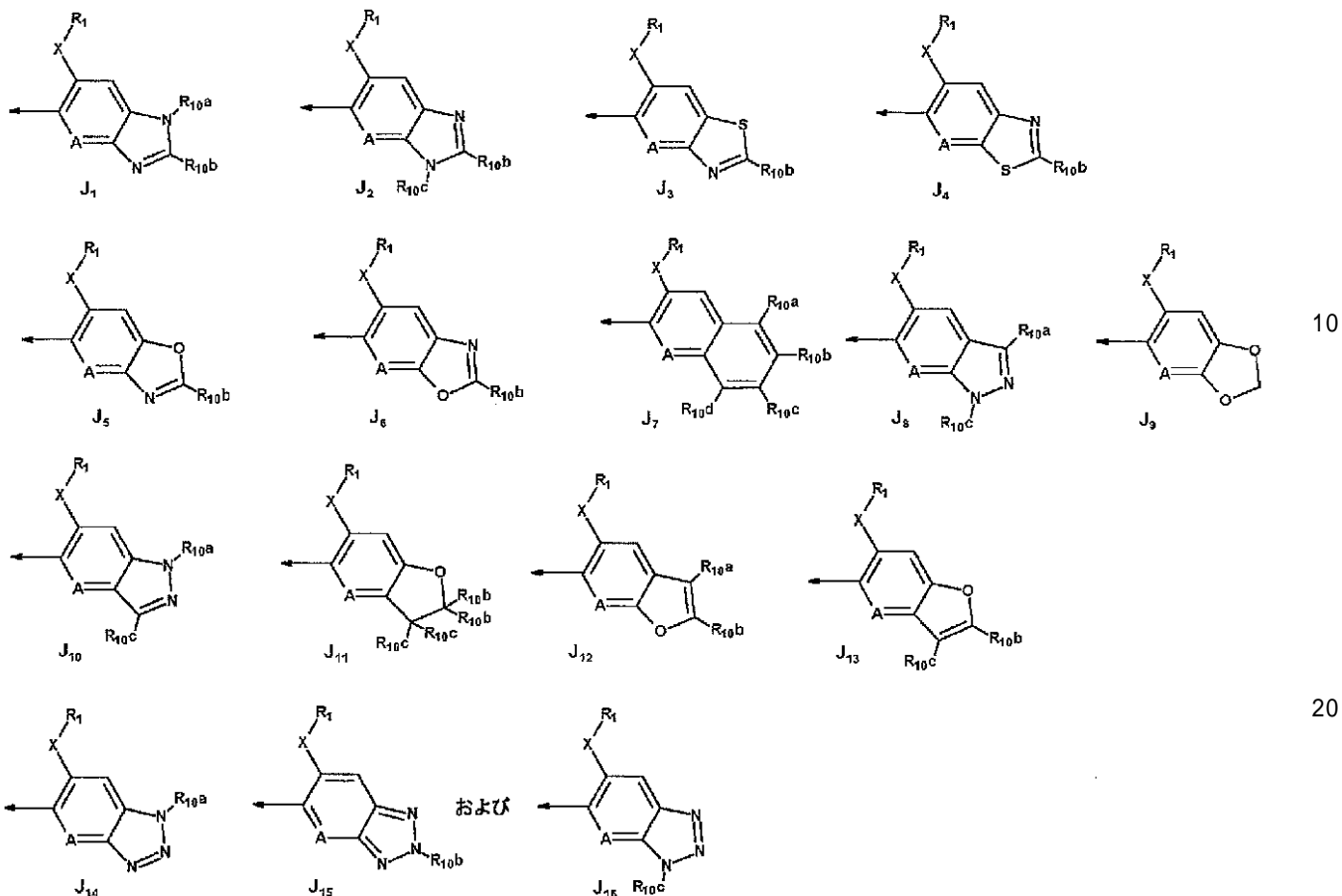
R_7 は、 $J_1 \sim J_{16}$

10

20

30

【化 3】



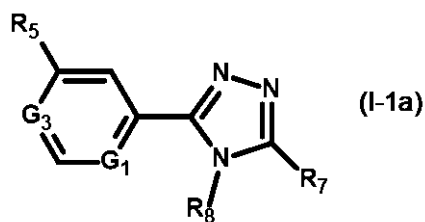
(式中、各基 $J_1 \sim J_{16}$ は、 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} で単置換または二置換されており、ここで、 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、水素、ハロゲン、シアノ、アミノ、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスルフィニルまたは $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスルホニルから独立して選択される)

からなる群から選択され、ここで、矢印は、前記基 R_8 を備える前記トリアゾール環に対する前記基 J の結合点を表し、 A 、 X および R_1 は、請求項 1 に定義されているとおりである、請求項 1 に記載の式 I の化合物。

【請求項 3】

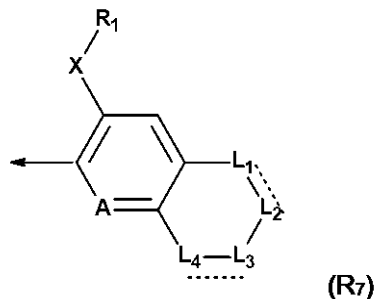
式 I - 1 a

【化 4】



(式中、 R_7 は、

【化 5】



10

であり、

X、A、R₁、R₅、R₈、G₁、G₃、L₁、L₂、L₃およびL₄は、請求項1において式Iで定義されているとおりであり、矢印は、前記基R₈を備える前記トリアゾール環に対する結合点を表す)

の化合物によって表される、請求項1に記載の式Iの化合物。

【請求項4】

Aは、C-HまたはNであり；

G₁は、窒素またはCR₂であり；

G₃は、窒素またはCR₄であり；

Xは、S、S(O)またはSO₂であり；

20

R₁は、C₁~C₄アルキル、C₃~C₆シクロアルキル-C₁~C₄アルキルまたはC₃~C₆シクロアルキルであり；

R₈は、ハロゲン、C₁~C₄ハロアルキルスルファニル、C₁~C₄ハロアルキルスルフィニルおよびC₁~C₄ハロアルキルスルホニルから選択される置換基で単置換または多置換され得るC₁~C₄アルキルであり；

R₂、R₄およびR₅は、相互に独立して、水素、ハロゲン、C₁~C₄ハロアルキル、1個または2個のシアノまたはメトキシで置換されたC₁~C₄ハロアルキルであるか；または

R₂、R₄およびR₅は、相互に独立して、C₁~C₄ハロアルキルスルファニル、C₁~C₄ハロアルキルスルフィニル、C₁~C₄ハロアルキルスルホニル、C₁~C₄ハロアルコキシ、SF₅、フェニルカルボニルチオ、シアノ、メルカプト、C₁~C₄アルコキシカルボニル、C₁~C₄アルキルカルボニルまたは-C(O)C₁~C₄ハロアルキルであるか；または

30

R₂、R₄およびR₅は、相互に独立して、ハロゲン、シアノ、C₁~C₄ハロアルキルおよびC₁~C₄アルキルからなる群から選択される置換基で単置換または多置換され得るC₃~C₆シクロアルキルであり；

L₁、L₂、L₃およびL₄は、請求項1において式Iで定義されているとおりであり；および

R_{10a}、R_{10b}、R_{10c}およびR_{10d}は、相互に独立して、水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、C₁~C₆アルキル、C₂~C₆アルケニル、C₂~C₆アルキニル、C₃~C₆シクロアルキル、C₃~C₆シクロアルキル-C₁~C₄シクロアルキル、C₁~C₆ハロアルキル、C₂~C₆ハロアルケニル、C₂~C₆ハロアルキニル、C₃~C₆ハロシクロアルキル、C₃~C₆シクロハロアルキル-C₁~C₄シクロアルキル、C₁~C₆アルコキシ、C₁~C₄アルコキシC₁~C₄アルキル、C₁~C₆ハロアルコキシ、C₁~C₄アルキルチオ、C₁~C₄アルキルスルフィニル、C₁~C₄アルキルスルホニル、C₁~C₄ハロアルキルチオ、C₁~C₄ハロアルキルスルフィニル、C₁~C₄ハロアルキルスルホニル、C₂~C₄アルキルカルボニル、C₂~C₆アルコキシカルボニルまたは-SF₅であり；さらに、R_{10a}、R_{10b}、R_{10c}およびR_{10d}の1つは、オキソであり得る、請求項3に記載の式I-1aの化合物。

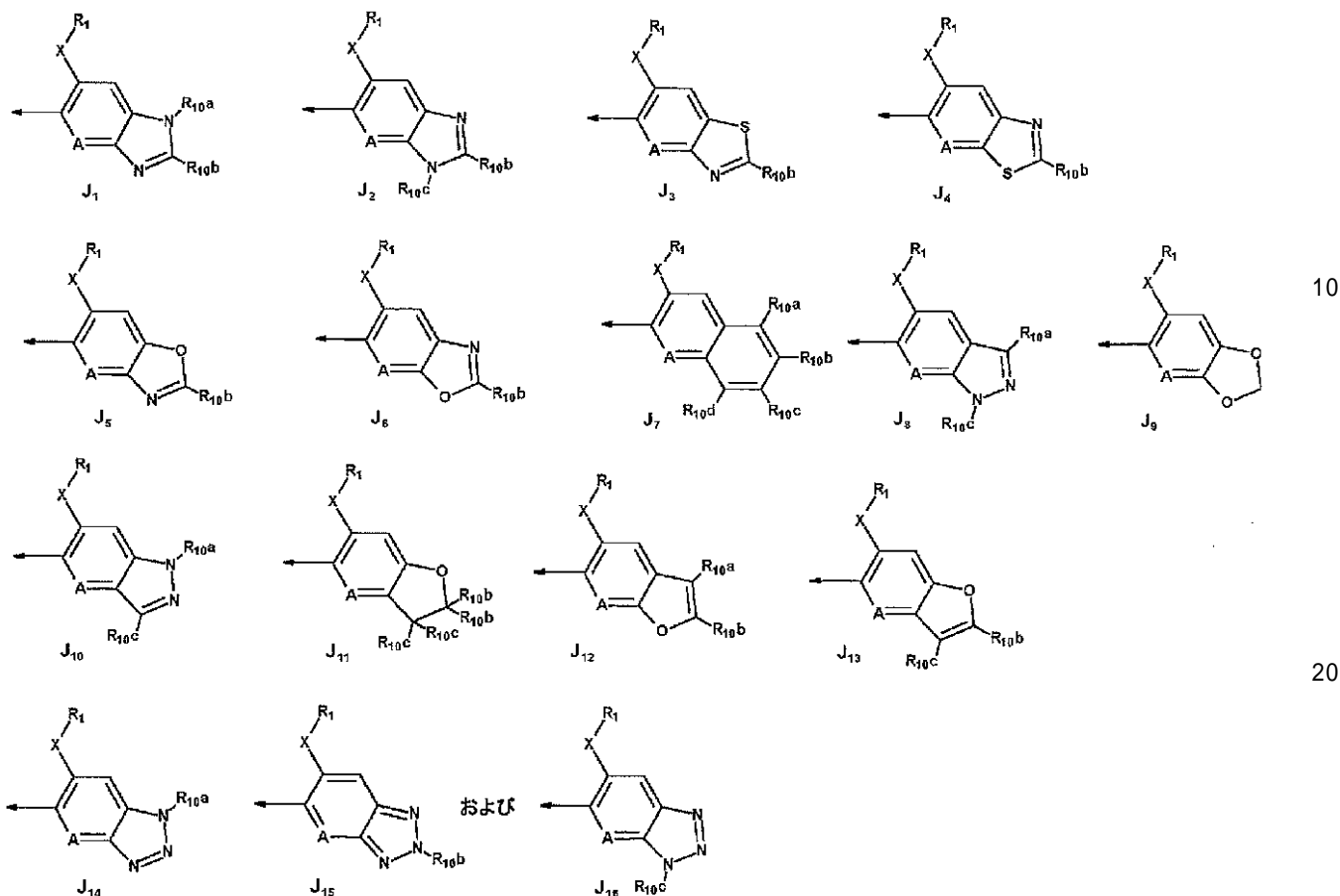
40

【請求項5】

50

R_7 は、 $J_1 \sim J_{16}$

【化 6】



(ここで、矢印は、前記基 R_8 を備える前記トリアゾール環に対する前記基 J の結合点を表す)

からなる群から選択される、請求項 3 に記載の式 I - 1 a の化合物。

【請求項 6】

A は、C - H または N であり；

G_1 は、窒素または CR_2 であり；

G_3 は、窒素または CR_4 であり；

X は、S、S(O) または SO_2 であり；

R_1 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R_8 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R_2 、 R_4 および R_5 は、相互に独立して、水素、ハロゲンまたは $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであるか；または

R_2 、 R_4 および R_5 は、相互に独立して、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシまたはシアノであり；および

R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニル、 $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロハロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_2 \sim C_4$ アルキルカルボニルまたは $C_2 \sim C_6$ アルコシカルボニルである、請求項 5 に記載の式 I

30

40

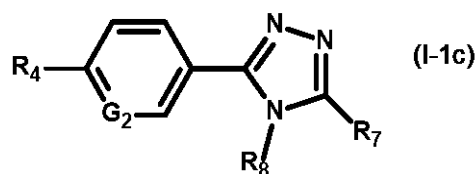
50

- 1 a の化合物。

【請求項 7】

式 I - 1 c

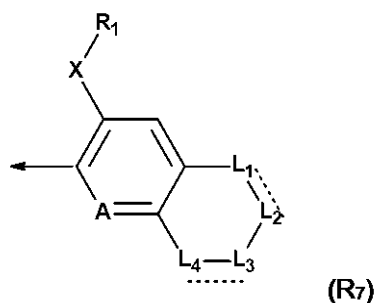
【化 7】



10

(式中、 R_7 は、

【化 8】



20

であり、

X 、 A 、 R_1 、 R_4 、 R_8 、 G_2 、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は、請求項 1 において式 I で定義されているとおりであり、矢印は、前記基 R_8 を備える前記トリアゾール環に対する結合点を表す)

の化合物によって表される、請求項 1 に記載の式 I の化合物。

【請求項 8】

A は、 $C-H$ または N であり；

G_2 は、窒素または CR_3 であり；

X は、 S 、 $S(O)$ または SO_2 であり；

R_1 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル - $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルであり；

R_8 は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニルおよび $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニルから選択される置換基で単置換または多置換され得る $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R_3 および R_4 は、相互に独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、1 個または 2 個のシアノまたはメトキシで置換された $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであるか；または

R_3 および R_4 は、相互に独立して、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ、 SF_5 、フェニルカルボニルチオ、シアノ、メルカプト、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボニルまたは $-C(O)C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであるか；または

R_3 および R_4 は、相互に独立して、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルからなる群から選択される置換基で単置換または多置換され得る $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルであり；

L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は、請求項 1 において式 I で定義されているとおりであり；および

R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハ

30

40

50

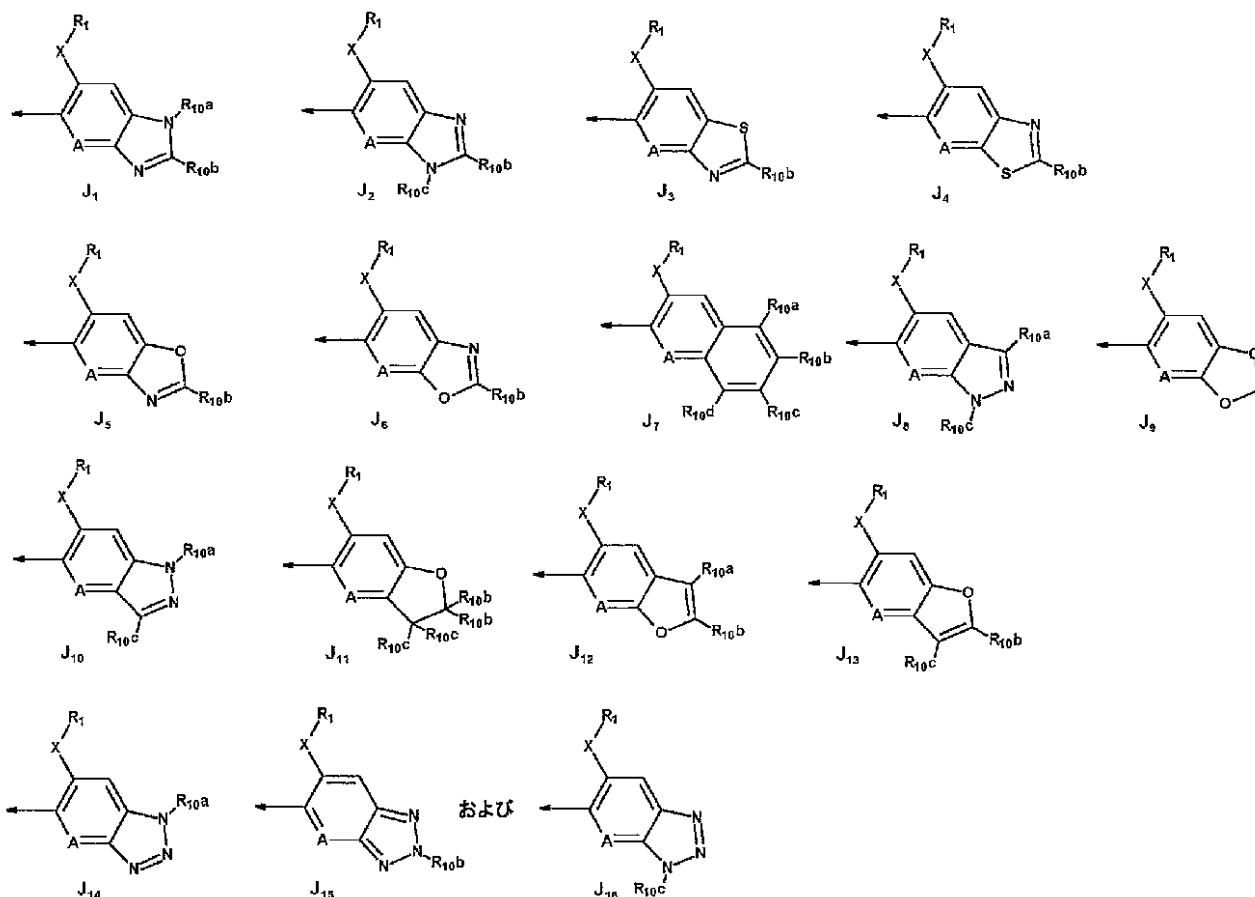
ロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニル、 $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロハロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_2 \sim C_4$ アルキルカルボニル、 $C_2 \sim C_6$ アルコキシカルボニルまたは - SF_5 であり；さらに、 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} の1つは、オキソであり得る、請求項7に記載の式I - 1 cの化合物。

【請求項9】

R_7 は、 $J_1 \sim J_{16}$

10

【化9】



20

30

からなる群から選択され、ここで、矢印は、前記基 R_8 を備える前記トリアゾール環に対する前記基 J の結合点を表す、請求項7に記載の式I - 1 cの化合物。

【請求項10】

Aは、C - HまたはNであり；

G_2 は、窒素または CR_3 であり；

40

Xは、S、S(O)または SO_2 であり；

R_1 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R_8 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R_3 および R_4 は、相互に独立して、水素、ハロゲンまたは $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであるか；または

R_3 および R_4 は、相互に独立して、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシまたはシアノであり；および

R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル、 C_3

50

~C₆シクロアルキル、C₃~C₆シクロアルキル-C₁~C₄シクロアルキル、C₁~C₆ハロアルキル、C₂~C₆ハロアルケニル、C₂~C₆ハロアルキニル、C₃~C₆ハロシクロアルキル、C₃~C₆シクロハロアルキル-C₁~C₄シクロアルキル、C₁~C₆アルコキシ、C₁~C₄アルコキシC₁~C₄アルキル、C₁~C₆ハロアルコキシ、C₁~C₄アルキルチオ、C₁~C₄アルキルスルフィニル、C₁~C₄アルキルスルホニル、C₁~C₄ハロアルキルチオ、C₁~C₄ハロアルキルスルフィニル、C₁~C₄ハロアルキルスルホニル、C₂~C₄アルキルカルボニルまたはC₂~C₆アルコキシカルボニルである、請求項9に記載の式I-1cの化合物。

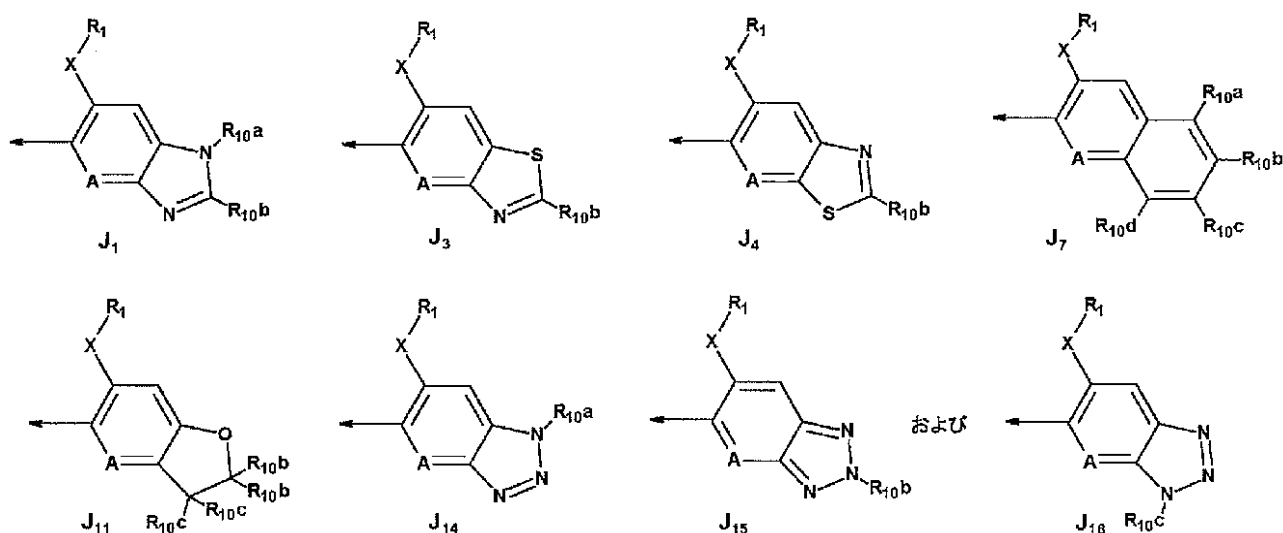
【請求項11】

前記基G₁~G₅によって形成される環は、両方ともC₁~C₄ハロアルキルで置換され得るピリジルまたはピリミジルを表し；

R₈は、メチルであり；および

R₇は、J₁、J₃、J₄、J₇、J₁₁およびJ₁₄~J₁₆

【化10】



(式中、

各ラジカルX-R₁は、エチルスルファニルまたはエチルスルホニルであり；

R_{10a}、R_{10b}、R_{10c}およびR_{10d}は、相互に独立して、水素、C₁~C₆アルキル、C₁~C₆ハロアルキルまたはC₁~C₄アルコキシC₁~C₄アルキルである)からなる群から選択され、ここで、矢印は、前記基R₈を備える前記トリアゾール環に対する前記基Jの結合点を表す、請求項1に記載の式Iの化合物。

【請求項12】

少なくとも1種の請求項1に記載の式Iの化合物または適切な場合にはその互変異性体を、それぞれの場合に遊離形態または農芸化学的に利用可能な塩形態で活性成分として含み、かつ少なくとも1種の助剤を含む、殺有害生物組成物。

【請求項13】

有害生物を防除するための方法であって、請求項12に記載の組成物を前記有害生物またはその環境に適用する工程を含み、手術または治療による人または動物の身体の処置のための方法および前記人または動物の身体において実施される診断方法を除くことを特徴とする、方法。

【請求項14】

有害生物による攻撃から種子を保護するための方法であって、前記種子または前記種子が植えられている場所を、請求項12に記載の組成物で処理する工程を含むことを特徴とする、方法。

【請求項15】

式VIb-I7-1d

10

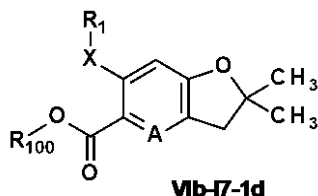
20

30

40

50

【化 1 1】



(式中、

X、R₁およびAは、請求項1において式Iで定義されているとおりであり；

R₁₀₀は、水素またはC₁～C₄アルキルである）

10

の化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫黄置換基を含有する殺有害生物的に（pesticidally）活性である、特に殺虫的に活性である複素環式誘導体、それらの調製のためのプロセス、それらの化合物を含む組成物、および節足動物、特に昆虫またはダニ目（Acarina）の代表例を含む動物有害生物（animal pest）を防除するためのそれらの使用に関する。

【背景技術】

20

【0002】

殺有害生物作用を有する複素環化合物は、公知であり、例えば、国際公開第2010/125985号、国際公開第2013/018928号、および国際公開第2015/144826号に記載されている。ここで、硫黄を含有するフェニルおよびピリジル置換基を有する新規な殺有害生物的に活性な複素環式トリアゾール誘導体が発見された。

【発明の概要】

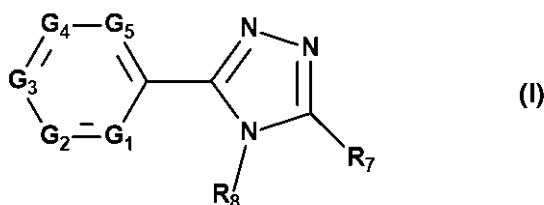
【課題を解決するための手段】

【0003】

従って、本発明は、式I

【化 1】

30



(式中、

G₁は、窒素またはC R₂であり；

40

G₂は、窒素またはC R₃であり；

G₃は、窒素またはC R₄であり；

G₄は、窒素またはC R₅であり；

G₅は、窒素またはC R₆であり、ただし、Gとしての2個以下の窒素は、連続して続き得；

R₂、R₃、R₄、R₅およびR₆は、相互に独立して、水素、ハロゲン、C₁～C₄ハロアルキル、または1個もしくは2個のシアノもしくはメトキシで置換されたC₁～C₄ハロアルキルであり；または

R₂、R₃、R₄、R₅およびR₆は、相互に独立して、C₁～C₄ハロアルキルスルファニル、C₁～C₄ハロアルキル - スルフィニル、C₁～C₄ハロアルキルスルホニル、C₁～C₄ハ

50

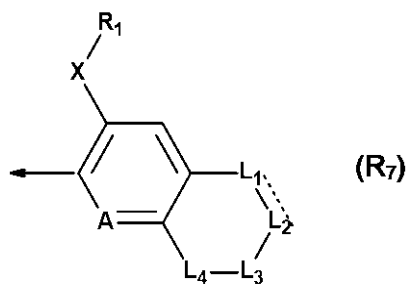
ロアルコキシ、 SF_5 、フェニルカルボニルチオ、シアノ、メルカプト、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシカルボニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルカルボニルまたは $-\text{C}(\text{O})\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキルであり；または

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、相互に独立して、ハロゲン、シアノ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキルおよび $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルからなる群から選択される置換基で単置換または多置換され得る $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ シクロアルキルであり；

R_8 は、水素、またはハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキルスルファニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキルスルフィニルおよび $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキルスルホニルからなる群から選択される置換基で単置換もしくは多置換され得る $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであり；

R_7 は、以下の基：

【化2】



(式中、矢印は、基 R_8 を備えるトリアゾール環に対する結合点を表し；

X は、 S 、 $\text{S}(\text{O})$ または SO_2 であり；

R_1 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであるか、またはハロゲン、シアノ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキルおよび $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルからなる群から選択される置換基で単置換もしくは多置換され得る $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ シクロアルキル $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであり；または

R_1 は、ハロゲン、シアノ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキルおよび $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルからなる群から選択される置換基で単置換または多置換され得る $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ シクロアルキルであり；

L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は、 L_1 および L_4 が結合している2個の炭素原子と一緒にあって、芳香族部分飽和炭素環または複素環系を形成し；ここで、

L_1 は、窒素、 $\text{S}(\text{O})_n$ 、酸素、 $\text{N}-\text{R}_{10a}$ または $\text{C}(\text{R}_{10a})_m$ であり；

L_2 は、窒素、 $\text{S}(\text{O})_n$ 、酸素、 $\text{N}-\text{R}_{10b}$ または $\text{C}(\text{R}_{10b})_m$ であり；

L_3 は、窒素、 $\text{S}(\text{O})_n$ 、酸素、 $\text{N}-\text{R}_{10c}$ または $\text{C}(\text{R}_{10c})_m$ であり；

L_4 は、窒素、 $\text{S}(\text{O})_n$ 、酸素、直接結合、 $\text{N}-\text{R}_{10d}$ または $\text{C}(\text{R}_{10d})_m$ であり；ただし、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 から選択される2個以下の置換基は、酸素または硫黄であり得；かつ2個の L 基が酸素である場合、その2個の L 基は、相互に隣接しておらず；かつ3個以下の L 基は、窒素であり得；

A は、 CH または N であり；

n は、0、1または2であり；

m は、1または2であり；および

R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、アミノ、ヒドロキシル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ アルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ アルキニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ シクロアルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ハロアルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ ハロアルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ ハロアルキニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ ハロシクロアルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシ $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ハロアルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルチオ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルスルフィニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルスルホニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ハロアルキルチオ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ハロアルキルスルフィニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ハロアルキルスルホニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ アルキルカルボニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ アルコキシカルボニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ ハロアルキルカルボニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ ハロアルコキシカルボニル、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_6\text{アルキル})\text{NH}$ 、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_6\text{アルキル})_2\text{N}$ 、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_6\text{シクロアルキル})\text{NH}$ 、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_6\text{シクロアルキル})_2\text{N}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルカルボニルアミノ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ シクロアルキルカルボニルアミノまたは $-\text{SF}_5$ であり；さらに、 R_{10a}

、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} の1つは、オキソであり得；または
 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルおよびシアノからなる群から選択される置換基で単置換または多置換された $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルである）である）

の化合物ならびにこれらの化合物の農芸化学的に許容可能な塩、立体異性体、鏡像異性体、互変異性体およびN - オキシドに関する。

【発明を実施するための形態】

【0004】

少なくとも1つの塩基性中心 (basic centre) を有する式Iの化合物は、
例えば、酸付加塩、例えば無機強酸、例えば鉱酸、例えば過塩素酸、硫酸、硝酸、亜硝酸、リン酸またはハロゲン化水素酸との酸付加塩、強有機カルボン酸、例えば非置換であるかまたは例えばハロゲンで置換される $C_1 \sim C_4$ アルカンカルボン酸、例えば酢酸、例えば飽和または不飽和ジカルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸またはフタル酸、例えばヒドロキシカルボン酸、例えばアスコルビン酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸またはクエン酸、または例えば安息香酸との酸付加塩、または有機スルホン酸、例えば非置換であるかまたは例えばハロゲンで置換される $C_1 \sim C_4$ アルカン - またはアリールスルホン酸、例えばメタン - またはp - トルエンスルホン酸との酸付加塩を形成することができる。少なくとも1つの酸性基を有する式Iの化合物は、例えば、塩基との塩、例えば無機塩、例えばアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、例えばナトリウム塩、カリウム塩またはマグネシウム塩、またはアンモニアまたは有機アミンとの塩、例えばモルホリン、ピペリジン、ピロリジン、モノ - 、ジ - またはトリ - 低級アルキルアミン、例えばエチル - 、ジエチル - 、トリエチル - またはジメチルプロピルアミン、またはモノ - 、ジ - またはトリヒドロキシ - 低級アルキルアミン、例えばモノ - 、ジ - またはトリエタノールアミンを形成することができる。

【0005】

置換基の定義中に存在するアルキル基は、直鎖状または分枝鎖状であり得、例えばメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、イソ - ブチル、tert - ブチル、ペンチル、ヘキシル、ノニル、デシルおよびそれらの分枝鎖状異性体である。アルキルスルファニル、アルキルスルフィニル、アルキルスルホニル、アルコキシ、アルケニルおよびアルキニル基は、挙げられたアルキル基から誘導される。アルケニルおよびアルキニル基は、一価または多価不飽和であり得る。

【0006】

ハロゲンは、一般に、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素である。これは、対応して、ハロアルキルまたはハロフェニルなど、他の意味と組み合わせられたハロゲンにも適用される。

【0007】

ハロアルキル基は、1 ~ 6 個の炭素原子の鎖長を有することが好ましい。ハロアルキルは、例えば、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル、2 - フルオロエチル、2 - クロロエチル、ペンタフルオロエチル、1, 1 - ジフルオロ - 2, 2, 2 - トリクロロエチル、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロエチルおよび2, 2, 2 - トリクロロエチルであり；好ましくは、トリクロロメチル、ジフルオロクロロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチルおよびジクロロフルオロメチルである。

【0008】

アルコキシ基は、好ましい1 ~ 6 個の炭素原子の鎖長を有することが好ましい。アルコキシは、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、i - プロポキシ、n - ブトキシ、イソブトキシ、sec - ブトキシおよびtert - ブトキシ、ならびに異性体ペンチルオキシおよびヘキシルオキシラジカルであり；好ましくは、メトキシおよびエトキシである。

【0009】

10

20

30

40

50

アルコキシアルキル基は、1～6個の炭素原子の鎖長を有することが好ましい。

【0010】

アルコキシアルキルは、例えば、メトキシメチル、メトキシエチル、エトキシメチル、エトキシエチル、n-プロポキシメチル、n-プロポキシエチル、イソプロポキシメチルまたはイソプロポキシエチルである。

【0011】

アルキルスルファニルは、例えば、メチルスルファニル、エチルスルファニル、プロピルスルファニル、イソプロピルスルファニル、ブチルスルファニル、ペンチルスルファニルおよびヘキシルスルファニルである。

【0012】

アルキルスルフィニルは、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、プロピルスルフィニル、イソプロピルスルフィニル、ブチルスルフィニル、ペンチルスルフィニルおよびヘキシルスルフィニルである。

【0013】

アルキルスルホニルは、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、イソプロピルスルホニル、ブチルスルホニル、ペンチルスルホニルおよびヘキシルスルホニルである。

【0014】

シクロアルキル基は、3～6個の環炭素原子を有することが好ましく、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチルおよびシクロヘキシルである。

【0015】

ハロアルコキシ基は、1～4個の炭素原子の鎖長を有することが好ましい。ハロアルコキシは、例えば、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシまたは2, 2, 2-トリフルオロエトキシである。

【0016】

ハロアルキルスルファニル基は、1～4個の炭素原子の鎖長を有することが好ましい。ハロアルキルスルファニルは、例えば、ジフルオロメチルスルファニル、トリフルオロメチルスルファニルまたは2, 2, 2-トリフルオロエチルスルファニルである。ラジカルC₁～C₄ハロアルキルスルフィニルおよびC₁～C₄ハロアルキルスルホニルについても同様に考察され、これらは、例えば、トリフルオロメチルスルフィニル、トリフルオロメチルスルホニルまたは2, 2, 2-トリフルオロエチルスルホニルであり得る。

【0017】

本発明に関して、置換基の定義における「一置換乃至多置換される」とは、典型的には、置換基の化学構造に応じて一置換～七置換、好ましくは一置換～五置換、より好ましくは一置換、二置換または三置換されていることを意味する。

【0018】

本発明の「L₁、L₂、L₃およびL₄は、L₁およびL₄が結合している2個の炭素原子と一緒にあって、またはL₄が結合である場合にはL₁およびL₃が結合している2個の炭素原子と一緒にあって、芳香族または部分飽和炭素環系を形成する」ことに関して、炭素環系は、好ましくは、例えば、これらに限定されないが、フェニルおよびシクロヘキセニルといった不飽和または部分飽和である5～6個の環炭素原子を有する基である。

【0019】

本発明の「L₁、L₂、L₃およびL₄は、L₁およびL₄が結合している2個の炭素原子と一緒にあって、またはL₄が結合である場合にはL₁およびL₃が結合している2個の炭素原子と一緒にあって、芳香族または部分飽和複素環系を形成する」ことに関して、複素環系は、好ましくは、例えば、これらに限定されないが、ピロリル；ピラゾリル；イソオキサゾリル；フラニル；チエニル；イミダゾリル；オキサゾリル；チアゾリル；イソチアゾリル；トリアゾリル；オキサジアゾリル；チアジアゾリル；テトラゾリル；フリル；ピリジル；ピリミジル；ピラジニル；ピリダジニル；トリアジニル、ピラニル；ピロリジニル、ピベリジニル；ピロリジニル-2-オン；ピベリジニル-2-オンといった不飽和また

10

20

30

40

50

は部分飽和である環中に 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含む基である。

【 0 0 2 0 】

m は、炭素原子の混成に応じて 1 または 2 である。

【 0 0 2 1 】

定義 C (R_{10a})_m において m が 2 である場合、R_{10a} は、同じであるかまたは異なり得；例えば、一方の R_{10a} が水素であり、他方がメチルであり得る。これは、C (R_{10b})_m、C (R_{10c})_m および C (R_{10d})_m の定義についても適用される。

【 0 0 2 2 】

本発明に係る式 I の化合物は、塩形成中に形成され得る水和物も含む。

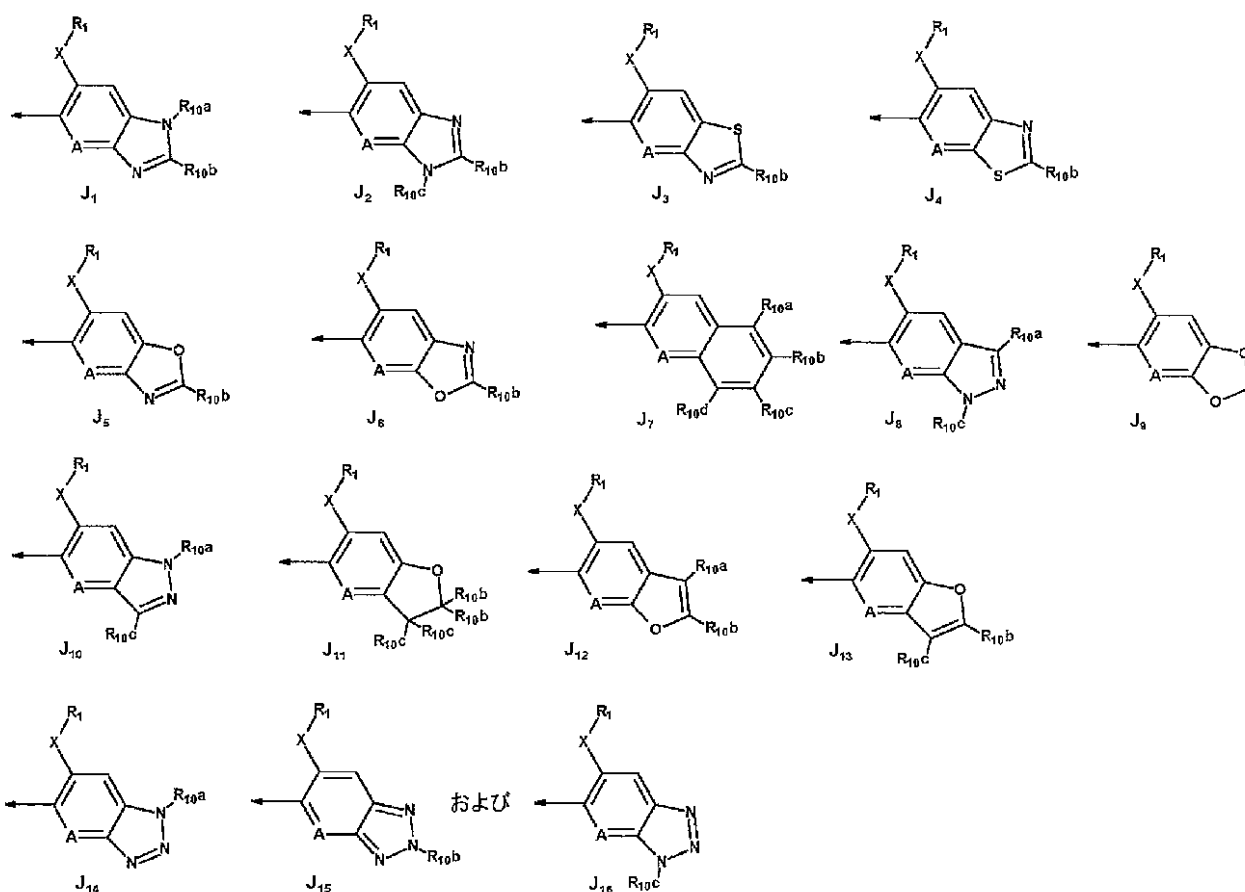
【 0 0 2 3 】

フリーラジカルは、メチル基を表す。

【 0 0 2 4 】

好ましい式 I の化合物において、R₇ は、J₁ ~ J₁₆

【 化 3 】



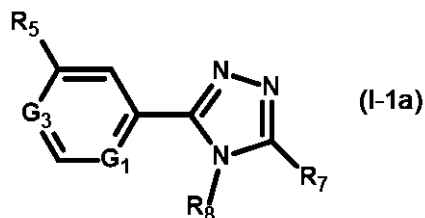
(式中、各基 J₁ ~ J₁₆ は、好ましくは、R_{10a}、R_{10b}、R_{10c} および R_{10d} で単置換または二置換されており、ここで、R_{10a}、R_{10b}、R_{10c} および R_{10d} は、水素、ハロゲン、シアノ、アミノ、C₃ ~ C₆シクロアルキル、C₁ ~ C₆ハロアルキル、C₁ ~ C₆アルコキシ、C₁ ~ C₄アルコキシ C₁ ~ C₄アルキル、C₁ ~ C₆ハロアルコキシ、C₁ ~ C₆アルキルチオ、C₁ ~ C₆アルキルスルフィニル、C₁ ~ C₆アルキルスルホニル、C₁ ~ C₆ハロアルキルチオ、C₁ ~ C₆ハロアルキルスルフィニルまたは C₁ ~ C₆ハロアルキルスルホニルから独立して選択される)

からなる群から選択され、特に J₁ ~ J₄ および J₇ または J₁₁ から選択され (ここで、矢印は、基 R₈ を備えるトリアゾール環に対する基 J の結合点を表す)、A、X および R₁ は、上記に定義されているとおりである。

【 0 0 2 5 】

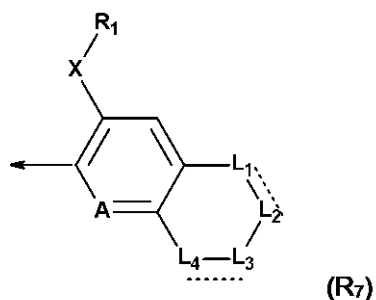
式 I の化合物の好ましい群は、式 I - 1 a

【化 4】



(式 中、 R_7 は、
【化 5】

10



20

であり、および

X 、 A 、 R_1 、 R_5 、 R_8 、 G_1 、 G_3 、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は、上記の式 I で定義されているとおりであり、矢印は、基 R_8 を備えるトリアゾール環に対する結合点を表す) の化合物によって表される。

【0026】

実施形態 (A1) :

式 I - 1 a の化合物が好ましく、式中、

A は、 $C-H$ または N であり ;

G_1 は、窒素または CR_2 であり ;

G_3 は、窒素または CR_4 であり ;

X は、 S 、 $S(O)$ または SO_2 であり ;

R_1 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル - $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルであり ;

R_8 は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニルおよび $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニルから選択される置換基で単置換または多置換され得る $C_1 \sim C_4$ アルキルであり ;

R_2 、 R_4 および R_5 は、相互に独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、1 個または 2 個のシアノまたはメトキシで置換された $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであり ; または

R_2 、 R_4 および R_5 は、相互に独立して、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ、 SF_5 、フェニルカルボニルチオ、シアノ、メルカプト、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボニルまたは $-C(O)C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであり ; または R_2 、 R_4 および R_5 は、相互に独立して、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルからなる群から選択される置換基で単置換または多置換され得る $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルであり ;

L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は、上記の式 I で定義されているとおりであり ; および

R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロ

30

40

50

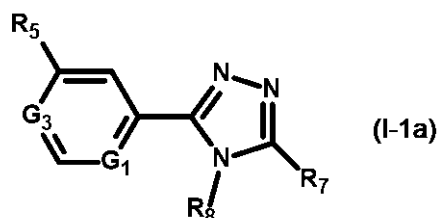
アルキル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニル、 $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロハロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_2 \sim C_4$ アルキルカルボニル、 $C_2 \sim C_6$ アルコキシカルボニルまたは - SF_5 であり；さらに、 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} の1つは、オキソであり得る。

【0027】

実施形態(A2)：

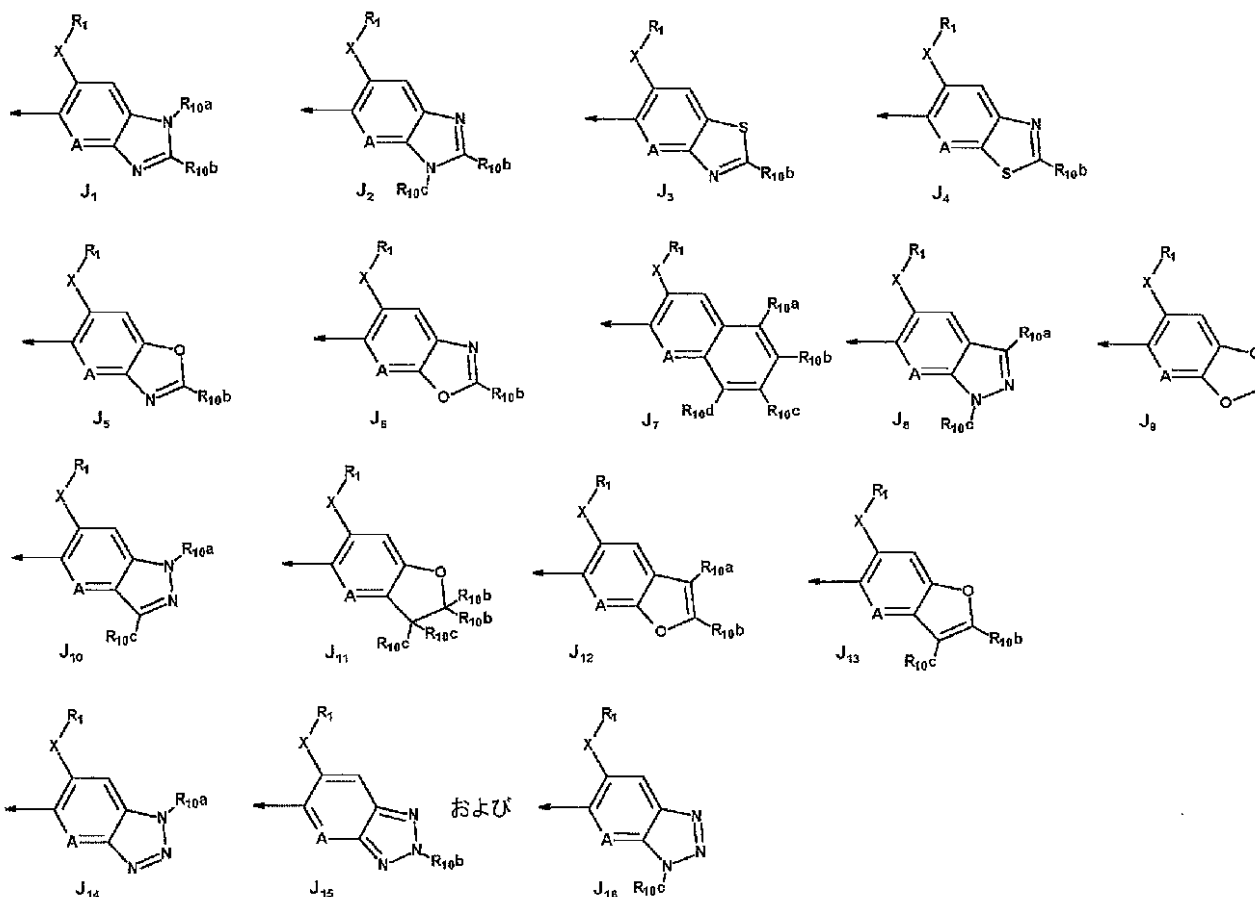
式I - 1a

【化6】



の化合物がさらに好ましく、式中、 R_7 は、 $J_1 \sim J_{16}$

【化7】



(ここで、矢印は、基 R_8 を備えるトリアゾール環に対する基 J の結合点を表す) からなる群から選択され、かつ A 、 X 、 G_1 、 G_3 、 R_1 、 R_5 、 R_8 、 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、実施形態(A1)で定義されているとおりである。

【0028】

実施形態(A3)：

10

20

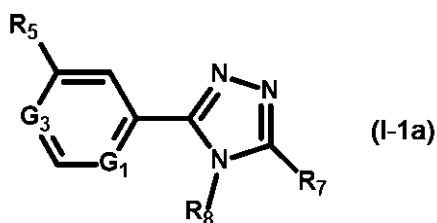
30

40

50

式 I - 1 a

【化 8】



10

の化合物がさらに好ましく、式中、 R_7 は、上記の実施形態（A 2）で定義されており、および

A は、C - H または N であり；

G_1 は、窒素または CR_2 であり；

G_3 は、窒素または CR_4 であり；

X は、S、S(O) または SO_2 であり；

R_1 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R_8 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R_2 、 R_4 および R_5 は、相互に独立して、水素、ハロゲンまたは $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであり；または

R_2 、 R_4 および R_5 は、相互に独立して、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシまたはシアノであり；および

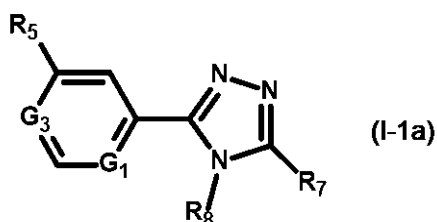
R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニル、 $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロハロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_2 \sim C_4$ アルキルカルボニルまたは $C_2 \sim C_6$ アルコキシカルボニルである。

【0029】

実施形態（A 4）：

式 I - 1 a

【化 9】



40

の化合物がさらに好ましく、式中、 R_7 は、上記の実施形態（A 2）で定義されており、および

A は、C - H または N であり；

G_1 は、窒素または CR_2 であり；

50

G_3 は、窒素または CR_4 であり；
 X は、 S 、 $S(O)$ または SO_2 であり；
 R_1 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；
 R_8 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；
 R_2 、 R_4 および R_5 は、相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシまたはシアノであり；および
 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニル、 $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロハロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_2 \sim C_4$ アルキルカルボニルまたは $C_2 \sim C_6$ アルコシカルボニルである。

10

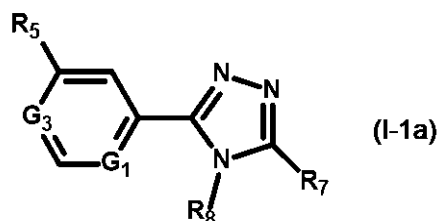
【0030】

実施形態(A5)：

式I - 1a

【化10】

20



の化合物がさらに好ましく、式中、 R_7 は、上記の実施形態(A2)で定義されており、および

30

A は、 $C-H$ または N であり；
 G_1 は、窒素または CR_2 であり；
 G_3 は、窒素または CR_4 であり；
 X は、 S 、 $S(O)$ または SO_2 であり；
 R_1 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；
 R_8 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；
 R_2 、 R_4 および R_5 は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであり；および

40

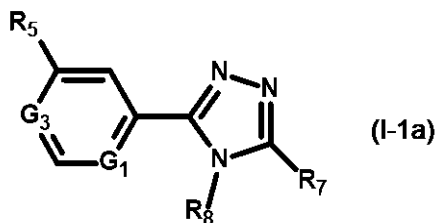
R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロハロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニルまたは $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニルである。

【0031】

実施形態(A6)：

式I - 1a

【化 1 1】



10

の化合物がさらに好ましく、式中、 R_7 は、上記の実施形態（A 2）で定義されており、および

A は、C - H または N であり；

G_1 は、窒素であり、かつ G_3 は、 CR_4 であり；または

G_1 および G_3 は、窒素であり；または

G_3 は、窒素であり、かつ G_1 は、 CR_2 であり；

X は、S、S(O) または SO_2 であり；

R_1 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R_8 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R_2 および R_4 は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであり；

R_5 は、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであり；および

R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロハロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニルまたは $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニルである。

20

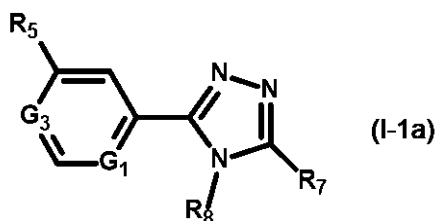
【0032】

実施形態（A 7）：

30

式 I - 1 a

【化 1 2】



40

の化合物がさらに好ましく、式中、 R_7 は、上記の実施形態（A 2）で定義されており、および

A は、C - H または N であり；

G_1 は、窒素であり、かつ G_3 は、 CR_4 であり；または

G_1 および G_3 は、窒素であり；または

G_3 は、窒素であり、かつ G_1 は、 CR_2 であり；

X は、S、S(O) または SO_2 であり；

R_1 は、エチルであり；

R_8 は、メチルであり；

50

R_2 および R_4 は、水素であり；

R_5 は、トリフルオロメチルであり；および

R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロハロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニルまたは $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニルである。

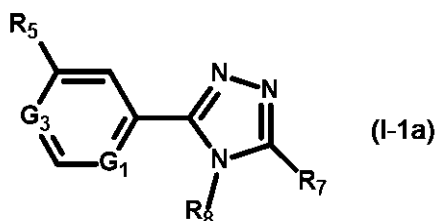
【 0 0 3 3 】

10

実施形態 (A 8) ；

式 I - 1 a

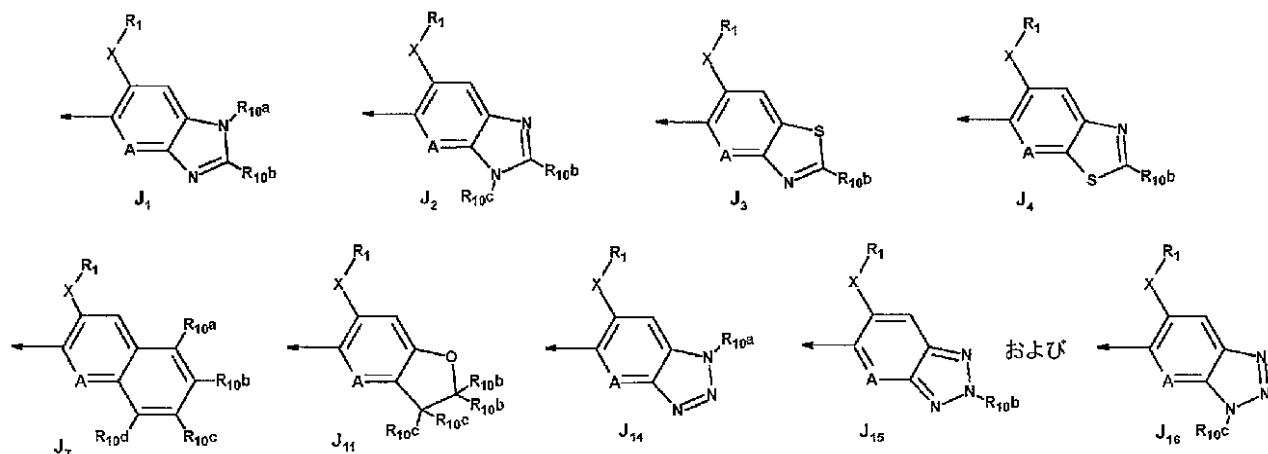
【 化 1 3 】



20

の化合物がさらに好ましく、式中、 R_7 は、 $J_1 \sim J_4$ 、 J_7 、 J_{11} および $J_{14} \sim J_{16}$

【 化 1 4 】



30

からなる群から選択され、特に $J_1 \sim J_4$ 、 J_7 および J_{11} からなる群から選択され；

A は、C - H または N であり；

G_1 は、窒素であり、かつ G_3 は、 CR_4 であり；または

G_1 および G_3 は、窒素であり；または

G_3 は、窒素であり、かつ G_1 は、 CR_2 であり；

X は、S、S(O) または SO_2 であり；

R_1 は、エチルであり；

R_8 は、メチルであり；

R_2 および R_4 は、水素であり；

R_5 は、トリフルオロメチルであり；および

R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロハロアルキル

50

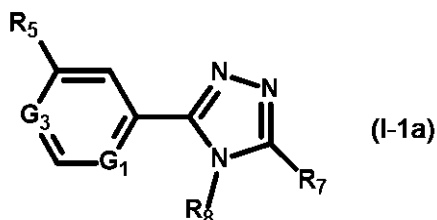
ル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニルまたは $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニルである。

【 0 0 3 4 】

実施形態 (A 9) :

式 I - 1 a

【 化 1 5 】

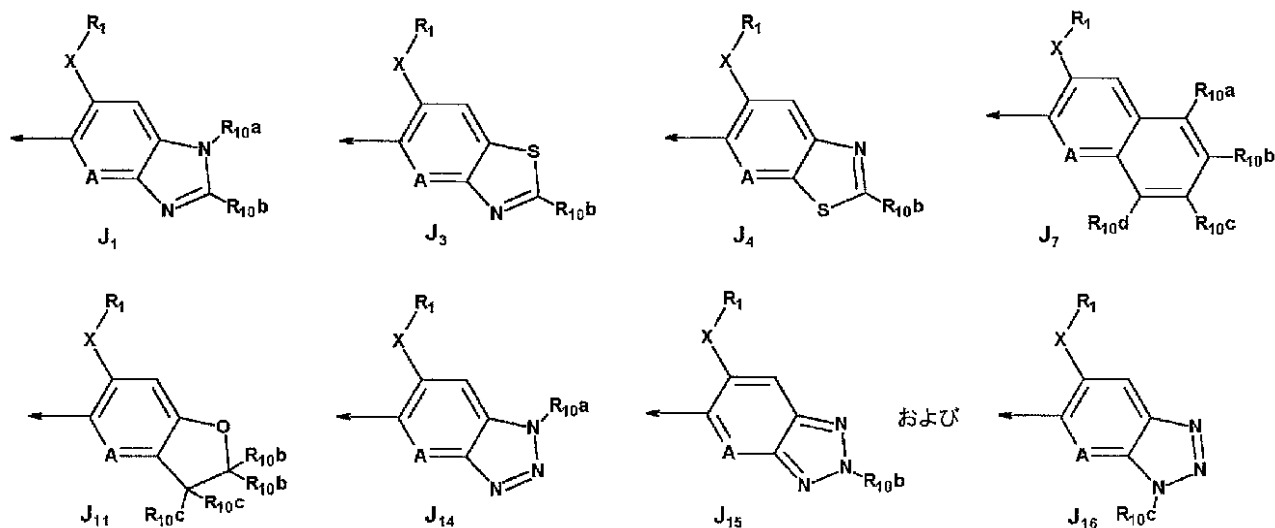


10

の化合物がさらに好ましく、式中、 R_7 は、 J_1 、 J_3 、 J_4 、 J_7 、 J_{11} および $J_{14} \sim J_{16}$

【 化 1 6 】

20



30

からなる群から選択され；

A は、C - H または N であり；

G_1 は、窒素であり、かつ G_3 は、 $C R_4$ であり；または

G_1 および G_3 は、窒素であり；

X は、S または $S O_2$ であり；

R_1 は、エチルであり；

R_8 は、メチルであり；

R_4 は、水素であり；

R_5 は、トリフルオロメチルであり；および

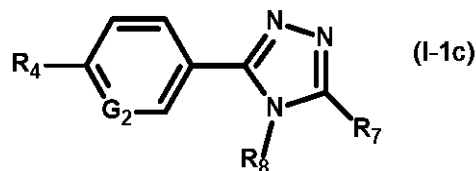
R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルまたは $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルである。

【 0 0 3 5 】

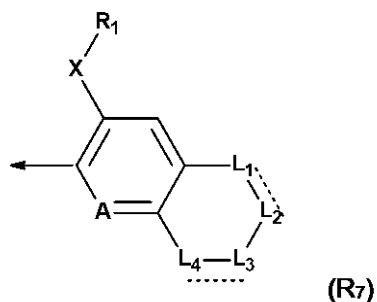
式 I の化合物の他の好ましい群は、式 I - 1 c

40

【化 1 7】

(式中、 R_7 は、

【化 1 8】



10

であり、および

20

X、A、 R_1 、 R_4 、 R_8 、 G_2 、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は、上記の式 I で定義されているとおりであり、矢印は、基 R_8 を備えるトリアゾール環に対する結合点を表す)の化合物によって表される。

【0036】

実施形態 (B1) :

式 I - 1 c の化合物が好ましく、式中、

A は、C - H または N であり ;

 G_2 は、窒素または CR_3 であり ;X は、S、S(O) または SO_2 であり ;

R_1 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル - $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルであり ;

30

R_8 は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニルおよび $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニルから選択される置換基で単置換または多置換され得る $C_1 \sim C_4$ アルキルであり ;

R_3 および R_4 は、相互に独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、1 個または 2 個のシアノまたはメトキシで置換された $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであり ; または

R_3 および R_4 は、相互に独立して、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ、 SF_5 、フェニルカルボニルチオ、シアノ、メルカプト、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボニルまたは $-C(O)C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであり ; または

40

R_3 および R_4 は、相互に独立して、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルからなる群から選択される置換基で単置換または多置換され得る $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルであり ;

 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は、上記の式 I で定義されているとおりであり ; および

R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニル、 $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロハロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、

50

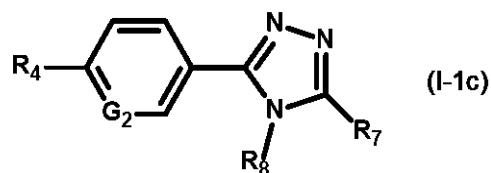
$C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_2 \sim C_4$ アルキルカルボニル、 $C_2 \sim C_6$ アルコシカルボニルまたは $-SF_5$ であり；さらに、 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} の1つは、オキソであり得る。

【0037】

実施形態（B2）：

式 I - 1 c

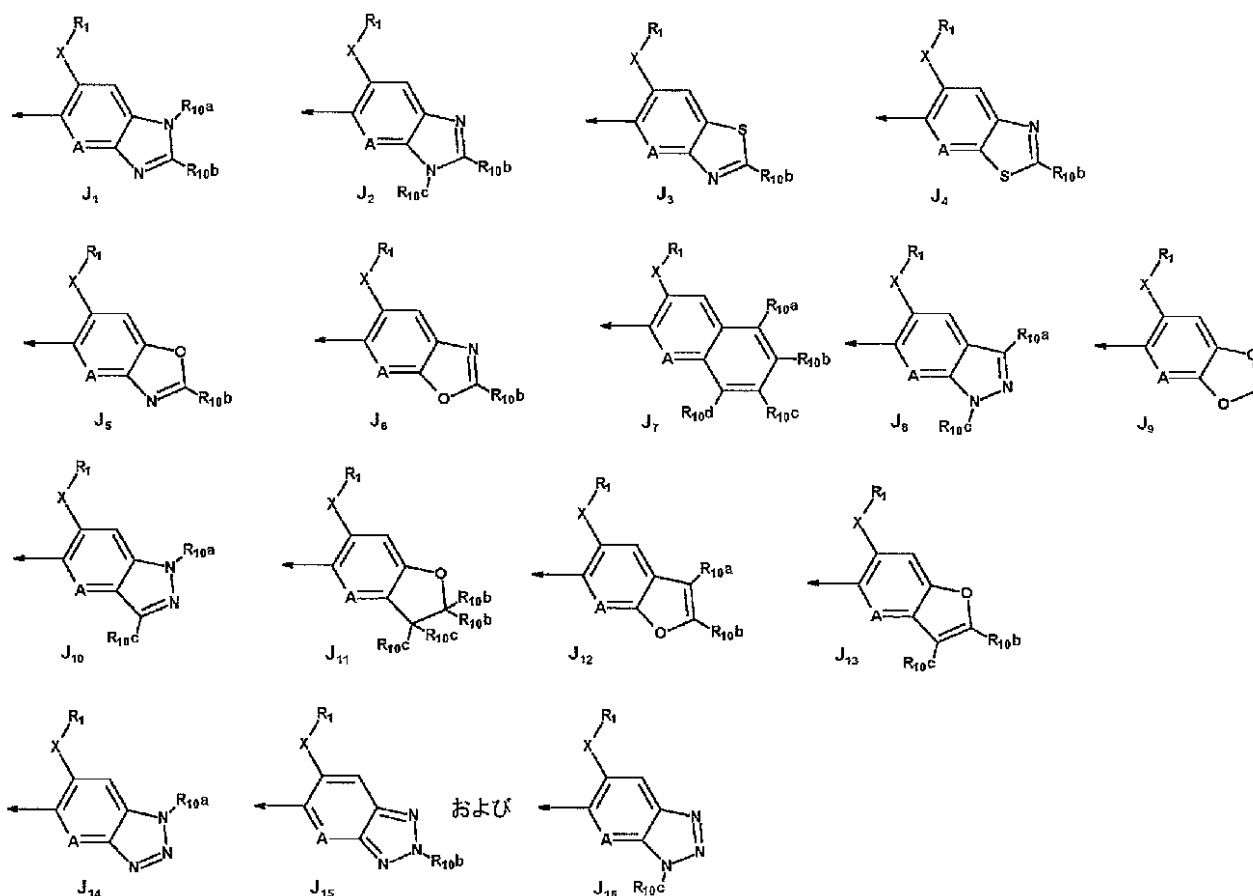
【化19】



10

の化合物がさらに好ましく、式中、 R_7 は、 $J_1 \sim J_{16}$

【化20】



20

30

40

（ここで、矢印は、基 R_8 を備えるトリアゾール環に対する基 J の結合点を表す）
 からなる群から選択され、および

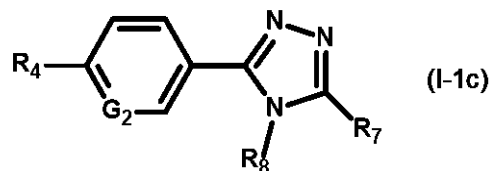
A 、 X 、 G_2 、 R_1 、 R_4 、 R_8 、 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、実施形態（B1）で定義されているとおりである。

【0038】

実施形態（B3）：

式 I - 1 c

【化 2 1】



の化合物がさらに好ましく、式中、 R_7 は、上記の実施形態（B 2）で定義されており、および

A は、C - H または N であり；

G_2 は、窒素または CR_3 であり；

X は、S、S(O) または SO_2 であり；

R_1 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R_8 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R_3 および R_4 は、相互に独立して、水素、ハロゲンまたは $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルであり；
または

R_3 および R_4 は、相互に独立して、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシまたはシアノであり；および

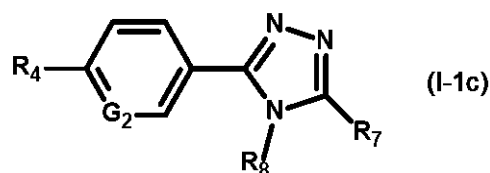
R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニル、 $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロハロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_2 \sim C_4$ アルキルカルボニルまたは $C_2 \sim C_6$ アルコキシカルボニルである。

【0039】

実施形態（B 4）：

式 I - 1 c

【化 2 2】



の化合物がさらに好ましく、式中、 R_7 は、上記の実施形態（B 2）で定義されており、および

A は、C - H または N であり；

G_2 は、窒素または CR_3 であり；

X は、S、S(O) または SO_2 であり；

R_1 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R_8 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R_3 および R_4 は、相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルファニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシまたはシアノであり；および

R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルキニル、 $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロハロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル、 $C_2 \sim C_4$ アルキルカルボニルまたは $C_2 \sim C_6$ アルコキシカルボニルである。

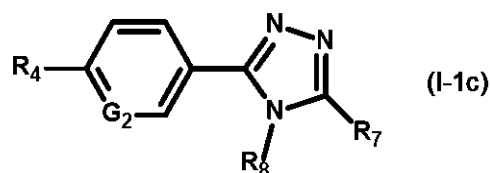
【 0 0 4 0 】

10

実施形態 (B 5) :

式 I - 1 c

【 化 2 3 】



20

の化合物がさらに好ましく、式中、 R_7 は、上記の実施形態 (B 2) で定義されており、および

A は、C - H または N であり ;

G_2 は、窒素または CR_3 であり ;

X は、S、S (O) または SO_2 であり ;

R_1 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル であり ;

R_8 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル であり ;

R_3 および R_4 は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル であり ; および

R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ ハロシクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロハロアルキル - $C_1 \sim C_4$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニルまたは $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニル である。

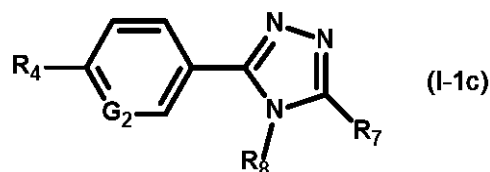
30

【 0 0 4 1 】

実施形態 (B 6) :

式 I - 1 c

【 化 2 4 】



40

の化合物がさらに好ましく、式中、 R_7 は、上記の実施形態 (B 2) で定義されており、および

A は、C - H または N であり ;

G_2 は、窒素または CR_3 であり ;

50

X は、S、S(O)またはSO₂であり；

R₁は、エチルであり；

R₈は、メチルであり；

R₃は、水素であり；

R₄は、トリフルオロメチルであり；および

R_{10a}、R_{10b}、R_{10c}およびR_{10d}は、相互に独立して、水素、ハロゲン、シアノ、C₁~C₆アルキル、C₃~C₆シクロアルキル、C₃~C₆シクロアルキル-C₁~C₄シクロアルキル、C₁~C₆ハロアルキル、C₃~C₆ハロシクロアルキル、C₃~C₆シクロハロアルキル-C₁~C₄シクロアルキル、C₁~C₆アルコキシ、C₁~C₄アルコキシC₁~C₄アルキル、C₁~C₆ハロアルコキシ、C₁~C₄アルキルチオ、C₁~C₄アルキルスルフィニル、C₁~C₄アルキルスルホニル、C₁~C₄ハロアルキルチオ、C₁~C₄ハロアルキルスルフィニルまたはC₁~C₄ハロアルキルスルホニルである。

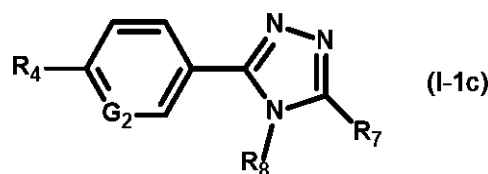
10

【0042】

実施形態(B7)：

式I-1c

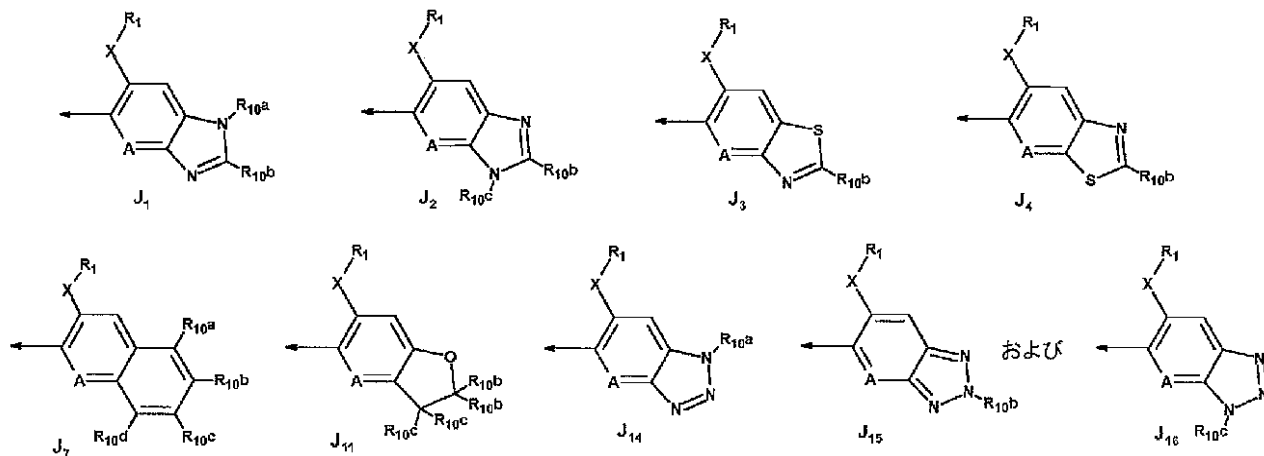
【化25】



20

の化合物がさらに好ましく、式中、R₇は、J₁~J₄、J₇、J₁₁およびJ₁₄~J₁₆

【化26】



30

からなる群から選択され、

Aは、C-HまたはNであり；

40

G₂は、窒素またはCR₃であり；

Xは、S、S(O)またはSO₂であり；

R₁は、エチルであり；

R₈は、メチルであり；

R₃は、水素であり；

R₄は、トリフルオロメチルであり；および

R_{10a}、R_{10b}、R_{10c}およびR_{10d}は、相互に独立して、水素、ハロゲン、シアノ、C₁~C₆アルキル、C₃~C₆シクロアルキル、C₃~C₆シクロアルキル-C₁~C₄シクロアルキル、C₁~C₆ハロアルキル、C₃~C₆ハロシクロアルキル、C₃~C₆シクロハロアルキル-C₁~C₄シクロアルキル、C₁~C₆アルコキシ、C₁~C₄アルコキシC₁~C₄アルキル

50

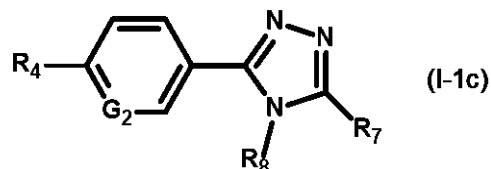
ル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルフィニルまたは $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルスルホニルである。

【0043】

実施形態 (B8) :

式 I - 1 c

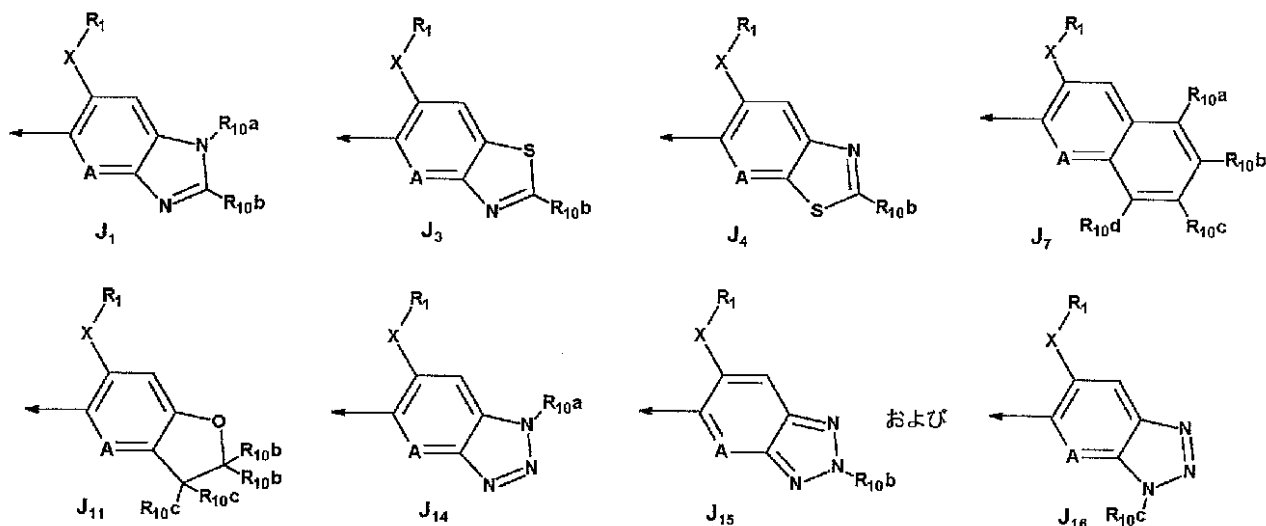
【化27】



10

の化合物がさらに好ましく、式中、 R_7 は、 J_1 、 J_3 、 J_4 、 J_7 、 J_{11} および $J_{14} \sim J_{16}$

【化28】



20

30

からなる群から選択され、

Aは、C - HまたはNであり；

G_2 は、窒素または CR_3 であり；

Xは、Sまたは SO_2 であり；

R_1 は、エチルであり；

R_8 は、メチルであり；

R_3 は、水素であり；

R_4 は、トリフルオロメチルであり；および

R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルまたは $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルである。

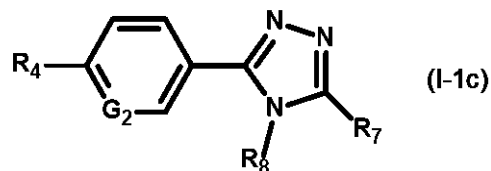
40

【0044】

実施形態 (B9) :

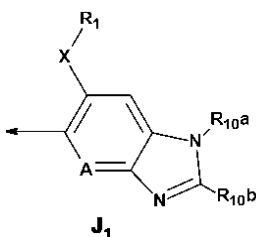
式 I - 1 c

【化 2 9】



の化合物がさらに好ましく、式中、 R_7 は、基 J_1

【化 3 0】



であり、

A は、C - H または N であり；

G_2 は、窒素であり；

X は、S または SO_2 であり；

R_1 は、エチルであり；

R_8 は、メチルであり；

R_4 は、トリフルオロメチルであり；および

R_{10a} および R_{10b} は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルである。

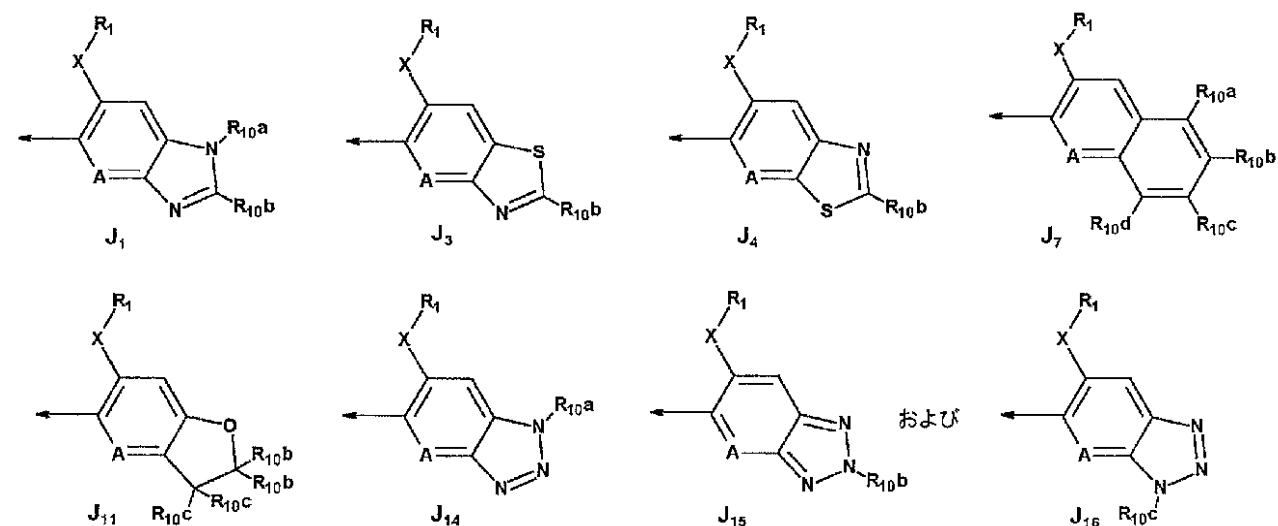
【0045】

式 I の化合物の顕著な群において、基 $G_1 \sim G_5$ によって形成された環は、両方とも $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルで置換され得るピリジルまたはピリミジルを表し；

R_8 は、メチルであり；および

R_7 は、 J_1 、 J_3 、 J_4 、 J_7 、 J_{11} および $J_{14} \sim J_{16}$

【化 3 1】



(ここで、矢印は、基 R_8 を備えるトリアゾール環に対する基 J の結合点を表す)

からなる群から選択され、式中、

各ラジカル X - R_1 は、エチルスルファニルまたはエチルスルホニルであり；および

R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} は、相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルまたは $C_1 \sim C_4$ アルコキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルである。

【 0 0 4 6 】

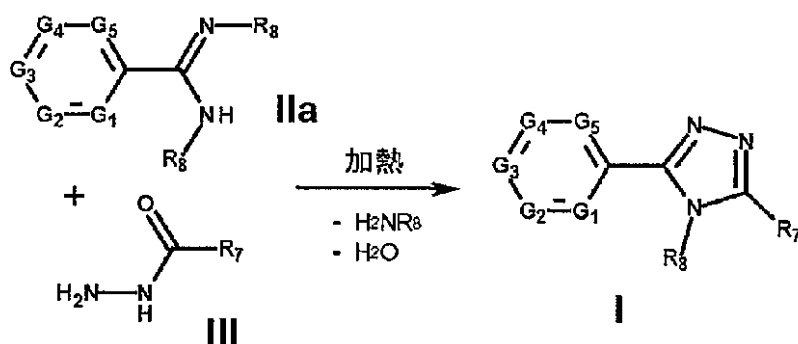
式 I の化合物を調製するための本発明に係るプロセスは、当業者に公知の方法によって行われる。より具体的には、X が S O (スルホキシド) および / または S O₂ (スルホン) である式 I の化合物のサブグループは、他の酸化剤の中でも、例えばメタクロロ過安息香酸 (m C P B A)、過酸化水素、オキシソ、過ヨウ素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウムまたは次亜塩素酸 t e r t - ブチルなどの試薬が使用される、X が S である対応する式 I のスルフィド化合物の酸化反応により入手され得る。この酸化反応は、一般に溶剤の存在下で行われる。この反応において用いられる溶剤の例としては、ジクロロメタンおよびクロロホルムなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素；メタノールおよびエタノールなどのアルコール；酢酸；水；およびこれらの混合物が挙げられる。この反応において用いられる酸化剤の量は、一般に、スルホキシド化合物 I を生成するための 1 モルのスルフィド化合物 I を基準として、1 ~ 3 モル、好ましくは 1 ~ 1.2 モルであり、およびスルホン化合物 I を生成するための 1 モルのスルフィド化合物 I を基準として、好ましくは 2 ~ 2.2 モルの酸化剤である。このような酸化反応は、例えば、国際公開第 2 0 1 3 / 0 1 8 9 2 8 号に開示されている。

10

【 0 0 4 7 】

式 I の化合物のサブグループ (式中、X は、S (スルフィド) であり、ここで、R₇、R₈、G₁、G₂、G₃、G₄ および G₅ は、上記に定義されているとおりである) は、
【化 3 2】

20

スキーム 1:

30

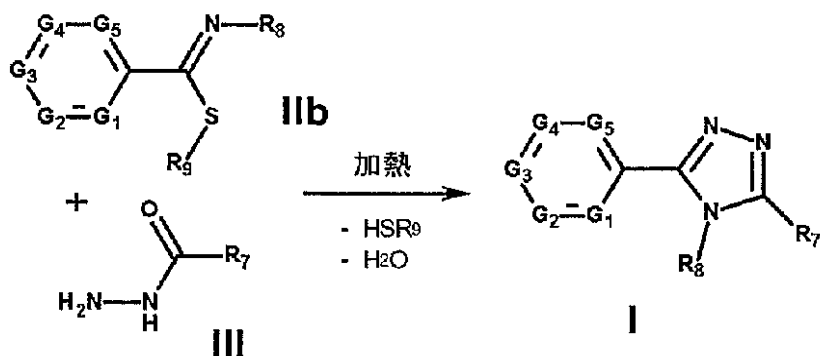
式 I I a のアミジン化合物またはその塩 (ヒドロハロゲン化物塩、好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩または任意の他の均等な塩など) (式中、R₈、G₁、G₂、G₃、G₄ および G₅ は、上記に定義されているとおりである) と、式 I I I のヒドラジド化合物またはその塩 (式中、R₇ は、上記に定義されているとおりであり、ここで、X は、S (スルフィド) である) とを、任意選択により例えば炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムといったアルカリ金属炭酸塩などの塩基の存在下でメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、ピリジン、酢酸、N, N - ジメチル - ホルムアミドまたは N, N - ジメチルアセタミドなどの溶剤中において 0 ~ 200、好ましくは 50 ~ 150 の温度、任意選択によりマイクロ波照射下で反応させることにより調製され得る (スキーム 1)。このようなプロセスは、例えば、G. Bonanomi et al., Chem Med Chem 2010, 5, 705 - 715 と同様に行われ得る。式 I I a の化合物は、炭素 - 窒素二重結合に係る任意の立体配置 (E もしくは Z または任意のこれらの混合物) で反応に供され得る。

40

【 0 0 4 8 】

あるいは、式 I の化合物のサブグループ (式中、X は、S (スルフィド) であり、R₇、R₈、G₁、G₂、G₃、G₄ および G₅ は、上記に定義されているとおりである) は、

【化 3 3】

スキーム2:

10

20

30

40

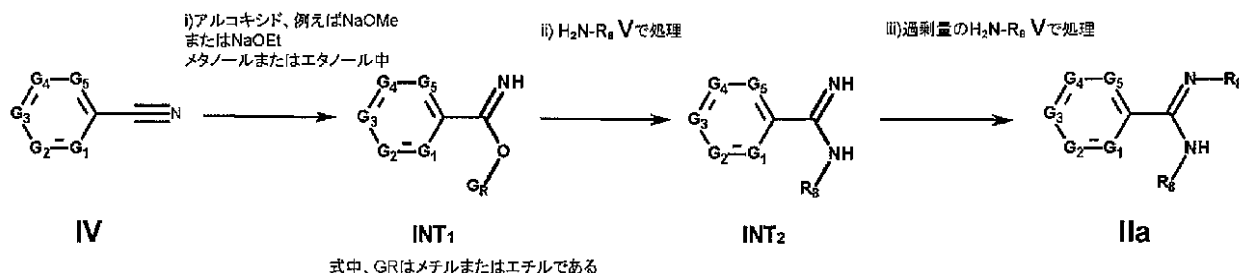
50

式 I I b のアルキルカルボキシイミドチオエート化合物またはその塩（好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩または任意の他の均等な塩など）（式中、 R_8 、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 および G_5 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 R_9 は、 C_{1-6} アルキルである）と、式 I I I のヒドラジド化合物またはその塩（好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩または任意の他の均等な塩など）（式中、 R_7 は、上記に定義されているとおりであり、および X は、 S （スルフィド）である）とを、任意選択によりアルカリ金属炭酸塩、例えば炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムなどの塩基の存在下、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、ピリジン、酢酸、 N, N -ジメチルホルムアミドまたは N, N -ジメチルアセタミドなどの溶剤中において $0 \sim 200$ 、好ましくは周囲温度 ~ 180 の温度で、任意選択によりマイクロ波の照射下で反応させることにより調製され得る（スキーム 2）。このようなプロセスは、例えば、M. H. Klingele et al, Eur. J. Org. Chem. 2004, 3422 - 3434 と同様に実施され得る。式 I I b の化合物は、炭素 - 窒素二重結合に係る任意の立体配置（ E もしくは Z または任意のこれらの混合物）で反応に供され得る。

【0049】

式 I I a の化合物またはその塩（ヒドロハロゲン化物塩、好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩または任意の他の均等な塩など）（式中、 R_8 、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 および G_5 は、上記に定義されているとおりである）は、

【化 3 4】

スキーム3:

式 I V のニトリル化合物（式中、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 および G_5 は、上記に定義されているとおりである）を、順次、

i) 触媒量（好ましくは $0.01 \sim 0.5$ 当量）または等モル量のアルコキシド、好ましくはナトリウムメトキシド（ NaOMe ）またはナトリウムエトキシド（ NaOEt ）と、メタノールまたはエタノールなどのアルコール溶剤中において $0 \sim 100$ の温度で反応させて、式 I N T₁ のイミデート中間体（またはその塩および / または互変異性体）を生成し；続いて、

i i) 式 V のアミン試薬

$R_8 - NH_2$ (V)

またはその塩（ヒドロハロゲン化物塩、好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩または任意の他の均等な塩など）（式中、 R_8 は、上記に定義されているとおりである）により、任意選択により酸（好ましくは塩酸もしくは臭化水素酸といったハロゲン化水素酸または任意の他の均等な酸など）の存在下において $0 \sim 180$ の温度で処理して、式 INT_2 のアミジン中間体（またはその塩および／もしくは互変異性体）を生成し；続いて、

i i i) 過剰量の式 V のアミン試薬またはその塩（ヒドロハロゲン化物塩、好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩または任意の他の均等な塩など）（式中、 R_8 は、上記に定義されているとおりである）により、好ましくは酸（好ましくは塩酸もしくは臭化水素酸といったハロゲン化水素酸または任意の他の均等な酸など）の存在下において $0 \sim 180$ の温度で処理して、式 IIa の化合物またはその塩および／もしくは互変異性体を形成することにより調製され得る（スキーム 3）。式 IIa の化合物は、炭素 - 窒素二重結合に係る任意の立体配置（E もしくは Z または任意のこれらの混合物）で単離されてもよい。ステップ i i) および i i i) は、組み合わせられて、例えば式 INT_1 の化合物から式 IIa の化合物を直接形成してもよい。ステップ i i) および／または i i i) は、マイクロ波照射下で実施されてもよく、各々は、任意選択により、加圧された容器内で実施されてもよい。式 INT_1 の化合物は、あるいは、当業者に公知であるピナー反応の条件下およびその変形形態で調製され得、典型的には、式 IV の化合物を、好ましくは塩酸といったハロゲン化水素酸により、メタノールまたはエタノールなどのアルコール試薬の存在下において $-40 \sim 50$ 、好ましくは $-20 \sim 20$ の温度で処理することにより調製し得る。式 IV の化合物から式 IIa の化合物を調製するための既述のプロセスは、中間体 INT_1 および／または INT_2 （これは、遊離塩基または塩（例えば、ヒドロハロゲン化物塩、より具体的には塩酸塩もしくは臭化水素酸塩または任意の他の均等な塩）として単離され得る）の単離および精製を含み得るが、しかしながら、このプロセスはワンポット調製として有利に行われる。 R_8 がメチルまたはエチルである特定の状況では、式 V のアミン試薬は、上記の反応において、気体として、塩（ヒドロハロゲン化物塩、好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩または任意の他の均等な塩など）として、またはメタノール、エタノール、テトラヒドロフランもしくは水などの溶剤中の溶液として用いられ得る。

10

20

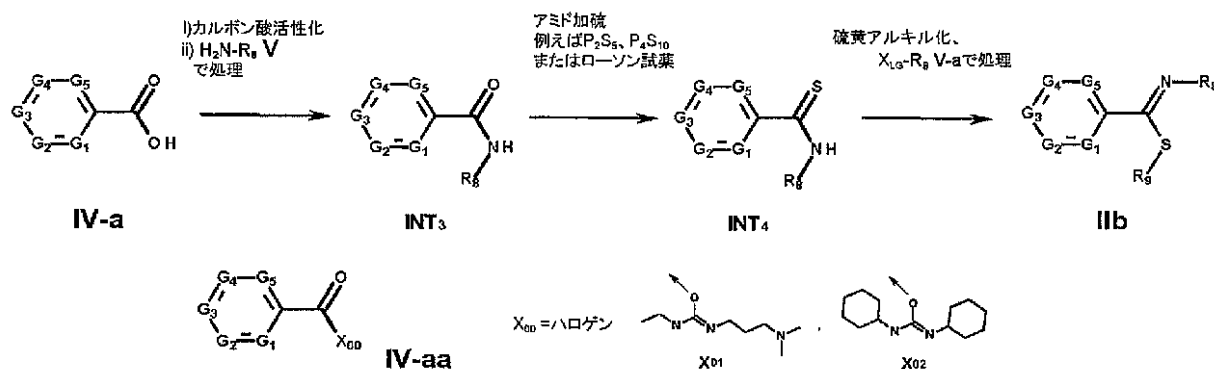
30

【0050】

式 IIb の化合物またはその塩（ヒドロハロゲン化物塩、好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩または任意の他の均等な塩など）（式中、 R_8 、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 および G_5 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 R_9 は、 C_{1-6} アルキルである）は、

【化 35】

スキーム 4:



40

式 INT_4 の化合物（式中、 R_8 、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 および G_5 は、上記に定義されているとおりである）と、式 V - a のアルキル化試薬（式中、 R_9 は、 C_{1-6} アルキルであり、

50

ここで、 X_{LG} は、ハロゲン（特に臭素またはヨウ素）などの脱離基；または脱離基 OSO_2R_{38} （式中、 R_{38} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、またはニトロもしくは $C_1 \sim C_3$ アルキルで任意選択により置換されたフェニル（特にメシレート、トリフレートまたはトシレートなどのスルホネート）である）；またはサルフェート（ R_9 がメチルである特定の状況において、例えば、アルキル化剤 $V-a$ を硫酸ジメチルとする）である）とを、好ましくは水素化ナトリウムまたは炭酸ナトリウム、炭酸カリウムまたは炭酸セシウムなどの好適な塩基の存在下でテトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、 N,N -ジメチルホルムアミド、 N,N -ジメチルアセタミド、 N -メチル-2-ピロリドンまたはジメチルスルホキシドなどの不活性溶剤中において反応させることにより調製され得る（スキーム4）。この変換に係る他の有利な塩基/溶剤の組み合わせはまた、メタノールまたはエタノールなどのアルコール溶剤中、 $0 \sim 100$ の温度、好ましくはおよそ室温において、例えば、アルコキシド、好ましくはナトリウムメトキシド（ $NaOMe$ ）またはナトリウムエトキシド（ $NaOEt$ ）である。式 IIb の化合物は、炭素-窒素二重結合に係る任意の立体配置（ E もしくは Z または任意のこれらの混合物）で単離されてもよい。このようなプロセスは、例えば、*M. H. Klingele et al., Eur. J. Org. Chem.* 2004, 3422-3434と同様に行われ得る。

【0051】

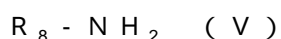
式 INT_4 の化合物（式中、 R_8 、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 および G_5 は、上記に定義されているとおりである）は、式 INT_3 の化合物（式中、 R_8 、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 および G_5 は、上記に定義されているとおりである）と、十硫化四リン（ P_4S_{10} ）（五硫化リン（ P_2S_5 ）とも呼ばれる）またはローソン試薬（2,4-ビス（4-メトキシフェニル）-1,3,2,4-ジチアジホスフェタン-2,4-ジチオン）などの加硫剤とを、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジオキサンまたはピリジンなどの不活性溶剤中において $0 \sim 200$ 、好ましくは $50 \sim 150$ の温度で、任意選択によりマイクロ波照射下で反応させることにより調製され得る。このようなプロセスは、例えば、*T. Ozturk et al., Chem. Rev.* 2010, 110, 3419-3478と同様に行われ得る。

【0052】

式 INT_3 の化合物（式中、 R_8 、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 および G_5 は、上記に定義されているとおりである）は、以下により調製され得る。

i) 活性種 $IV-aa$ （式中、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 および G_5 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 X_{00} は、ハロゲン、好ましくは塩素である）を形成するための、当業者に公知の方法であって、例えば *Tetrahedron*, 2005, 61(46), 10827-10852に記載されている方法による、式 $IV-a$ の化合物（式中、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 および G_5 は、上記に定義されているとおりである）の活性化。例えば、化合物 $IV-aa$ （式中、 X_{00} は、ハロゲン、好ましくは塩素である）は、 $IV-a$ を例えば塩化オキサリル（ $COCl$ ）₂または塩化チオニル（ $SOCl_2$ ）で触媒量の N,N -ジメチルホルムアミド（ DMF ）の存在下、塩化メチレン（ CH_2Cl_2 ）またはテトラヒドロフラン（ THF ）などの不活性溶剤中において $20 \sim 100$ 、好ましくは 25 の温度で処理することにより形成される。あるいは、式 $IV-a$ の化合物を例えば1-エチル-3-（3-ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド（ EDC ）またはジシクロヘキシルカルボジイミド（ DCC ）で処理することで、活性種 $IV-aa$ （式中、 X_{00} は、それぞれ X_{01} または X_{02} である）が生成されることとなり、これは、ピリジンまたはテトラヒドロフラン（ THF ）などの不活性溶剤中、任意選択によりトリエチルアミンなどの塩基の存在下において $50 \sim 180$ の温度で行われ；続いて、

ii) 式 INT_3 の化合物を形成するための、任意選択によりトリエチルアミンまたはピリジンなどの塩基の存在下、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンまたはトルエンなどの不活性溶剤中における、 $0 \sim 50$ の温度での、式 V



のアミン試薬またはその塩（ヒドロハロゲン化物塩、好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素

10

20

30

40

50

酸塩または任意の他の均等な塩など) (式中、 R_8 は、上記に定義されているとおりである) による活性種 I V - a a の処理。ピリジンおよびトリエチルアミンなどの一定の塩基を塩基および溶剤の両方として良好に採用し得る。

【0053】

式 I V の化合物および式 I V - a の化合物 (ヒドロハロゲン化物塩、好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩または任意の他の均等な塩など) (式中、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 および G_5 は、上記に定義されているとおりである) は、公知の化合物であり得るか、または文献中に記載されている公知の方法で調製可能である。

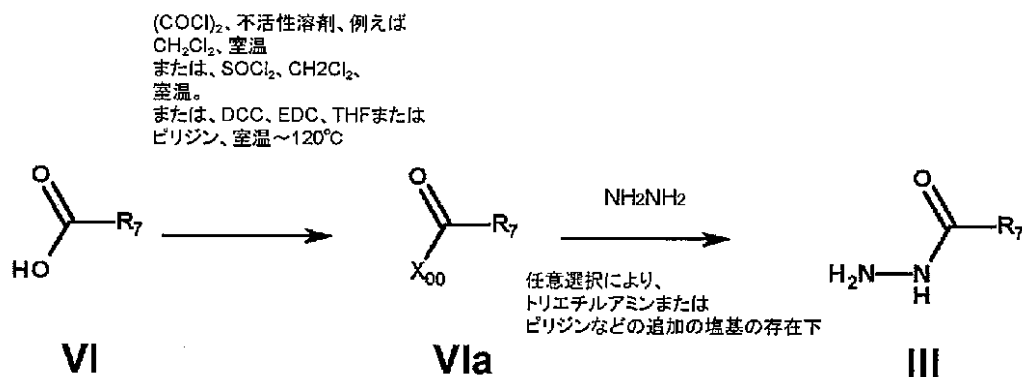
【0054】

式 I I I の化合物またはその塩 () (式中、 R_7 は、上記に定義されているとおりである) は、以下により調製され得る (スキーム 5)。

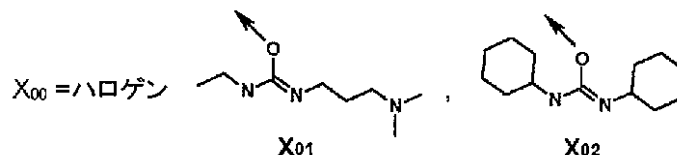
10

【化 3 6】

スキーム5:



20



30

i) 活性種 V I a (式中、 R_7 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 X_{00} は、ハロゲン、好ましくは塩素である) を形成するための、当業者に公知の方法であって、例えば Tetrahedron, 2005, 61 (46), 10827-10852 に記載されている方法による、式 V I の化合物 (式中、 R_7 は、上記に定義されているとおりである) の活性化。例えば、化合物 V I a (式中、 X_{00} は、ハロゲン、好ましくは塩素である) は、V I を例えば塩化オキサル (COCl)₂ または塩化チオニル (SOCl₂) で触媒量の N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) の存在下、塩化メチレン (CH₂Cl₂) またはテトラヒドロフラン (THF) などの不活性溶剤中において 20 ~ 100、好ましくは 25 の温度で処理することにより形成される。あるいは、式 V I の化合物を例えば 1 - エチル - 3 - (3 - ジメチルアミノプロピル) カルボジイミド (EDC) またはジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) で処理することで、活性種 V I a (式中、 X_{00} は、それぞれ X_{01} または X_{02} である) が生成されることとなり、これは、ピリジンまたはテトラヒドロフラン (THF) などの不活性溶剤中、任意選択によりトリエチルアミンなどの塩基の存在下において 50 ~ 180 の温度で行われ；続いて、

40

ii) 式 I I I の化合物を形成するための、任意選択によりトリエチルアミンまたはピリジンなどの塩基の存在下、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンまたはトルエンなどの不活性溶剤中における、0 ~ 50 の温度でのヒドラジン (NH₂NH₂) (またはその塩) (場合により好ましくはヒドラジン-水和物といった水和物形態) による活性種 V I a の処置。

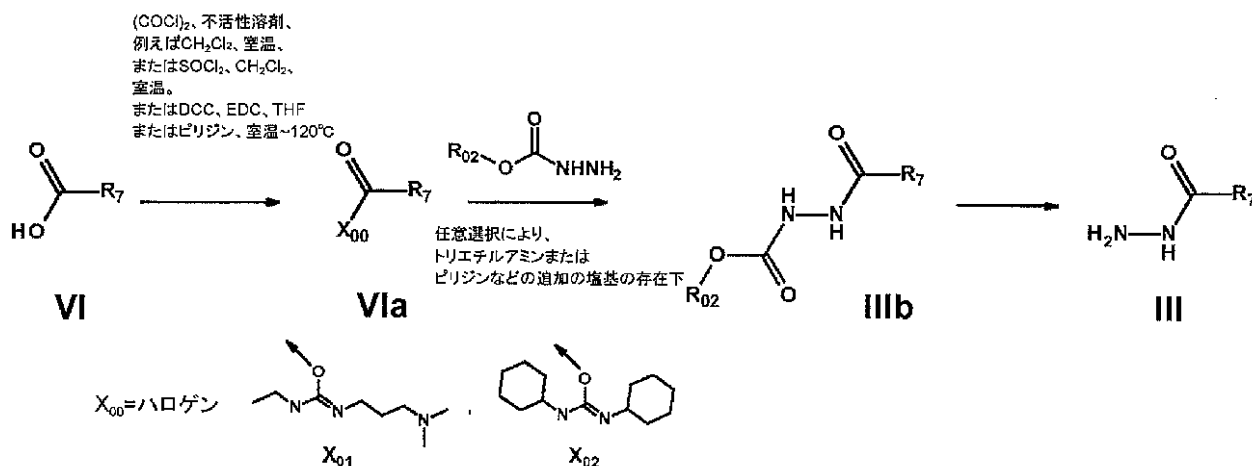
50

【0055】

あるいは、式Ⅲの化合物またはその塩（好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩またはトリフルオロ酢酸塩あるいは任意の他の均等な塩など）（式中、 R_7 は、上記に定義されているとおりである）は、

【化37】

スキーム6:



10

式Ⅲbの化合物（式中、 R_7 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 R_{02} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル（例えば、*t*-ブチル）、ベンジルまたは1個もしくは2個のメトキシで置換されたベンジルである）を、例えば好ましくは塩酸もしくは臭化水素酸といったハロゲン化水素酸またはトリフルオロ酢酸などの酸により、任意選択によりテトラヒドロフラン、ジオキサンまたはジクロロメタンなどの溶剤の存在下において0~150の温度で処理することにより調製可能である（スキーム6）。

20

【0056】

式Ⅲbの化合物（式中、 R_7 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 R_{02} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル（例えば、*t*-ブチル）、ベンジルまたは1個もしくは2個のメトキシで置換されたベンジルである）は、既述の式Ⅴaの化合物（式中、 R_{00} および R_7 は、上記に記載のとおりである）を、式NH₂NH-C(=O)OR₀₂のヒドラジン化合物（またはその塩）（式中、 R_{02} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル（例えば、*t*-ブチル）、ベンジルまたは1個もしくは2個のメトキシで置換されたベンジルである）により、任意選択によりトリエチルアミンまたはピリジンなどの塩基の存在下、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンまたはトルエンなどの不活性溶剤中において0~50の温度で処理することにより調製可能である。活性化種Ⅴaを形成するための式Ⅴの化合物の活性化は、上記のとおりである。式NH₂NH-C(=O)OR₀₂（またはその塩）の試薬（式中、 R_{02} は、上記に定義されているとおりである）は公知であるか、市販されているか、または当業者に公知の方法により調製され得る。

30

【0057】

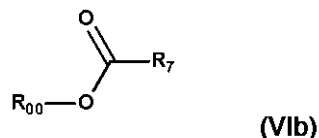
式Ⅴの化合物から式Ⅲの化合物を調製するための既述のプロセス（スキーム6）は、中間体ⅤaおよびⅢbの単離および精製を含み得るが、しかしながら、このプロセスはまた、粗ⅤaおよびⅢbをそれぞれの次のステップに關与させることによって有利に実施される。

40

【0058】

あるいは、式Ⅲの化合物またはその塩（好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩または任意の他の均等な塩など）（式中、 R_7 は、上記に定義されているとおりである）は、式Ⅴの化合物のエステル誘導体Ⅴb

【化 3 8】



(式中、 R_7 は、上記に定義されているとおりであり、および R_{00} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、好ましくはメチルまたはエチルである)に対する、 $20 \sim 150$ の温度における、好ましくはヒドラジン-水和物といった水和物の形態であり得るヒドラジン(またはその塩)による直接的な作用によって調製され得る。この反応は、メタノールまたはエタノールなどのアルコール系溶剤中において行われることが好ましい。このようなプロセスに係る記載は、例えば、M. H. Klingele et al, Eur. J. Org. Chem. 2004, 3422-3434に見出され得る。

【0059】

式VIおよびVIbの化合物(式中、 R_7 は、上記に定義されているとおりである)は、公知の化合物であり得るか、または文献中に記載されている公知の方法により調製可能である。特に、式VIbのエステル化合物(式中、 R_7 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 R_{00} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルである)は、対応する式VIのカルボン酸化合物(式中、 R_7 は、上記に定義されているとおりである)から、式 $R_{00}OH$ のアルコール(式中、 R_{00} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルである)との、任意選択により酸(硫酸など)の存在下または代わりに任意選択により例えば塩化オキサリル($(COCl)_2$)などの活性化剤の存在下における反応により調製され得る。このようなエステル化法は当業者に周知である。

【0060】

式VI-I2-1およびVI-I2-1aの化合物は、式VIの化合物の特定のサブグループ(式中、 R_7 は、式Iに定義されているとおりであり、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は、 L_1 および L_4 が結合している2個の炭素原子と一緒に芳香族複素環系を形成し、ここで、 L_1 は、 $N-R_{10a}$ であり、 L_2 は、 $C(R_{10b})_m$ であり、 m は、1であり、 L_3 は、窒素であり、および L_4 は、直接結合であり、 R_{10a} 、 R_{10b} 、 A 、 X および R_1 は、式Iに定義されているとおりである)を定義するものである。

【0061】

式VI-I2-1の化合物(式中、 X は、 S (スルフィド)である)は、

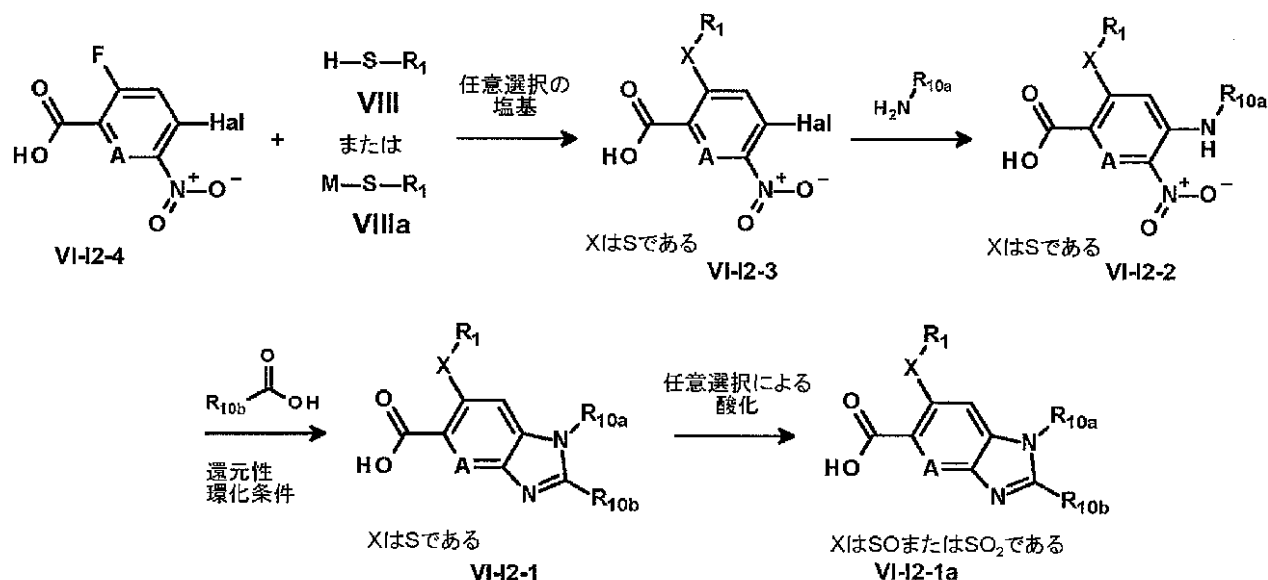
10

20

30

【化 3 9】

スキーム7:



10

式 VI - I 2 - 2 の化合物（式中、X は、S（スルフィド）であり、 R_{10a} 、A および R_1 は、上記に定義されているとおりである）と、式 $R_{10b}COOH$ の化合物（式中、 R_{10b} は、上記に定義されているとおりである）とを還元性環化条件下で反応させることにより調製可能である（スキーム 7）。このような還元性環化条件は、例えば、亜鉛粉剤および化合物 $R_{10b}COOH$ （ここで、 $R_{10b}COOH$ は、試薬および溶剤または希釈剤の両方として作用可能である）を 0 ~ 120、好ましくは 0 ~ 還流温度の温度で用いることにより達成可能である。

20

【0062】

式 VI - I 2 - 2 の化合物（式中、X は、S（スルフィド）であり、 R_{10a} 、A および R_1 は、上記に定義されているとおりである）は、式 VI - I 2 - 3 の化合物（式中、X は、S（スルフィド）であり、A および R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Hal は、例えば、フッ素、塩素または臭素（好ましくはフッ素または塩素）などのハロゲンである）と、式 $R_{10a}NH_2$ の試薬またはその塩（好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩または任意の他の均等な塩など）（式中、 R_{10a} は、上記に定義されているとおりである）とを任意選択により追加の塩基の存在下で反応させることにより調製可能である。この変換は、アルコール、アミド、エステル、エーテル、ニトリルおよび水などの好適な溶剤（または希釈剤）、特に好ましくはメタノール、エタノール、2, 2, 2 - トリフルオロエタノール、プロパノール、イソプロパノール、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセタミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、アセトニトリル、酢酸エチル、水またはこれらの混合物である好適な溶剤（または希釈剤）中において 0 ~ 150 の温度、好ましくは室温 ~ 反応混合物の沸点の範囲の温度で、任意選択によりマイクロ波の照射下またはオートクレーブを用いる加圧条件下で行うことが好ましい。

30

40

【0063】

式 VI - I 2 - 3 の化合物（式中、X は、S（スルフィド）であり、A および R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Hal は、例えば、フッ素、塩素または臭素（好ましくはフッ素または塩素）などのハロゲンである）は、式 VI - I 2 - 4 の化合物（式中、A は、上記に定義されており、ここで、Hal は、例えば、フッ素、塩素または臭素（好ましくはフッ素または塩素）などのハロゲンである）と、式 VI I I の試薬 R_1-SH (VI I I)

またはその塩（式中、 R_1 は、式 I に定義されているとおりである）とを、任意選択により例えば炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムといったアルカリ金属炭酸塩、または水素化

50

ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、または水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、またはナトリウムもしくはカリウム *t*-ブトキシドなどの好適な塩基の存在下、不活性溶剤中において好ましくは 25 ~ 120 の温度で反応させることにより調製可能である。用いられるべき溶剤の例としては、THF、エチレングリコールジメチルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテルおよび 1,4-ジオキサンなどのエーテル、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素、アセトニトリルなどのニトリル、または *N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセタミド、*N*-メチル-2-ピロリドン NMP もしくはジメチルスルホキシドなどの極性非プロトン性溶剤が挙げられる。式 V I I I の化合物の塩の例としては、式 V I I I a の化合物



10

(式中、 R_1 は、上記に定義されているとおりであり、および M は、例えば、ナトリウムまたはカリウムである) が挙げられる。

【0064】

式 V I - I 2 - 1 の化合物 (式中、置換基は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 X は、 S (スルフィド) である) の好適な酸化剤 (スキーム 7) による式 V I - I 2 - 1 a の化合物 (式中、 X は、 SO (スルホキシド) または SO_2 (スルホン) である) への酸化は、上記に既に記載した条件下で達成され得る。

【0065】

式 V I - I 2 - 4 の化合物 (式中、 A は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 $H a l$ は、例えば、フッ素、塩素または臭素 (好ましくはフッ素または塩素) などのハロゲンである) は公知であるか、市販されているか、または当業者に公知の方法により調製され得る。

20

【0066】

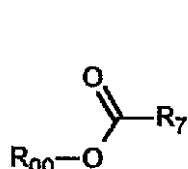
式 $R_{10a}NH_2$ の試薬またはその塩 (式中、 R_{10a} は、上記に定義されているとおりである)、および式 $R_{10b}COOH$ の試薬 (式中、 R_{10b} は、上記に定義されているとおりである) は公知であるか、市販されているか、または当業者に公知の方法により調製され得る。

【0067】

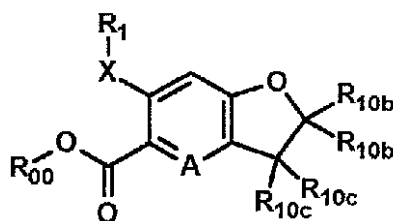
式 V I b - I 7 の化合物は、式 V I b の化合物の特定のサブグループを定義し、式中、 R_7 は、式 I に定義されているとおりであり、ここで、 R_{00} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は、 L_1 および L_4 が結合している 2 個の炭素原子と一緒になって部分飽和複素環系を形成し、ここで、 L_1 は、酸素であり、 L_2 は、 $C(R_{10b})_m$ (式中、 m は、2 である) であり、 L_3 は、 $C(R_{10c})_m$ (式中、 m は、2 である) であり、および L_4 は、直接結合であり、 R_{10b} 、 R_{10c} 、 A 、 X および R_1 は、式 I に定義されているとおりである。

30

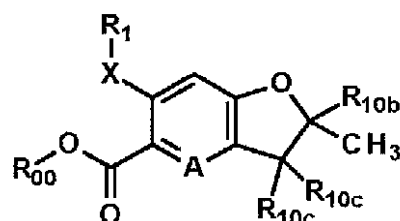
【化 40】



Vlb



Vlb-I7

Vlb-I7-1 X はSであるVlb-I7-1a X はSOまたはSO₂である

40

【0068】

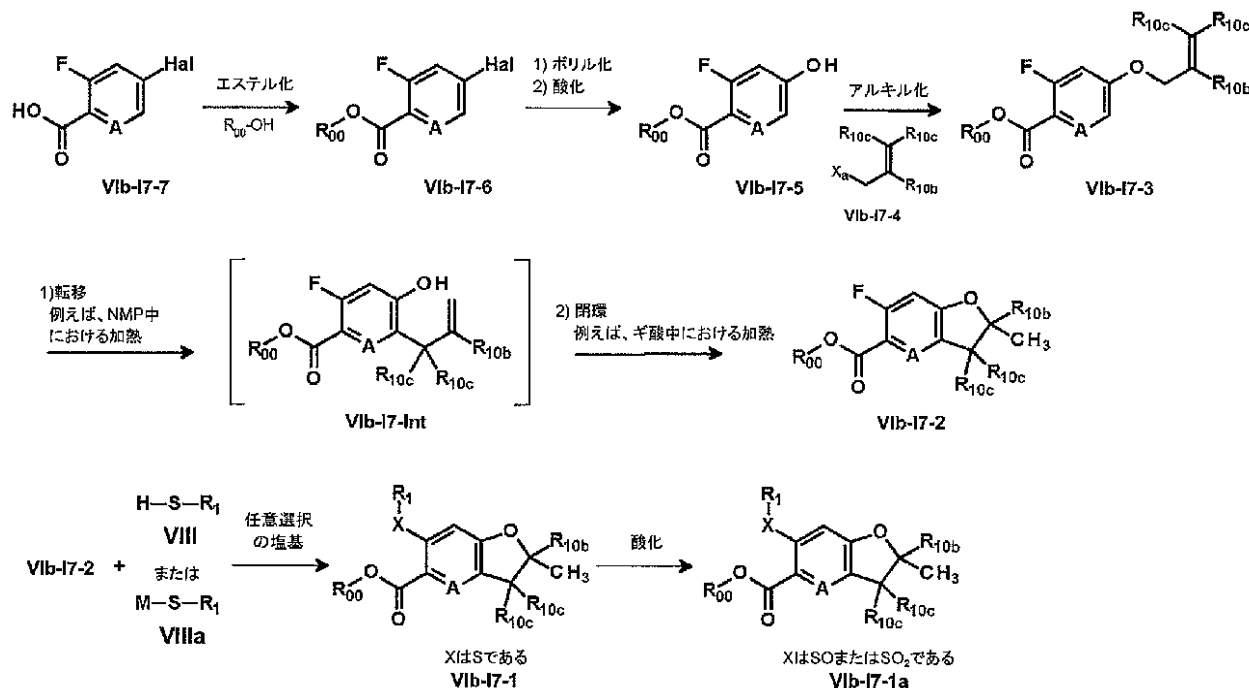
式 V I b - I 7 - 1 および V I b - I 7 - 1 a の化合物は、式 V I b - I 7 の化合物の特定のサブグループをさらに定義し、式中、1 個の基 R_{10b} は、メチルである。

【0069】

50

式 V I b - I 7 - 1 の化合物（式中、X は、S（スルフィド）である）は、
【化 4 1】

スキーム 8:



10

20

30

40

50

式 V I b - I 7 - 2 の化合物（式中、R_{10b}、R_{10c}およびAは、上記に定義されていると
おりであり、ここで、R₀₀は、C₁～C₄アルキルである）と、式 V I I I の試薬

R₁-S-H (V I I I)

またはその塩（式中、R₁は、式 I に定義されているとおりである）とを、任意選択によ
り例えば炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムといったアルカリ金属炭酸塩、または水素化
ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、または水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム
などのアルカリ金属水酸化物、またはナトリウムもしくはカリウム t - ブトキシドなどの
好適な塩基の存在下、不活性溶剤中において好ましくは 0 ～ 120 の温度で反応させる
ことにより調製可能である（スキーム 8）。用いられるべき溶剤の例としては、T H F、
エチレングリコールジメチルエーテル、t - ブチルメチルエーテルおよび 1, 4 - ジオキ
サンなどのエーテル、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素、アセトニトリルな
どのニトリル、または N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセタミド、N
- メチル - 2 - ピロリドンもしくはジメチルスルホキシドなどの極性非プロトン性溶剤が
挙げられる。式 V I I I の化合物の塩の例としては、式 V I I I a の化合物

R₁-S-M (V I I I a)

（式中、R₁は、上記に定義されているとおりであり、およびMは、例えば、ナトリウム
またはカリウムである）が挙げられる。

【0070】

式 V I b - I 7 - 1 の化合物（式中、置換基は、上記に定義されているとおりであり、
ここで、X は、S（スルフィド）である）の好適な酸化剤による式 V I b - I 7 - 1 a の
化合物（式中、X は、S O（スルホキシド）または S O₂（スルホン）である）への酸化
は、上記に既に記載した条件下で達成可能である。

【0071】

式 V I b - I 7 - 2 の化合物（式中、R_{10b}、R_{10c}およびAは、上記に定義されている
とおりであり、ここで、R₀₀は、C₁～C₄アルキルである）は、式 V I b - I 7 - 3 の化
合物（式中、R_{10b}、R_{10c}およびAは、上記に定義されているとおりであり、ここで、R
₀₀は、C₁～C₄アルキルである）から、以下を順次に行うことにより調製可能である。

1) クライゼン転移として公知である加熱条件下の転移反応。ここで、典型的には、式 V

I b - I 7 - 3 の化合物を 20 ~ 350 、好ましくは 80 ~ 280 の温度で N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセタミドまたは N - メチル - 2 - ピロリドン NMP などの不活性溶剤中において加熱する。このような反応および反応条件は当業者に周知であり、例えば Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis by Kurti, Laszlo; Czako, Barbara; Editors; 2005, page 88 を参照されたい。次いで、この熱転移における中間体生成物 V I b - I 7 - I n t が以下にさらに供される。

2) 閉環ステップ。ここで、典型的には、前記中間体生成物 V I b - I 7 - I n t を 20 ~ 250 、好ましくは 80 ~ 200 の温度において、ブレンステッド酸またはルイス酸の存在下で不活性溶剤中において加熱する。溶剤（または希釈剤）は、同時に酸として作用し得ることが有利であり、このような閉環ステップは、例えば、ギ酸または酢酸中において還流条件下で実施される。式 V I b - I 7 - 3 の化合物から式 V I b - I 7 - 2 の化合物を調製する既述のプロセスは、中間体 V I b - I 7 - I n t の単離および精製を含み得るが、しかしながら、このプロセスはまた、粗 V I b - I 7 - I n t を環化ステップ 2 に関与させることによって有利に実施される。

【0072】

式 V I b - I 7 - 3 の化合物（式中、 R_{10b} 、 R_{10c} および A は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 R_{00} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルである）は、式 V I b - I 7 - 5 の化合物（式中、A は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 R_{00} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルである）と、式 V I b - I 7 - 4 のハロアシル試薬（式中、 X_a は、ハロゲン脱離基、好ましくは塩素または臭素であり、ここで、 R_{10b} および R_{10c} は、上記に定義されているとおりである）とを、水素化ナトリウム、または炭酸ナトリウム、炭酸カリウムもしくは炭酸セシウムなどの塩基の存在下、任意選択により好ましくは触媒量のヨウ化ナトリウムまたはヨウ化カリウムなどの添加剤の存在下、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、N, N - ジメチル - ホルムアミド、N, N - ジメチルアセタミド、N - メチル - 2 - ピロリドンまたはジメチルスルホキシド（またはこれらの混合物）などの不活性溶剤中において 0 ~ 180 、好ましくは 20 ~ 150 の温度で、任意選択によりマイクロ波の照射下で反応させることにより調製可能である。式 V I b - I 7 - 3 のエーテルを形成するためのこのようなアルキル化反応は当業者により周知であり、例えば Organic Letters, 17 (12), 3118 - 3121; 2015; Tetrahedron, 2004, 60, 7973 - 7981、または Protective groups in organic synthesis (third edition, Theodora W. Greene, Peter G. M. Wuts 1999) p 262 に記載の条件に従って行うことが可能である。

【0073】

式 V I b - I 7 - 5 の化合物（式中、A は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 R_{00} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルである）は、式 V I b - I 7 - 6 の化合物（式中、A は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 R_{00} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、および Hal は、例えば、塩素、臭素またはヨウ素（好ましくは臭素またはヨウ素）などのハロゲンである）から、以下を順次に行うことにより調製可能である。

1) ポリル化反応。ここで、典型的には、式 V I b - I 7 - 5 の化合物をビスピナコールジボラン ($Bpin$)₂ とパラジウム触媒下で反応させる。ピナコールボレート官能基のこのような導入は、ジオキサンなどの非プロトン性溶剤中、好ましくは弱塩基（酢酸カリウム KOAc など）といった塩基の存在下で行われ得る。パラジウム dppf ジクロリドまたは Pd(dppf)Cl₂ としても知られている [1, 1' - ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン] ジクロロパラジウム (II) は、この種の反応に係る一般的な触媒である。他のパラジウム供給源/リガンドの組み合わせは、例えば、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムおよびトリシクロヘキシルホスフィンを含む。この反応は、0 ~ 反応混合物の沸点の温度で好ましく行われ、またはこの反応は、マイクロ波の照射

10

20

30

40

50

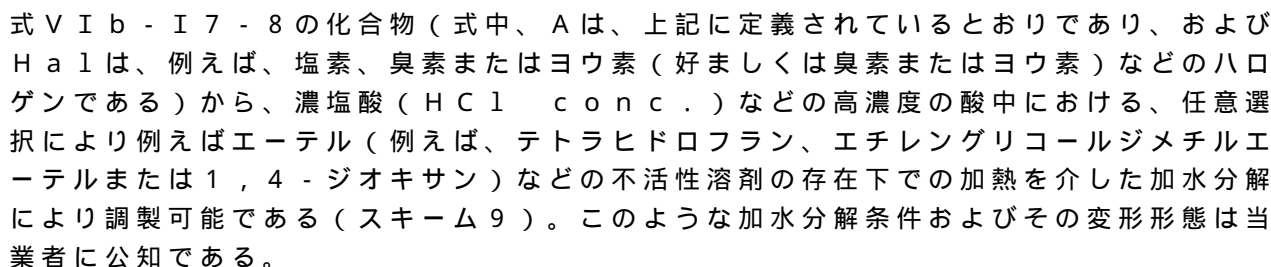
2) 酸化ステップ。ここで、典型的には、前記中間体生成物を、過酸化水素 H_2O_2 、例えば 30% H_2O_2 水溶液により、テトラヒドロフランまたはジオキサンなどの不活性溶剤中において 0 ~ 100 の温度、好ましくは約室温で処理する。式 V I b - I 7 - 6 の化合物から式 V I b - I 7 - 5 の化合物を調製する既述のプロセスは、ポリル化中間体の単離および精製を含み得るが、しかしながら、このプロセスはまた、前記粗中間体を酸化ステップ 2 に関与させることによって有利に実施される。

式 V I b - I 7 - 6 の化合物（式中、A は、上記に定義されているとおりであり、ここで、R₀₀ は、C₁ ~ C₄ アルキルであり、および H a l は、例えば、塩素、臭素またはヨウ素（好ましくは臭素またはヨウ素）などのハロゲンである）は、式 V I b - I 7 - 7 の化合物（式中、A は、上記に定義されているとおりであり、および H a l は、例えば、塩素、臭素またはヨウ素（好ましくは臭素またはヨウ素）などのハロゲンである）から、上記に既に記載した条件下における式 R₀₀ - O H のアルコール（式中、R₀₀ は、C₁ ~ C₄ アルキルである）を用いるエステル化ステップにより調製可能である。

式 V I b - I 7 - 4 のハロアリル試薬（式中、 X_a は、ハロゲン脱離基、好ましくは塩素または臭素であり、ここで、 R_{10b} および R_{10c} は、上記に定義されているとおりである）は公知であるか、市販されているか、または当業者に公知の方法により調製され得る。

式 V I b - I 7 - 7 の化合物（式中、A は、上記に定義されているとおりであり、および H a l は、例えば、塩素、臭素またはヨウ素（好ましくは臭素またはヨウ素）などのハロゲンである）は、

スキーム9:

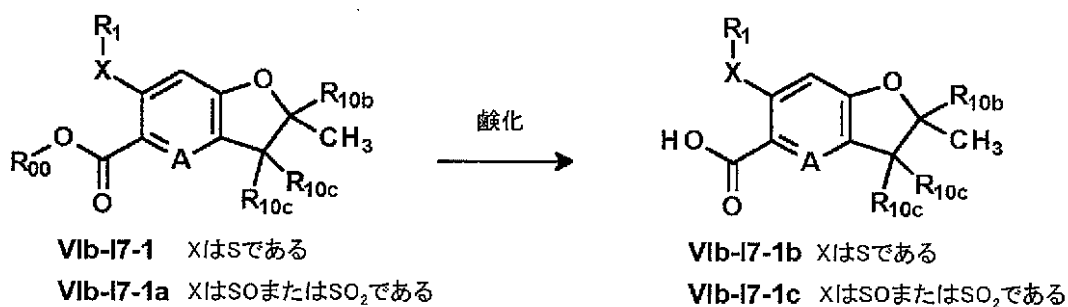


式 V I b - I 7 - 8 の化合物および式 V I b - I 7 - 7 の化合物（式中、A は、上記に定義されているとおりであり、および H a l は、例えば、塩素、臭素またはヨウ素（好ましくは臭素またはヨウ素）などのハロゲンである）は公知であるか、市販されているか、または当業者に公知の方法により調製され得る。

式 V I b - I 7 - 1 b の化合物（式中、X は、S（スルフィド）である）および式 V I b - I 7 - 1 c の化合物（式中、X は、S O（スルホキシド）または S O₂（スルホン）である）（これらの両方について、式中、R₁、R_{10b}、R_{10c} および A は、上記に定義されているとおりである）は、

【化 4 3】

スキーム10:



10

20

式 V I b - I 7 - 1 の化合物（式中、X は、S（スルフィド）である）、および式 V I b - I 7 - 1 a の化合物（式中、X は、S O（スルホキシド）または S O₂（スルホン）である）（これらの両方について、式中、R₁、R_{10b}、R_{10c} および A は、上記に定義されているとおりであり、ここで、R₀₀ は、C₁ ~ C₄ アルキルである）から、それぞれ鹼化反応により調製可能である（スキーム 10）。典型的には、塩基の存在下における水による加水分解といったこのような反応に係る条件は当業者に公知である（例えば、以下を用いる：メタノール、エタノール、テトラヒドロフランまたはジオキサン中の水性水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは水酸化リチウム、室温においてまたは最大で還流条件）。

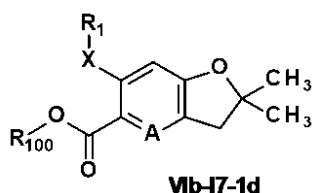
【0079】

式 V I b - I 7 - 1 d の化合物は、式 V I b - I 7 - 1、V I b - I 7 - 1 a、V I b - I 7 - 1 b および V I b - I 7 - 1 c の化合物の特定のサブグループを定義し、式中、X、R₁ および A は、上記に定義されているとおりであり、ここで、R₁₀₀ は、水素または C₁ ~ C₄ アルキルであり、および R_{10b} は、特定のメチルであり、および R_{10c} は、特定の水素である。

【0080】

式 V I b - I 7 - 1 d

【化 4 4】



30

（式中、X、R₁ および A は、上記の式 I で定義されているとおりであり、ここで、R₁₀₀ は、水素または C₁ ~ C₄ アルキル、好ましくはメチルまたはエチルである）のこのような化合物は、新規であり、本発明の式 I の化合物の調製のために特に開発されたものである。従って、式 V I b - I 7 - 1 d の化合物は、本発明のさらなる目的を構成するものである。式 I の化合物に係る好ましい置換基の定義は、式 V I b - I 7 - 1 d の化合物についても有効である。

40

【0081】

式 I - A 6 - 1 の化合物は、式 I の化合物の特定のサブグループを定義し、式中、R₇ は、式 I に定義されているとおりであり、L₁、L₂、L₃ および L₄ は、L₁ および L₄ が結合している 2 個の炭素原子と一緒に芳香族複素環系を形成し、ここで、L₁ は、窒素であり、L₂ は、C(R_{10b})_m（式中、m は、1 である）であり、L₃ は、S(O)_n（式中、m は、0 である）であり、および L₄ は、直接結合であり、R₈、G₁ ~ G₅、R_{10b}、A、X および R₁ は、式 I に定義されているとおりである。

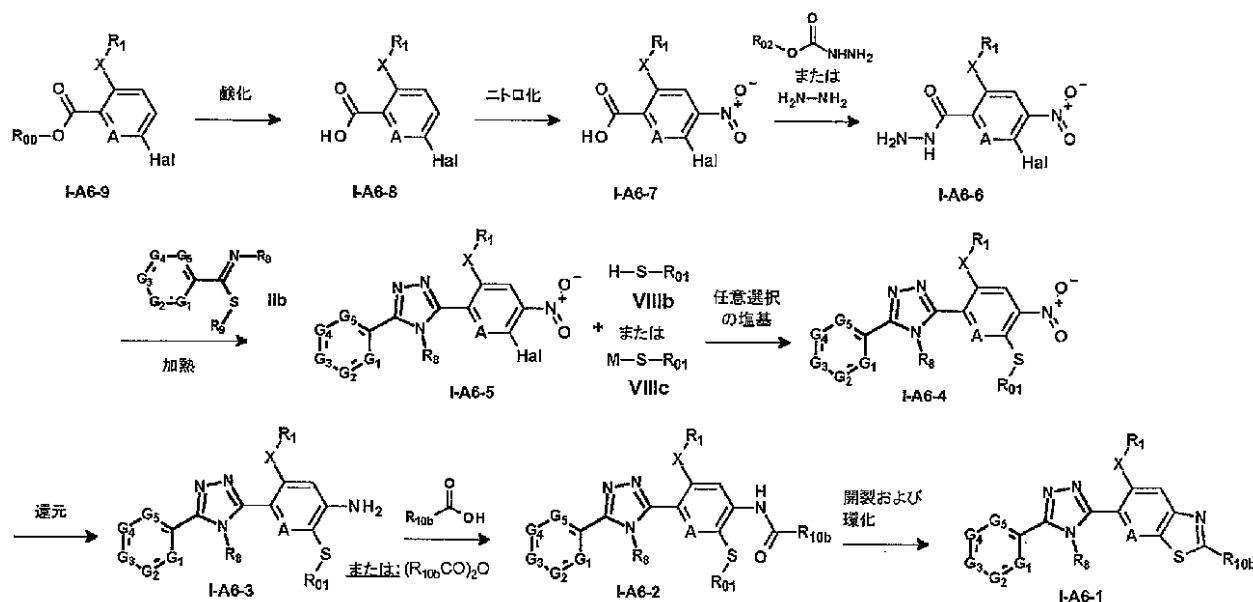
【0082】

式 I - A 6 - 1 の化合物は、

50

【化 4 5】

スキーム11:



10

20

式 I - A 6 - 2 の化合物（式中、 R_{01} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくは t -ブチルであり、および R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 R_{10b} 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりである）を例えばトリフルオロ酢酸またはトリフルオロ酢酸無水物で処理して、 R_{01} 基の開裂および付随的な閉環を達成することにより調製可能であり（スキーム 11）、ここで、トリフルオロ酢酸またはトリフルオロ酢酸無水物は、試薬および溶剤または希釈剤の両方として作用することが可能である。このような環化条件は、任意選択により、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン、トルエンまたはキシレンなどの不活性溶剤の存在下において $0 \sim 180$ 、好ましくは $20 \sim 150$ の温度で任意選択によりマイクロ波の照射下において実施され得る。

【0083】

式 I - A 6 - 2 の化合物（式中、 R_{01} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくは t -ブチルであり、および R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 R_{10b} 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりである）は、式 I - A 6 - 3 の化合物またはその塩（好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩またはトリフルオロ酢酸塩あるいは任意の他の均等な塩など）（式中、 R_{01} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくは t -ブチルであり、および R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりである）と、式 $R_{10b}C(O)OH$ の化合物または式 $(R_{10b}CO)_2O$ の化合物（式中、 R_{10b} は、上記に定義されているとおりである）とを任意選択により塩基の存在下で反応させることにより調製可能であり、ここで、式 $R_{10b}C(O)OH$ または式 $(R_{10b}CO)_2O$ の化合物は、試薬および溶剤または希釈剤の両方として作用することが可能である。この反応は、任意選択により、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、 N, N -ジメチルホルムアミド、 N, N -ジメチルアセタミド、 N -メチル-2-ピロリドンまたはジメチルスルホキシド（またはこれらの混合物）などの不活性溶剤の存在下において $0 \sim 180$ 、好ましくは $20 \sim 150$ の温度で任意選択によりマイクロ波の照射下において実施され得る。式 $R_{10b}C(O)OH$ の化合物は、式 $R_{10b}C(O)X_{00}$ の活性化種（式中、 X_{00} は、スキーム 5 で定義されているとおりである）（既述の式 VI の化合物の式 VI a の化合物への変換と同様）を形成するために、例えば塩化オキサリル $(COCl)_2$ などの活性化剤の存在下における活性化ステップが必要であり得る。

30

40

【0084】

式 I - A 6 - 3 の化合物またはその塩（好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩またはトリフルオロ酢酸塩あるいは任意の他の均等な塩など）（式

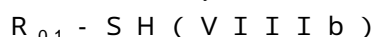
50

中、 R_{01} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくは t -ブチルであり、および R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりである)は、式I-A6-4の化合物(式中、 R_{01} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくは t -ブチルであり、および R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりである)を、例えば亜鉛粉剤および酢酸もしくはトリフルオロ酢酸またはこれらの混合物を用いて、あるいは分子水素(H_2)を用いて、任意選択により加圧下、通常、ニッケル、パラジウムまたは白金などの触媒の存在下、アルコール系溶剤(例えば、メタノールまたはエタノールなど)中において0 ~ 120、好ましくは30 ~ 還流温度の温度などの当業者に公知である条件下で還元することにより調製可能である。

【0085】

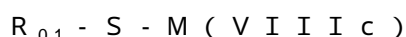
10

式I-A6-4の化合物(式中、 R_{01} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくは t -ブチルであり、および R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりである)は、式I-A6-5の化合物(式中、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 Hal は、例えば、フッ素、塩素または臭素(好ましくはフッ素または塩素)などのハロゲンである)と、式VII Ibの試薬



またはその塩(式中、 R_{01} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくは t -ブチルである)とを、任意選択により例えば炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムといったアルカリ金属炭酸塩、または水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、または水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、またはナトリウムもしくはカリウム t -ブトキシドなどの好適な塩基の存在下、不活性溶剤中において好ましくは0 ~ 120の温度で反応させることにより調製可能である。用いられるべき溶剤の例としては、THF、エチレングリコールジメチルエーテル、 t -ブチルメチルエーテルおよび1,4-ジオキサンなどのエーテル、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素、アセトニトリルなどのニトリル、または N,N -ジメチルホルムアミド、 N,N -ジメチルアセタミド、 N -メチル-2-ピロリドンもしくはジメチルスルホキシドなどの極性非プロトン性溶剤が挙げられる。式VII Ibの化合物の塩の例としては、式VII Icの化合物

20



(式中、 R_{01} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくは t -ブチルであり、および M は、例えば、ナトリウムまたはカリウムである)が挙げられる。

30

【0086】

式I-A6-5の化合物(式中、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 Hal は、例えば、フッ素、塩素または臭素(好ましくはフッ素または塩素)などのハロゲンである)は、式I-A6-6のヒドラジド化合物またはその塩(好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩またはトリフルオロ酢酸塩あるいは任意の他の均等な塩など)(式中、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 Hal は、例えば、フッ素、塩素または臭素(好ましくはフッ素または塩素)などのハロゲンである)と、式II bの化合物またはその塩(好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩または任意の他の均等な塩など)(式中、 R_8 および $G_1 \sim G_5$ は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 R_9 は、 C_{1-6} アルキルである)とを、変換[(III)+(IIb)-(I)、スキーム2]について上記に報告されているものと同様の条件下で反応させることにより調製可能である。

40

【0087】

式I-A6-6の化合物またはその塩(好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩またはトリフルオロ酢酸塩あるいは任意の他の均等な塩など)(式中、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 Hal は、例えば、フッ素、塩素または臭素(好ましくはフッ素または塩素)などのハロゲンである)は、式I-A6-7の化合物(式中、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 Hal は、例えば、フッ素、塩素または臭素(好ましくはフッ素または塩

50

素)などのハロゲンである)と、好ましくはヒドラジン-水和物といった水和物の形態であり得るヒドラジン(NH_2NH_2) (またはその塩)と、または式 $\text{NH}_2\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{OR}_{02}$ のヒドラジン化合物(またはその塩)(式中、 R_{02} は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル(例えば、*t*-ブチル)、ベンジルまたは1個もしくは2個のメトキシで置換されたベンジルである)とを、変換[(VI) (VIa) (III)、スキーム5]または変換[(VI) (VIa) (IIIb) (III)、スキーム6]について上記に報告されているものと同様の条件下で反応させることにより調製可能である。式I-A6-7の化合物(式中、A、Xおよび R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Halは、例えば、フッ素、塩素または臭素(好ましくはフッ素または塩素)などのハロゲンである)と、式 $\text{NH}_2\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{OR}_{02}$ のヒドラジン化合物(またはその塩)(式中、 R_{02}

10

20

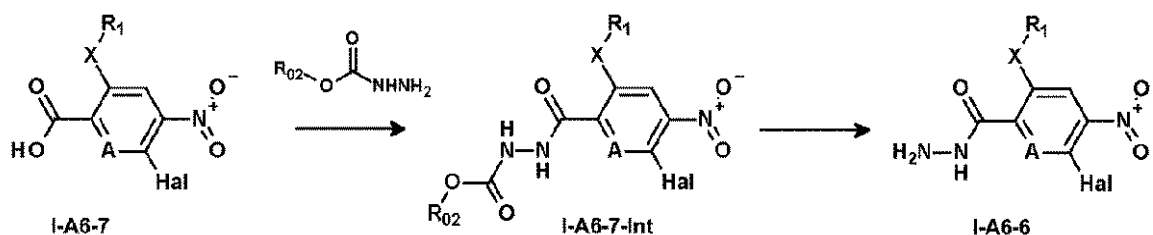
30

40

50

【化46】

スキーム11a:



当業者に公知であるDIC、EDC、HATU、HBTU、HCTUまたはPyBOPなどのアミドカップリング試薬の存在下、任意選択によりトリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミンまたはピリジンなどの塩基の存在下、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、*t*-ブチルメチルエーテルまたは1,4-ジオキサン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素、アセトニトリルなどのニトリル、またはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド、N-メチル-2-ピロリドンもしくはジメチルスルホキシドなどの極性非プロトン性溶剤などの溶剤中において0~120、好ましくは0~80の温度で達成して、式I-A6-7-Intの化合物(式中、A、Xおよび R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Halは、例えば、フッ素、塩素または臭素(好ましくはフッ素または塩素)などのハロゲンであり、および R_{02} は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル(例えば、*t*-ブチル)、ベンジルまたは1個もしくは2個のメトキシで置換されたベンジルである)を形成することも可能である(スキーム11a)。

【0088】

式I-A6-7-Intの化合物(式中、A、Xおよび R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Halは、例えば、フッ素、塩素または臭素(好ましくはフッ素または塩素)などのハロゲンであり、および R_{02} は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル(例えば、*t*-ブチル)、ベンジルまたは1個もしくは2個のメトキシで置換されたベンジルである)を、例えば好ましくは塩酸もしくは臭化水素酸といったハロゲン化水素酸またはトリフルオロ酢酸などの酸により、任意選択によりテトラヒドロフラン、ジオキサンまたはジクロロメタンなどの溶剤の存在下において0~150の温度で処理することで、式I-A6-6の化合物またはその塩(好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩またはトリフルオロ酢酸塩あるいは任意の他の均等な塩など)(式中、A、Xおよび R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Halは、例えば、フッ素、塩素または臭素(好ましくはフッ素または塩素)などのハロゲンである)が得られることとなる(スキーム6を参照されたい)。

【0089】

式I-A6-7の化合物(式中、A、Xおよび R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Halは、例えば、フッ素、塩素または臭素(好ましくはフッ素または塩

素)などのハロゲンである)は、式 I - A 6 - 8 の化合物(式中、A、Xおよび R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Halは、例えば、フッ素、塩素または臭素(好ましくはフッ素または塩素)などのハロゲンである)に対する、例えば発煙硝酸の使用、濃硫酸の存在下、0 ~ 120、好ましくは50 ~ 還流温度の温度などの当業者に公知である条件下におけるニトロ化反応によって調製可能である。

【0090】

式 I - A 6 - 8 の化合物(式中、A、Xおよび R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Halは、例えば、フッ素、塩素または臭素(好ましくはフッ素または塩素)などのハロゲンである)は、式 I - A 6 - 9 の化合物(式中、A、Xおよび R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Halは、例えば、フッ素、塩素または臭素(好ましくはフッ素または塩素)などのハロゲンであり、および R_{00} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルである)に対する鹼化反応によって調製可能である。典型的には、塩基の存在下における水による加水分解といったこのような反応に係る条件は当業者に公知である(例えば、以下を用いる:メタノール、エタノール、テトラヒドロフランまたはジオキサン中の水性水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは水酸化リチウム、室温においてまたは最大で還流条件)。

10

【0091】

式 I - A 6 - 9 の化合物(式中、A、Xおよび R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Halは、例えば、フッ素、塩素または臭素(好ましくはフッ素または塩素)などのハロゲンであり、および R_{00} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルである)は公知であるか、市販されているか、または当業者に公知の方法により調製され得る(特に実験の部、実施例 I 5、ステップ I 5.1を参照されたい)。式 $R_{10b}C(O)OH$ または式 $(R_{10b}CO)_2O$ の試薬(式中、 R_{10b} は、上記に定義されているとおりである)は公知であるか、市販されているか、または当業者に公知の方法により調製され得る。

20

【0092】

式 I - A 6 - 1 ~ I - A 6 - 9 (スキーム 11 および 11a) の任意の化合物(式中、置換基は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Xは、S(スルフィド)である)の好適な酸化剤による、対応する化合物(式中、Xは、SO(スルホキシド)または SO_2 (スルホン)である)への酸化は、上記に既に記載した条件下で達成され得る。

【0093】

式 I - A 8 - 1 の化合物は、式 I の化合物の特定のサブグループ(式中、 R_7 は、式 I に定義されているとおりであり、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は、 L_1 および L_4 が結合している2個の炭素原子と一緒に芳香族複素環系を形成し、ここで、 L_1 は、 $S(O)_n$ であり、nは、0であり、 L_2 は、 $C(R_{10b})_m$ であり、mは、1であり、 L_3 は、窒素であり、および L_4 は、直接結合であり、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 R_{10b} 、A、Xおよび R_1 は、式 I に定義されているとおりである)を定義する。

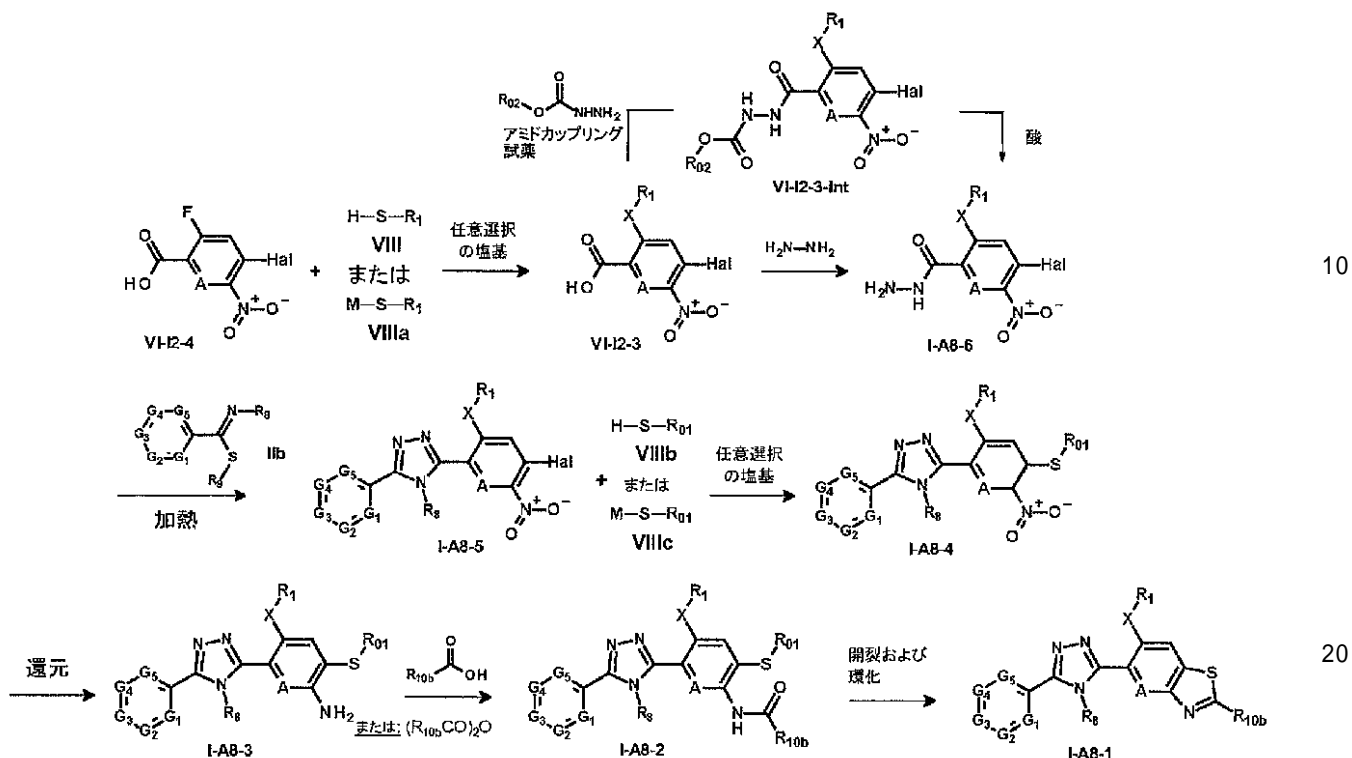
30

【0094】

式 I - A 8 - 1 の化合物は、

【化 4 7】

スキーム12:



式VI-I2-4の化合物(式中、Aは、上記に定義されているとおりであり、ここで、Halは、例えば、フッ素、塩素または臭素(好ましくはフッ素または塩素)などのハロゲンである)から、スキーム12の反応シーケンスに示されているステップを行うことにより調製可能である。式VI-I2-4の化合物の式VI-I2-3の化合物への変換は、スキーム7に既に記載した。式VI-I2-3の化合物の式I-A8-1の化合物への変換は、場合により反応シーケンス中の一定のステップの順番を変更することにより、および当業者に公知であるように反応条件をわずかに適応させることにより、スキーム11および11aに記載のステップ(I-A6-7のI-A6-1への転換に関する文章、記載および調製方法を参照されたい)と同様に達成することができ、ここで、既に記載されている置換基の定義のすべては、本明細書に示されている化合物についても有効である。

【0095】

式I-A8-1~I-A8-6(スキーム12)およびVI-I2-3の任意の化合物(式中、置換基は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Xは、S(スルフィド)である)の好適な酸化剤による、対応する化合物(式中、Xは、SO(スルホキシド)またはSO₂(スルホン)である)への酸化は、上記に既に記載した条件下で達成され得る。

【0096】

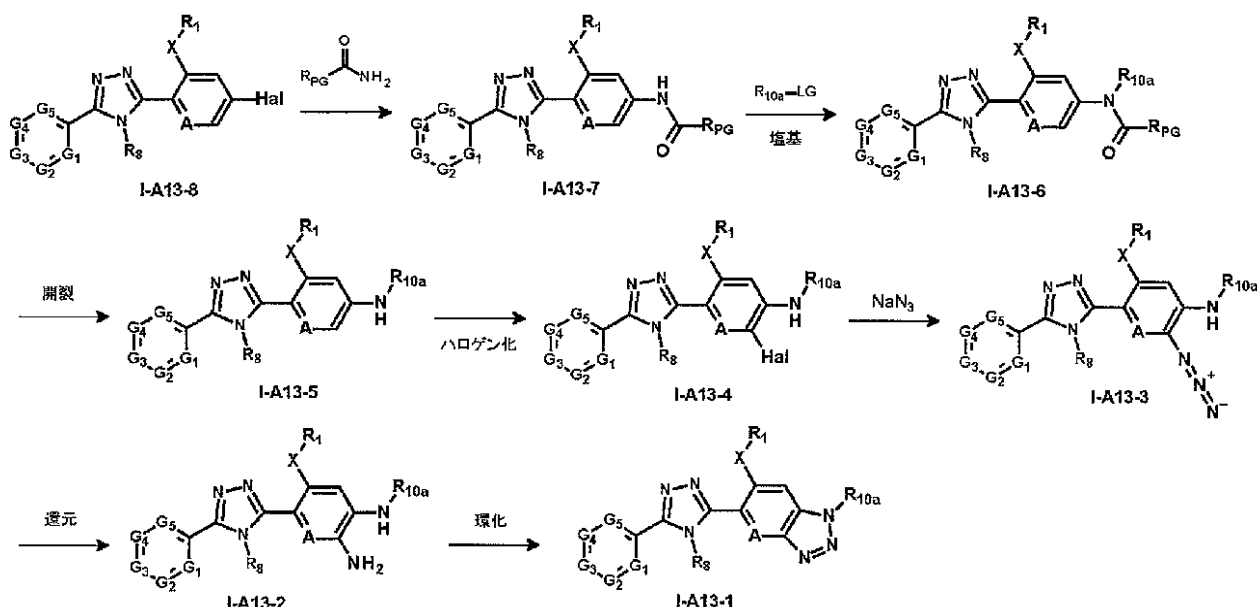
式I-A13-1の化合物は、式Iの化合物の特定のサブグループ(式中、R₇は、式Iに定義されているとおりであり、L₁、L₂、L₃およびL₄は、L₁およびL₄が結合している2個の炭素原子と一緒に芳香族複素環系を形成し、ここで、L₁は、C(R_{10a})_mであり、mは、1であり、L₂は、窒素であり、L₃は、窒素であり、およびL₄は、直接結合であり、R₈、G₁~G₅、R_{10a}、A、XおよびR₁は、式Iに定義されているとおりである)を定義する。

【0097】

式I-A13-1の化合物は、

【化 4 8】

スキーム13:



10

式 I - A 13 - 2 の化合物（式中、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 R_{10a} 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりである）を、例えば亜硝酸ナトリウムにより、水および鉱酸、または酢酸などの有機酸の存在下、任意選択により不活性溶剤の存在下において $-10 \sim 80$ の温度、好ましくは $0 \sim 50$ の温度で処理して環化を達成することにより調製可能である（スキーム 13）。

20

【0098】

式 I - A 13 - 2 の化合物（式中、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 R_{10a} 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりである）は、式 I - A 13 - 3 の化合物（式中、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 R_{10a} 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりである）と、例えばトリアルキル-またはトリアリールホスフィン、好ましくはトリフェニルホスフィンといった三価のリン化合物とを反応させ、およびインサイチュで、生成されたイミノホスホラン（またはアザ-イリド、シュタウディングー反応）を水により、任意選択により塩酸または臭化水素酸などの酸の存在下で加水分解することにより調製可能である。総じて、式 I - A 13 - 3 のアジド化合物は、この変換において形式的な還元に従って式 I - A 13 - 2 の第一級アミン化合物が形成される。この反応は、テトラヒドロフランまたはジオキサンなどの不活性溶剤中において $0 \sim 180$ 、好ましくは $20 \sim 150$ の温度で、任意選択によりマイクロ波の照射下で実施され得る。あるいは、式 I - A 13 - 3 のアジド化合物は、分子水素（ H_2 ）を用い、任意選択により加圧下において、通常、ニッケル、パラジウムまたは白金などの触媒の存在下、不活性溶剤（例えば、酢酸エチル、メタノールまたはエタノールなど）中において $0 \sim 120$ 、好ましくは $30 \sim$ 還流温度の温度で式 I - A 13 - 2 のアミノ化合物に還元され得る。

30

40

【0099】

式 I - A 13 - 3 の化合物（式中、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 R_{10a} 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりである）は、式 I - A 13 - 4 の化合物（式中、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 R_{10a} 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 Hal は、例えば、塩素、臭素またはヨウ素（好ましくは塩素または臭素）などのハロゲンである）と、例えばアジ化ナトリウム（ NaN_3 ）とを、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、 N, N -ジメチルホルムアミド、 N, N -ジメチルアセタミド、 N -メチル-2-ピロリドンまたはジメチルスルホキシド（またはこれらの混合物）などの不活性溶剤中において $0 \sim 180$ 、好ましくは $20 \sim 150$ の温度で、任意選択によりマイクロ波の照射下で反応させることにより調製可能である。

50

【0100】

式 I - A 1 3 - 4 の化合物（式中、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 R_{10a} 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 Hal は、例えば、塩素、臭素またはヨウ素（好ましくは塩素または臭素）などのハロゲンである）は、例えば、式 I - A 1 3 - 5 の化合物（式中、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 R_{10a} 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりである）と、 N -クロロスクシンイミド（ NCs ）、 N -ブロモスクシンイミド（ NBS ）もしくは N -ヨード-スクシンイミド（ NIS ）などのハロゲン化試薬、または代わりに塩素、臭素もしくはヨウ素との反応を含むハロゲン化反応により調製可能である。このようなハロゲン化反応は、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、酢酸、エーテル、アセトニトリルまたは N, N -ジメチルホルムアミドなどの不活性溶剤中において20～200、好ましくは室温～100の温度で実施される。

10

【0101】

式 I - A 1 3 - 5 の化合物（式中、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 R_{10a} 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりである）は、式 I - A 1 3 - 6 の化合物（式中、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 R_{10a} 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 R_{PG} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ（例えば、 t -ブチルオキシ）、ベンジルオキシ、または1個もしくは2個のメトキシで置換されたベンジルオキシであり、好ましくは、 R_{PG} は、 t -ブチルオキシである）を、例えば好ましくは塩酸もしくは臭化水素酸といったハロゲン化水素酸またはトリフルオロ酢酸などの酸により、任意選択により水の存在下、任意選択によりテトラヒドロフラン、ジオキサンまたはジクロロメタンなどの溶剤の存在下において0～150の温度で処理することにより調製可能である。

20

【0102】

式 I - A 1 3 - 6 の化合物（式中、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 R_{10a} 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 R_{PG} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ（例えば、 t -ブチルオキシ）、ベンジルオキシ、または1個もしくは2個のメトキシで置換されたベンジルオキシであり、好ましくは、 R_{PG} は、 t -ブチルオキシである）は、式 I - A 1 3 - 7 の化合物（式中、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 R_{PG} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ（例えば、 t -ブチルオキシ）、ベンジルオキシ、または1個もしくは2個のメトキシで置換されたベンジルオキシであり、好ましくは、 R_{PG} は、 t -ブチルオキシである）と、式 $R_{10a} - LG$ の試薬（式中、 R_{10a} は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 LG は、ハロゲン、好ましくはヨウ素、臭素または塩素などの脱離基である）とを、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムまたは水素化ナトリウムなどの塩基の存在下、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、 N, N -ジメチル-ホルムアミド、 N, N -ジメチルアセタミドまたはアセトニトリルなどの適切な溶剤中において0～150の温度で反応させることにより調製可能である。

30

【0103】

式 I - A 1 3 - 7 の化合物（式中、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 R_{PG} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ（例えば、 t -ブチルオキシ）、ベンジルオキシ、または1個もしくは2個のメトキシで置換されたベンジルオキシであり、好ましくは、 R_{PG} は、 t -ブチルオキシである）は、式 I - A 1 3 - 8 の化合物（式中、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 Hal は、例えば、塩素、臭素またはヨウ素（好ましくは臭素またはヨウ素）などのハロゲンである）と、式 $R_{PG}C(O)NH_2$ の試薬（式中、 R_{PG} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ（例えば、 t -ブチルオキシ）、ベンジルオキシ、または1個もしくは2個のメトキシで置換されたベンジルオキシであり、好ましくは、 R_{PG} は、 t -ブチルオキシである）とを、例えばテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、または2-ジシクロ-ヘキシルホスフィノ-2', 4', 6'-トリイソプロピルピフェニルトリシクロヘキシルホスファン $XPhos$ 、（1, 1'-ビス（ジフェニル-ホスフィノ）フェロセン）ジクロロパラジウム-ジクロロメタン（1:1錯体

40

50

）もしくはクロロ（ 2 - ジシクロ - ヘキシルホスフィノ - 2' , 4' , 6' - トリイソプロピル - 1 , 1' - ビフェニル ） [2 - (2' - アミノ - 1 , 1' - ビフェニル)] パラジウム (I I) (X P h o s パラダサイクル) などのホスフィンリガンドの存在下における酢酸パラジウム (I I) もしくはトリス (ジベンジリデン - アセトン) ジパラジウム (0) といったパラジウム系触媒の存在下、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、リン酸三カリウムまたはフッ化セシウムといった塩基の存在下において、例えばジオキサン、アセトニトリルまたは N , N - ジメチルホルムアミドといった溶剤または溶剤混合物中で好ましくは不活性雰囲気下において反応させることにより調製可能である。この反応温度は、好ましくは、室温 ~ 反応混合物の沸点の範囲であり得、またはこの反応は、マイクロ波の照射下で実施され得る。

10

【 0 1 0 4 】

式 $R_{10a} - LG$ の試薬 (式中、 R_{10a} および LG は、上記に定義されているとおりである)、および式 $R_{PG}C(O)NH_2$ の試薬 (式中、 R_{PG} は、上記に定義されているとおりである) は公知であるか、市販されているか、または当業者に公知の方法により調製され得る。式 I - A 1 3 - 8 の化合物 (式中、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 A 、 X および R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 Hal は、例えば、塩素、臭素またはヨウ素 (好ましくは臭素またはヨウ素) などのハロゲンである) は公知の化合物であり、例えば国際公開第 2 0 1 7 / 0 1 6 9 1 0 号に記載の方法によって調製され得る。

【 0 1 0 5 】

式 I - A 1 3 - 1 ~ I - A 1 3 - 8 (スキーム 1 3) の任意の化合物 (式中、置換基は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 X は、 S (スルフィド) である) の好適な酸化剤による、対応する化合物 (式中、 X は、 SO (スルホキシド) または SO_2 (スルホン) である) への酸化は、上記に既に記載した条件下で達成され得る。

20

【 0 1 0 6 】

式 I - A 9 - 1 の化合物は、式 I の化合物の特定のサブグループを定義し、式中、 R_7 は、式 I に定義されているとおりであり、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は、 L_1 および L_4 が結合している 2 個の炭素原子と一緒に芳香族複素環系を形成し、ここで、 L_1 は、 $C(R_{10a})_m$ であり、 m は、1 であり、 L_2 は、窒素であり、 L_3 は、窒素であり、および L_4 は、直接結合であり、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 R_{10a} 、 A 、 X および R_1 は、式 I に定義されているとおりである。

30

【 0 1 0 7 】

式 I - A 1 8 - 1 の化合物は、式 I の化合物の特定のサブグループを定義し、式中、 R_7 は、式 I に定義されているとおりであり、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は、 L_1 および L_4 が結合している 2 個の炭素原子と一緒に芳香族複素環系を形成し、ここで、 L_1 は、窒素であり、 L_2 は、 $C(R_{10b})_m$ であり、 m は、1 であり、 L_3 は、窒素であり、および L_4 は、直接結合であり、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 R_{10b} 、 A 、 X および R_1 は、式 I に定義されているとおりである。

【 0 1 0 8 】

式 I - A 1 0 - 1 の化合物は、式 I の化合物の特定のサブグループを定義し、式中、 R_7 は、式 I に定義されているとおりであり、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は、 L_1 および L_4 が結合している 2 個の炭素原子と一緒に芳香族複素環系を形成し、ここで、 L_1 は、窒素であり、 L_2 は、窒素であり、 L_3 は、 $C(R_{10c})_m$ であり、 m は、1 であり、および L_4 は、直接結合であり、 R_8 、 $G_1 \sim G_5$ 、 R_{10c} 、 A 、 X および R_1 は、式 I に定義されているとおりである。

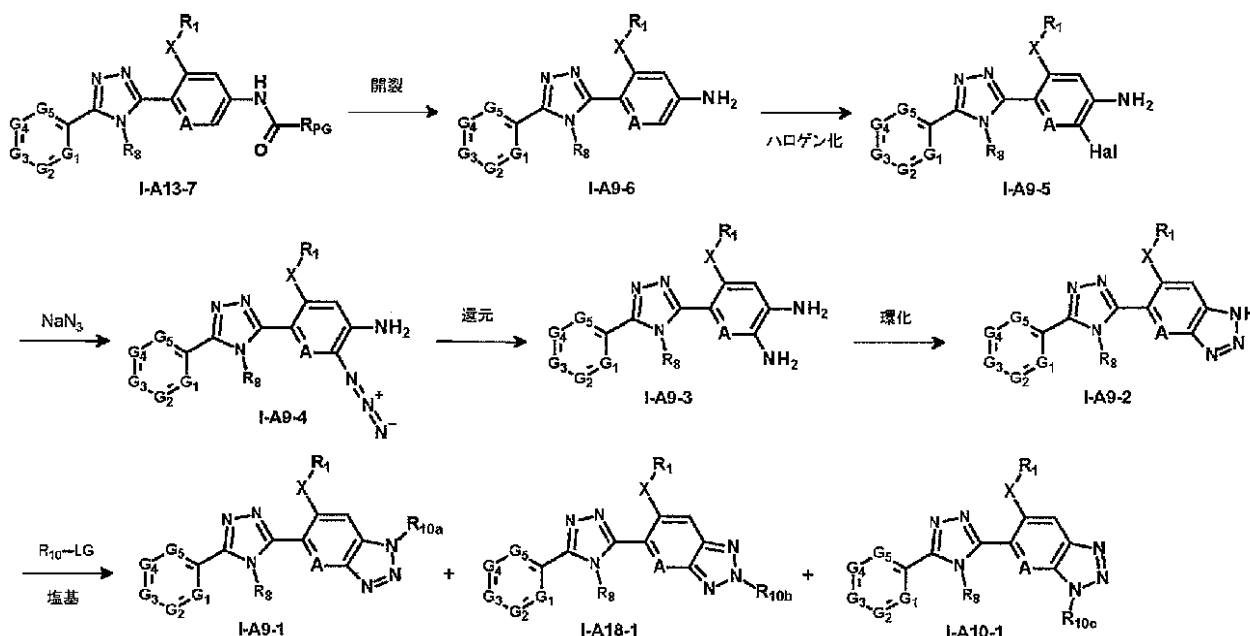
40

【 0 1 0 9 】

式 I - A 9 - 1、I - A 1 8 - 1 および I - A 1 0 - 1 の化合物は、

【化 4 9】

スキーム14:



10

20

30

式 I - A 9 - 2 の化合物 (式中、R₈、G₁ ~ G₅、A、X および R₁ は、上記に定義されているとおりである) と、式 R₁₀ - L G の試薬 (式中、R₁₀ は、上記の R_{10a}、R_{10b} および R_{10c} (これはスキーム 1 4 内において均等である) として定義され、ここで、L G は、ハロゲン、好ましくはヨウ素、臭素または塩素などの脱離基である) とを、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムまたは水素化ナトリウムなどの塩基の存在下、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、N, N - ジメチル - ホルムアミド、N, N - ジメチルアセタミドまたはアセトニトリルなどの適切な溶剤中において 0 ~ 1 5 0 の温度で反応させることにより調製可能である (スキーム 1 4)。式 I - A 9 - 1、I - A 1 8 - 1 および I - A 1 0 - 1 の位置異生体化合物の形成は塩基、試薬 R₁₀ - L G、溶剤および反応温度の選択などの要因に応じるであろうことを当業者は認識するであろう。生成物 I - A 9 - 1、I - A 1 8 - 1 および I - A 1 0 - 1 の混合物が形成される場合でも、これらは、結晶化またはクロマトグラフィ技術により分離可能であり、および R₁₀ の結合位置は、N M R 技術または小分子 X 線構造判定などの分光分析法により決定することが可能であることも当業者は認識するであろう。

【0 1 1 0】

式 I - A 9 - 2 の化合物 (式中、R₈、G₁ ~ G₅、A、X および R₁ は、上記に定義されているとおりである) は、式 I - A 1 3 - 7 の化合物 (スキーム 1 3 に記載) (式中、R₈、G₁ ~ G₅、A、X および R₁ は、上記に定義されているとおりであり、ここで、R_{PG} は、C₁ ~ C₆ アルキル、C₁ ~ C₆ アルコキシ (例えば、t - ブチルオキシ)、ベンジルオキシ、または 1 個もしくは 2 個のメトキシで置換されたベンジルオキシであり、好ましくは、R_{PG} は、t - ブチルオキシである) からスキーム 1 4 の反応シーケンスに示されているステップを行うことにより調製可能であり、ここで、これらのステップは、場合により反応シーケンス中の一定のステップの順番を変更することにより、および当業者に公知であるように反応条件をわずかに適応させることにより、スキーム 1 3 に記載のステップ (I - A 1 3 - 6 の I - A 1 3 - 1 への転換に関する文章、記載および調製方法を参照されたい。ここで、R_{10a} は、水素原子によって置き換えられる) と同様に達成可能であり、ここで、既に記載されている置換基の定義のすべては、本明細書に示されている化合物についても有効である。

40

【0 1 1 1】

式 I - A 9 - 1 ~ I - A 9 - 6 (スキーム 1 4)、I - A 1 8 - 1 および I - A 1 0 -

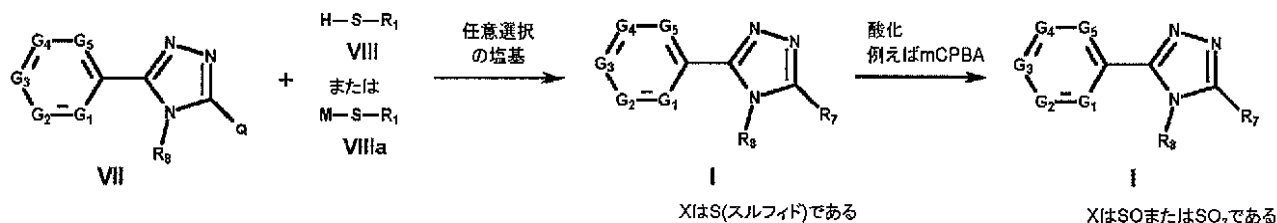
50

1の任意の化合物(式中、置換基は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Xは、S(スルフィド)である)の好適な酸化剤による、対応する化合物(式中、Xは、SO(スルホキシド)またはSO₂(スルホン)である)への酸化は、上記に既に記載した条件下で達成され得る。

【0112】

式Iの化合物(式中、R₇、R₈、G₁、G₂、G₃、G₄およびG₅は、式Iに定義されているとおりであり、Xは、S(スルフィド)である)はまた、

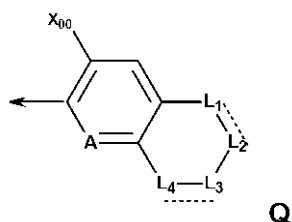
【化50】



10

式VIIの化合物(式中、R₈、G₁、G₂、G₃、G₄およびG₅は、式Iに記載のとおりであり、Qは、

【化51】



20

であり、式中、Aは、式Iに定義されているとおりであり、X₀₀は、ハロゲン(好ましくはフッ素、塩素または臭素)である)と、式VIIの化合物



またはその塩(式中、R₁は、式Iに定義されているとおりである)とを、任意選択により例えば炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムといったアルカリ金属炭酸塩、または水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、または水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物などの好適な塩基の存在下、不活性溶剤中において好ましくは25~120の温度で反応させることにより調製可能である。用いられるべき溶剤の例としては、THF、エチレングリコールジメチルエーテル、t-ブチルメチルエーテルおよび1,4-ジオキサンなどのエーテル、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素、アセトニトリルなどのニトリル、またはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド、N-メチル-2-ピロリドンもしくはジメチルスルホキシドなどの極性非プロトン性溶剤が挙げられる。式VIIの化合物の塩の例としては、式VIIaの化合物

30



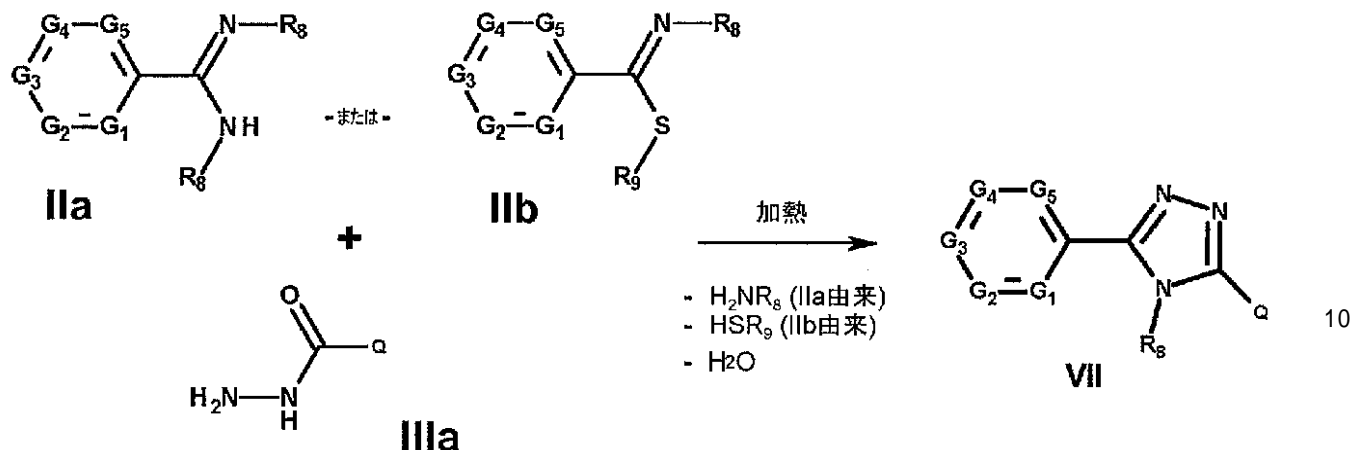
40

(式中、R₁は、上記に定義されているとおりであり、およびMは、例えば、ナトリウムまたはカリウムである)が挙げられる。

【0113】

式VIIの化合物(式中、R₈、G₁、G₂、G₃、G₄およびG₅は、上記に定義されているとおりであり、Qは、上記のとおりである)は、

【化 5 2】



10

20

30

任意選択により、アルカリ金属炭酸塩、例えば炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムなどの塩基の存在下、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、ピリジン、酢酸、N, N - ジメチルホルムアミドまたはN, N - ジメチルアセタミドなどの溶剤中において0 ~ 200、好ましくは50 ~ 180の温度で任意選択によりマイクロ波の照射下において、式IIaのヒドラジド化合物またはその塩（好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩または任意の他の均等な塩など）（式中、Qは、上記のとおりである）を、式IIaのアミジン化合物またはその塩（好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩または任意の他の均等な塩など）（式中、R₈、G₁、G₂、G₃、G₄およびG₅は、上記に定義されているとおりである）と反応させることにより；

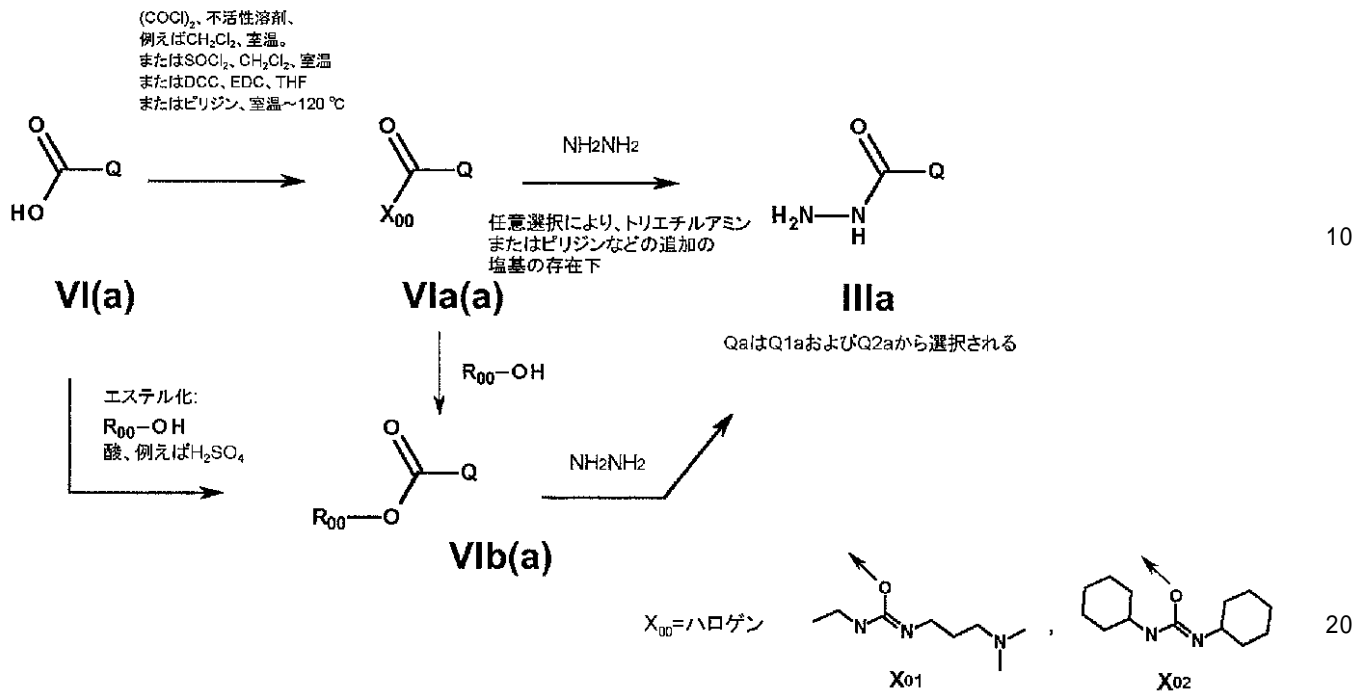
または代わりに、式IIbのアルキルカルボキシイミドチオエート化合物またはその塩（好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩または任意の他の均等な塩など）（式中、R₈、G₁、G₂、G₃、G₄およびG₅は、上記に定義されているとおりであり、ここで、R₉は、C₁₋₆アルキルである）と反応させることにより調製され得る。式IIaまたはIIbの化合物は、炭素 - 窒素二重結合に係る任意の立体配置（EもしくはZまたは任意のこれらの混合物）で反応に供され得る。

【0114】

式IIaの化合物またはその塩（好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩または任意の他の均等な塩など）（式中、Qは、上記に定義されているとおりである）は、スキーム15に記載されているとおり、式IIaの化合物の調製に関して上記に記載されているプロセスと同様に調製され得る。

【化 5 3】

スキーム15:



【0115】

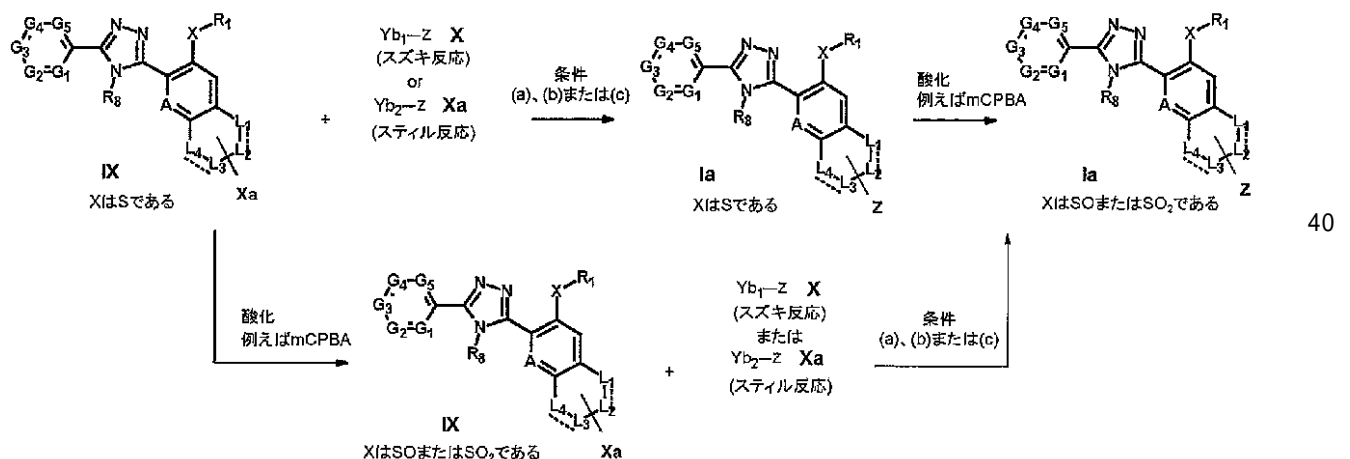
式VI(a)およびVIb(a)の化合物(式中、QおよびR₀₀は、上記に定義されているとおりである)は公知の化合物であるか、または文献に記載されている公知の方法によって調製可能である。

【0116】

式Iaの化合物(式中、Xは、SOまたはSO₂であり、A、X、R₁、R₈、L₁、L₂、L₃、L₄、G₁、G₂、G₃、G₄およびG₅は、上記に定義されているとおりであり、Zは、R_{10a}、R_{10b}、R_{10c}およびR_{10d}を表し、これらは、式Iにおいて上記に定義されているとおりである)は、

【化 5 4】

スキーム16:



(a)スズキ反応: Pd cat (例えばPd(PPh₃)₄またはPd(dppf)Cl₂)、塩基(例えばNa₂CO₃)、溶剤(例えば1,2-ジメトキシエタン/水)、25～180℃。

(b)スチール反応: Pd cat (例えばPd(PPh₃)₄またはPd(PPh₃)Cl₂)、溶剤(例えばトルエン)、25～180℃。

式IXの化合物(式中、A、X、R₁、R₈、L₁、L₂、L₃、L₄、G₁、G₂、G₃、G₄およびG₅は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Xは、SOまたはSO₂であり

、 X_a は、例えば、塩素、臭素もしくはヨウ素（好ましくは臭素）、またはトリフルオロメタンスルホン酸などのアリールスルホネートもしくはアルキルスルホネートといった脱離基である）と、式 X の化合物（式中、 Z は、 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} を表し、これらは、式 I において上記に定義されているとおりであり（シクロプロピルなど）、 Y_{b1} は、例えば、 $B(OH)_2$ または $B(OR_{b1})_2$ （式中、 R_{b1} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり得、または2つの基 OR_{b1} は、ホウ素原子と一緒にあって、5員環（例えば、ボロン酸ピナコールエステル）を形成することが可能である）などのホウ素誘導官能基であり得る）との反応を例えば含むスズキ反応（スキーム16）により調製され得る。この反応は、例えば、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、（1, 1'ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン）ジクロロ - パラジウム - ジクロロメタン（1 : 1 錯体）またはクロロ（2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2', 4', 6' - トリイソプロピル - 1, 1' - ビフェニル）[2 - (2' - アミノ - 1, 1' - ビフェニル)]パラジウム（II）（ $XPhos$ パラダサイクル）といったパラジウム系触媒により、炭酸ナトリウム、リン酸三カリウムまたはフッ化セシウムといった塩基の存在下、例えばジオキサソ、アセトニトリル、 N, N - ジメチル - ホルムアミド、1, 2 - ジメトキシエタンと水との混合物またはジオキサソ / 水混合物またはトルエン / 水混合物といった溶剤または溶剤混合物中において好ましくは不活性雰囲気下で触媒され得る。反応温度は、好ましくは、室温 ~ 反応混合物の沸点の範囲であり得、またはこの反応は、マイクロ波の照射下で実施され得る。このようなスズキ反応は当業者に周知であり、例えば *J. Org. Chem.*, 57, 6, 1999, 147 - 168 において概説されている。 X_a は、 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} の定義に含まれているかまたは含まれ得、 Z は、 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} を表す。

【0117】

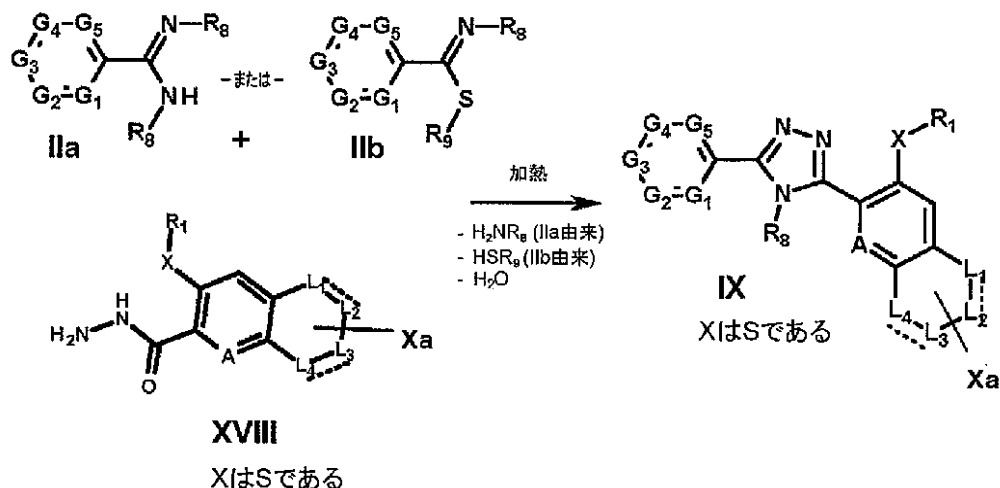
あるいは、式 I_a の化合物（式中、 X は、 SO または SO_2 である）は、式 X_a の化合物（式中、 Z は、 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} を表し、これらは、式 I において上記に定義されているとおりであり、 Y_{b2} は、トリアルキル錫誘導体、好ましくはトリ - n - ブチル錫またはトリ - メチル - 錫である）と、式 IX の化合物（式中、 A 、 X 、 R_1 、 R_8 、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 および G_5 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 X は、 SO または SO_2 であり、 X_a は、例えば、塩素、臭素もしくはヨウ素（好ましくは臭素）、またはトリフルオロメタンスルホン酸などのアリールスルホネートもしくはアルキルスルホネートといった脱離基である）とのスティール反応によって調製され得る。このようなスティール反応は、通常、例えばテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、またはビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）ジクロリドといったパラジウム触媒の存在下、 N, N - ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、トルエンまたはジオキサソなどの不活性溶剤中において任意選択によりフッ化セシウムまたは塩化リチウムなどの添加剤の存在下、かつ任意選択により例えばヨウ化銅（I）といったさらなる触媒の存在下で実施される。このようなスティールカップリングは当業者に周知でもあり、例えば *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 8601 - 8604、*J. Org. Chem.*, 2009, 74, 5599 - 5602、および *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 1132 - 1136 に記載されている。 X_a は、 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} の定義に含まれているかまたは含まれ得、 Z は、 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} および R_{10d} を表す。

【0118】

式 IX の化合物（式中、 A 、 X 、 R_1 、 R_8 、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 および G_5 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 X は、 S （スルフィド）であり、 X_a は、例えば、塩素、臭素もしくはヨウ素（好ましくは臭素）、またはトリフルオロメタンスルホン酸などのアリールスルホネートもしくはアルキルスルホネートといった脱離基である）は、

【化 5 5】

スキーム17:



10

20

30

40

任意選択により、アルカリ金属炭酸塩、例えば炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムなどの塩基の存在下、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、ピリジン、酢酸、N, N - ジメチルホルムアミドまたはN, N - ジメチルアセタミドなどの溶剤中において0 ~ 200、好ましくは50 ~ 180の温度で任意選択によりマイクロ波の照射下において、式XVIIのヒドラジド化合物またはその塩（好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩または任意の他の均等な塩など）（式中、AおよびR₁は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Xは、S（スルフィド）であり、Xaは、例えば、塩素、臭素もしくはヨウ素（好ましくは臭素）、またはトリフルオロメタンスルホン酸などのアリールスルホネートもしくはアルキルスルホネートといった脱離基である）を、式IIaのアミジン化合物またはその塩（好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩または任意の他の均等な塩など）（式中、R₈、G₁、G₂、G₃、G₄およびG₅は、上記に定義されているとおりである）と反応させることにより；

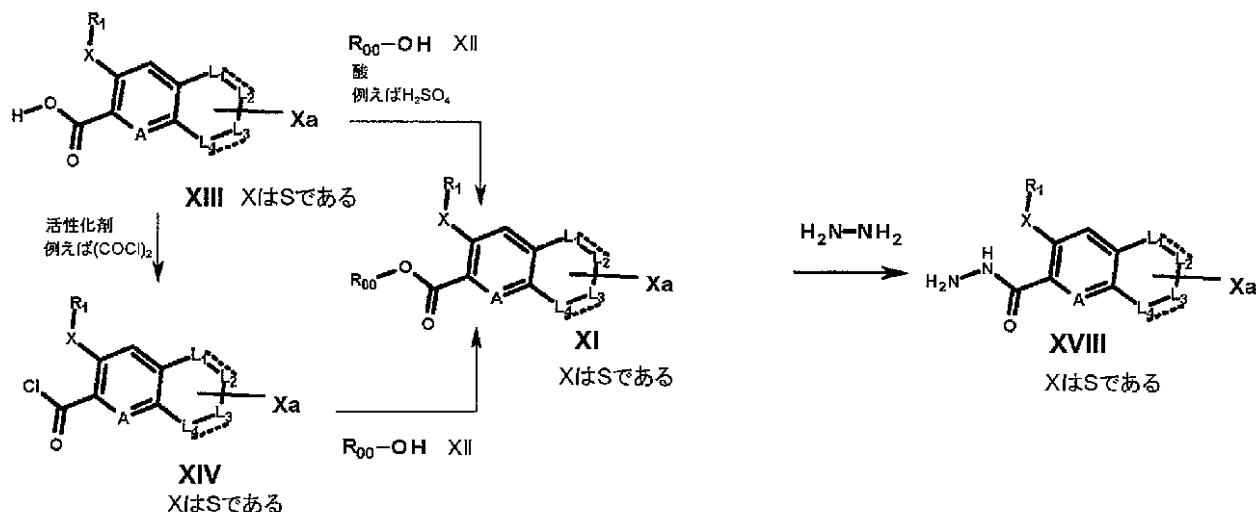
または代わりに、式IIbのアルキルカルボキシミドチオエート化合物またはその塩（好ましくは塩酸塩もしくは臭化水素酸塩といったハロゲン化水素酸塩または任意の他の均等な塩など）（式中、R₈、G₁、G₂、G₃、G₄およびG₅は、上記に定義されているとおりであり、ここで、R₉は、C₁₋₆アルキルである）と反応させることにより調製され得る（スキーム17）。式IIaまたはIIbの化合物は、炭素 - 窒素二重結合に係る任意の立体配置（EもしくはZまたは任意のこれらの混合物）で反応に供され得る。Xaは、R_{10a}、R_{10b}、R_{10c}およびR_{10d}の定義に含まれているかまたは含まれ得る。

【0119】

式XVIIの化合物またはその塩（式中、AおよびR₁は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Xは、S（スルフィド）であり、ここで、Xaは、例えば、塩素、臭素またはヨウ素（好ましくは臭素）のような脱離基、またはトリフルオロメタンスルホン酸などのアリール - またはアルキルスルホネートである）は、

【化 5 6】

スキーム18:



10

20

式XIIIの化合物から、式XIの化合物（式中、AおよびR₁は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Xは、S（スルフィド）であり、ここで、Xaは、例えば、塩素、臭素またはヨウ素（好ましくは臭素）のような脱離基、またはトリフルオロメタンスルホン酸などのアリール - またはアルキルスルホネートであり、ここで、R₀₀は、C₁ ~ C₄アルキル、好ましくはメチルまたはエチルである）を介して上記のプロセス（例えば、式IIIの化合物の調製またはスキーム15を参照されたい）と同様に調製され得る（スキーム18）。

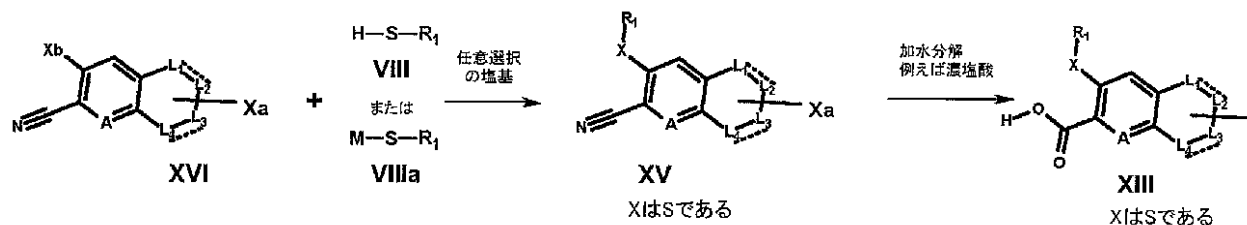
【0120】

式XIIIの化合物（式中、AおよびR₁は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Xは、S（スルフィド）であり、ここで、Xaは、例えば、塩素、臭素またはヨウ素（好ましくは臭素）のような脱離基、またはトリフルオロメタンスルホン酸などのアリール - またはアルキルスルホネートである）は、

30

【化 5 7】

スキーム19:



例えば、濃塩酸などの濃酸中において、任意選択によりエーテル（例えば、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルまたは1,4-ジオキサン）などの不活性溶剤の存在下で加熱することによる、式XVの化合物（式中、Xは、Sであり、ここで、A、R₁およびXaは、上記に定義されているとおりである）の加水分解により調製され得る（スキーム19）。このような加水分解条件およびその変形形態は当業者に公知である。

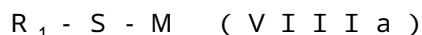
40

【0121】

式XVの化合物（式中、Xは、Sであり、ここで、A、R₁およびXaは、上記に定義されているとおりである）は、式VIIの化合物（式中、AおよびXaは、上記に定義されているとおりであり、ここで、Xbは、例えば、ハロゲン（好ましくはフッ素、塩素または臭素）またはニトロなどの脱離基である）と、式VIIの化合物またはその塩VIIa（式中、R₁は、式Iで定義されているとおりである）とを、任意選択により例え

50

ば炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムといったアルカリ金属炭酸塩、または水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、または水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物などの好適な塩基の存在下、任意選択によりアンモニウム塩（例えば、臭化テトラブチルアンモニウム（T B A B））などの触媒量の添加剤の存在下で不活性溶剤中において好ましくは25～120の温度で反応させることにより調製され得る。用いられる溶剤の例としては、T H F、エチレングリコールジメチルエーテル、t e r t - ブチルメチルエーテルおよび1,4-ジオキサンなどのエーテル、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素、アセトニトリルなどのニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド、N-メチル-2-ピロリドンまたはジメチルスルホキシドなどの極性非プロトン性溶剤、または水が挙げられる。式V I I Iの化合物の塩の例としては、式V I I I a



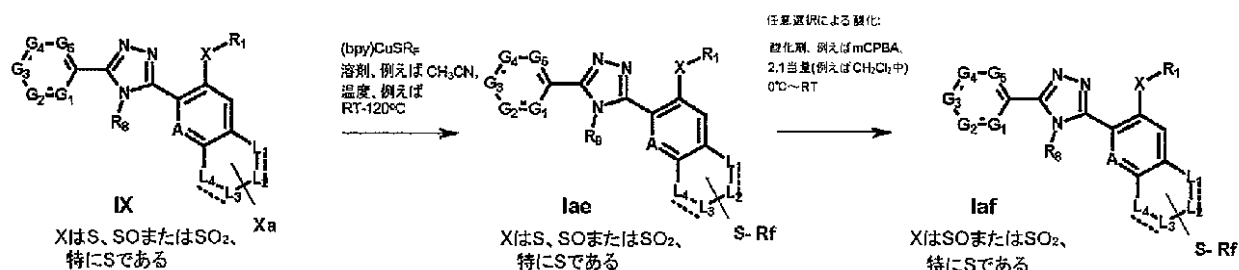
（式中、 R_1 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Mは、例えば、ナトリウムまたはカリウムである）の化合物が挙げられる。

【0122】

式Iの化合物（式中、Zは、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスルファニル（例えば、化合物I a eおよび/またはI a f）、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスフィニルおよび $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルスルホニルである）は、スキーム20に示されている方法により調製可能である。

【化58】

スキーム20:



【0123】

スキーム20に示されているとおり、式IXの化合物（式中、Xは、S、SOまたはSO₂（特にS）であり、ここで、A、 R_1 、 R_8 、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 および G_5 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、Xaは、好ましくは、ハロゲン（さらにより好ましくは塩素、臭素またはヨウ素）である）を、ピピリジン銅試薬（bpy）CuSR_F（式中、 R_F は、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルであり、ここで、bpyは、ピピリジルである）により、アセトニトリルなどの不活性溶剤中において室温～120の温度、任意選択によりマイクロ波による加熱下で処理することにより、式Iaeの化合物（式中、Xは、S、SOまたはSO₂（特にS）であり、ここで、A、 R_1 、 R_8 、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 および G_5 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 R_F は、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルである）がもたらされる。このような化学は公知であり、例えばAngew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 1548-1552といった文献において記載されている。この変換に係る好ましい試薬は、 R_F がトリフルオロメチルである式IaeおよびIafの化合物の特定の調製について（bpy）CuSCF₃（CAS 1413732-47-4）である。

【0124】

式Iaeの化合物（式中、Xは、SまたはSOである）は、当業者に公知の方法および本明細書において上記の方法により、例えば式Iafの化合物（式中、Xは、SOまたはSO₂（特にSO₂）であり、A、 R_1 、 R_8 、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 および G_5 は、上記に定義されているとおりであり、ここで、 R_F は、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルである）にさらに酸

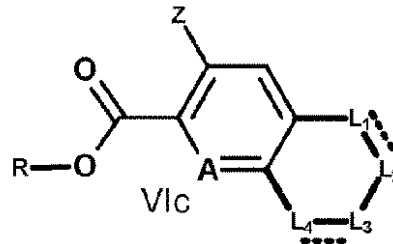
化させることが可能である。

【0125】

式ⅠⅤcの化合物（ⅤⅠおよびⅤⅠaを含むⅤⅠc）

【化59】

スキーム21:



10

（式中、Zは、X - R₁または脱離基または脱離基において変換され得る基（例えば、ハロゲン、アミンまたはニトロなど）、X、A、R₁、L₁、L₂、L₃、L₄およびAは、上記の式Ⅰで記載されているとおりであり、Rは、C 1 ~ C 6 アルキル基または水素である）は、公知であるか、市販されているか、または当業者に公知の方法により形成され得る。

20

【0126】

式ⅤⅠcの化合物（式中、R₁、A、L₁、L₂、L₃、L₄およびAは、上記の式Ⅰで記載されているとおりであり、Zは、例えば、ハロゲン、好ましくはフッ素、塩素といった脱離基であり、Rは、アルキルまたは水素である）を、式ⅤⅠⅠⅠの化合物



またはその塩（式中、R₁は、式Ⅰに定義されているとおりである）と、任意選択により例えば炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムといったアルカリ金属炭酸塩、または水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、または水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物などの好適な塩基の存在下、不活性溶剤中において好ましくは25 ~ 120 の温度で反応させて、式ⅤⅠcの化合物（式中、Rは、アルキルまたは水素であり、R₁は、上記の式Ⅰで記載されているとおりであり、ここで、A、X、L₁、L₂、L₃およびL₄は、上記の式Ⅰで記載されているとおりである）を生成することが可能である。用いられるべき溶剤の例としては、THF、エチレングリコールジメチルエーテル、t - ブチルメチルエーテルおよび1, 4 - ジオキサンなどのエーテル、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素、アセトニトリルなどのニトリル、またはN, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセタミド、N - メチル - 2 - ピロリドンもしくはジメチルスルホキシドなどの極性非プロトン性溶剤が挙げられる。式Ⅴの化合物の塩の例としては、式Ⅴaの化合物

30

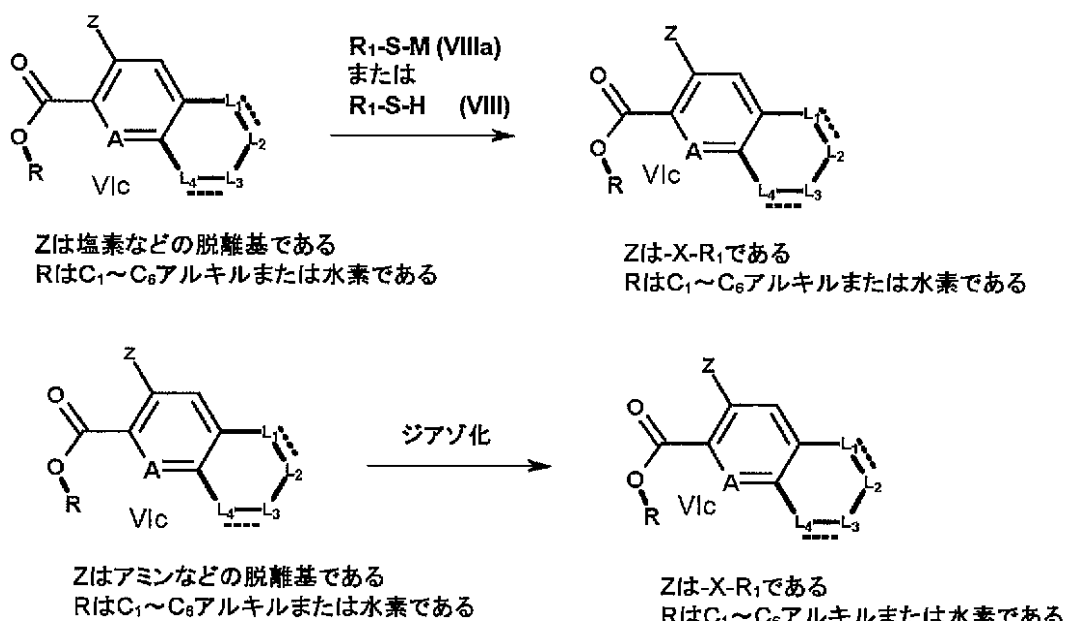


（式中、R₁は、上記に定義されているとおりであり、およびMは、例えば、ナトリウムまたはカリウムである）が挙げられる。これは、スキーム22において式ⅠⅠdの化合物について例示されている。

40

【化 6 0】

スキーム22:



10

20

【0127】

あるいは、式VIcの化合物（式中、Zは、アミンであり、A、L₁、L₂、L₃およびL₄は、上記の式Iで記載されているとおりであり、Rは、アルキルまたは水素である）は、ジアゾ化およびジアルキルジスルフィドとの反応を介して式VIcの化合物に変換可能である。この変換は周知であり、当業者に公知の方法によって形成可能である（例えば、Synthetic Communications, 31(12), 1857-1861; 2001、またはOrganic & Biomolecular Chemistry, 6(4), 745-761; 2008を参照されたい）。

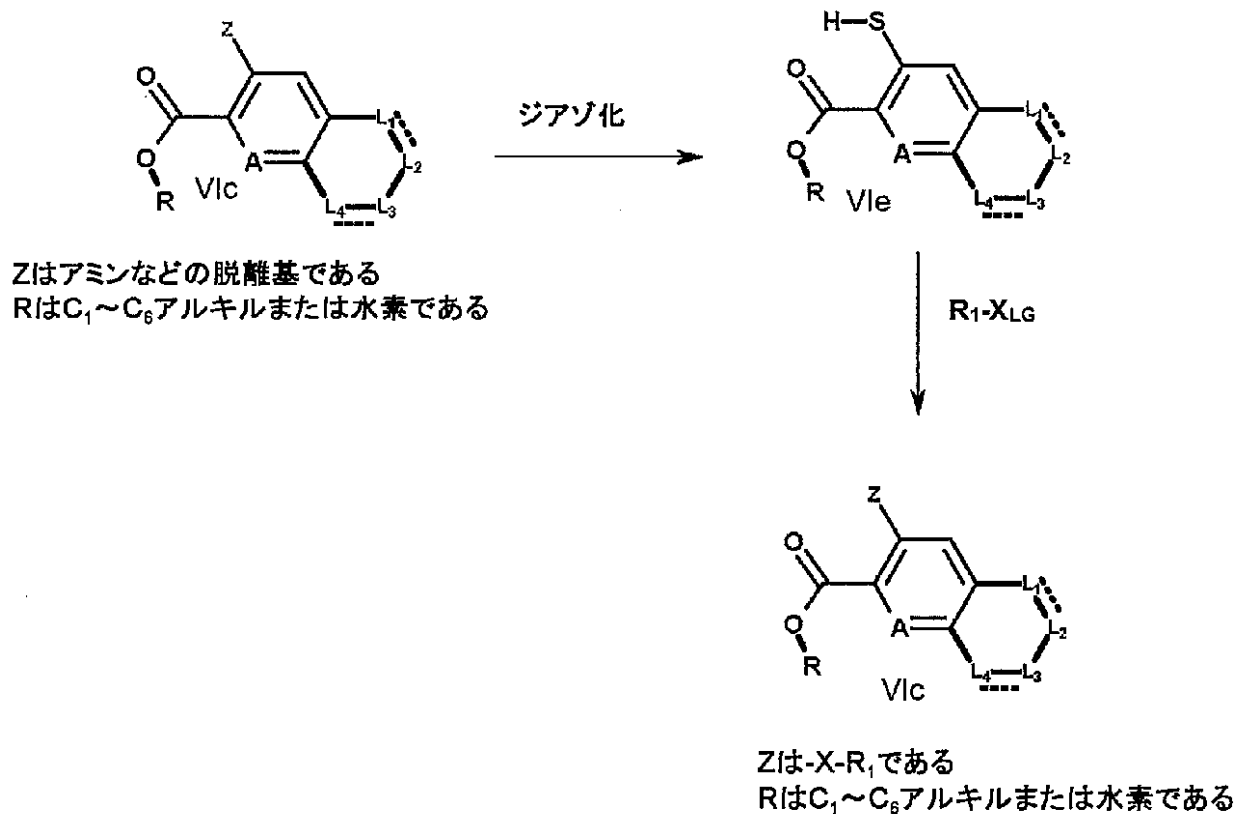
【0128】

式VIcの化合物（式中、Zは、アミンであり、A、L₁、L₂、L₃およびL₄は、上記の式Iで記載されているとおりであり、Rは、アルキルまたは水素である）は、ジアゾ化および硫化ナトリウムとの反応、これに続く還元を介して式Vieの化合物に変換可能である。この変換は周知であり、当業者に公知の方法によって形成可能である（例えば、米国特許出願公開第20040116734号明細書、またはChemische Berichte, 120(7), 1151-73; 1987を参照されたい）。R₁-X_{LG}（式中、R₁は、上記の式Iで記載されているとおりであり、およびX_{LG}は、ハロゲン、好ましくはヨウ素、臭素または塩素などの脱離基である）による、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムまたは水素化ナトリウムなどの塩基の存在下、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミドまたはアセトニトリルなどの適切な溶剤中における化合物Vieのアルキル化で式VIcの化合物（式中、R₁は、上記の式Iで記載されているとおりである）が生成される。スキーム23を参照されたい。

30

40

【化 6 1】

スキーム23:

10

20

30

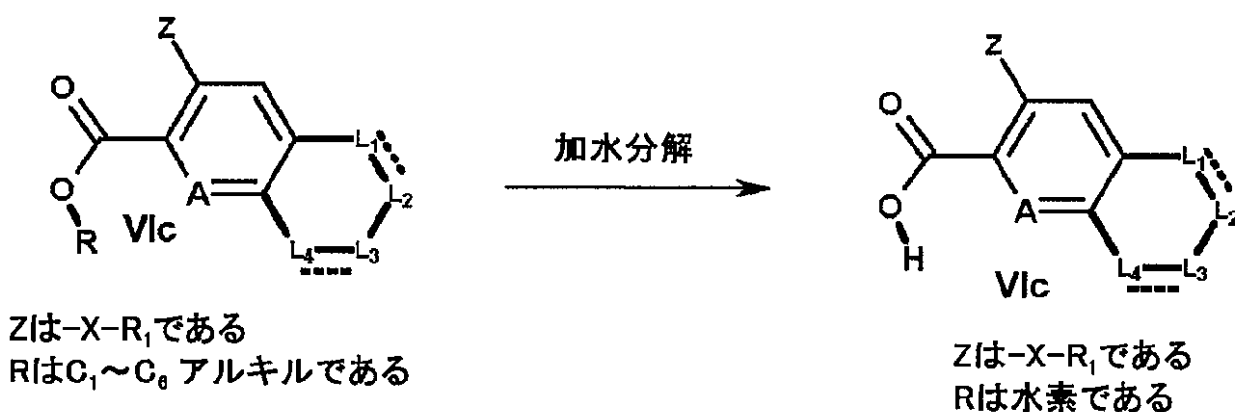
40

50

【0129】

式(VIc)の化合物(式中、 R は、水素であり、 A 、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は、上記の式Iで記載されているとおりである)は、加水分解を介した式(VIc)の化合物(式中、 R は、アルキルである)の反応により調製され得る。例えば、 R がメチルまたはエチルである場合、加水分解は、水と水酸化カリウムまたは水酸化リチウムなどの塩基とを伴って、例えばテトラヒドロフランまたはメタノールなどの溶剤の不在下または存在下で行われ得る。 R が例えば t -ブチルである場合、加水分解は、トリフルオロ酢酸または塩酸などの酸の存在下で行われる。この反応は、 $-120 \sim +130$ 、好ましくは $-100 \sim 100$ の温度で実施される。スキーム24を参照されたい。

【化 6 2】

スキーム24:

【0130】

あるいは、式V I cの化合物（式中、Rは、水素であり、A、L₁、L₂、L₃およびL₄は、上記の式Iで記載されているとおりである）は、任意選択により例えば炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムといったアルカリ金属炭酸塩、または水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、または水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物などの好適な塩基の存在下、不活性溶剤中、好ましくは25～120の温度における、式(X I X)の化合物（式中、Zは、ニトロ、またはフッ素などのハロゲンなどの脱離基であり、A、L₁、L₂、L₃およびL₄は、上記の式Iで記載されているとおりである）の反応により、式V I I IまたはV I I I aの化合物



の反応により、式X I X aの化合物またはその塩（式中、R₁は、式Iに定義されているとおりである）がもたらされて調製され得る。用いられるべき溶剤の例としては、THF、エチレングリコールジメチルエーテル、t-ブチルメチルエーテルおよび1,4-ジオキサンなどのエーテル、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素、アセトニトリルなどのニトリル、またはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド、N-メチル-2-ピロリドンもしくはジメチルスルホキシドなどの極性非プロトン性溶剤が挙げられる。式V I I Iの化合物の塩の例としては、式V I I I aの化合物



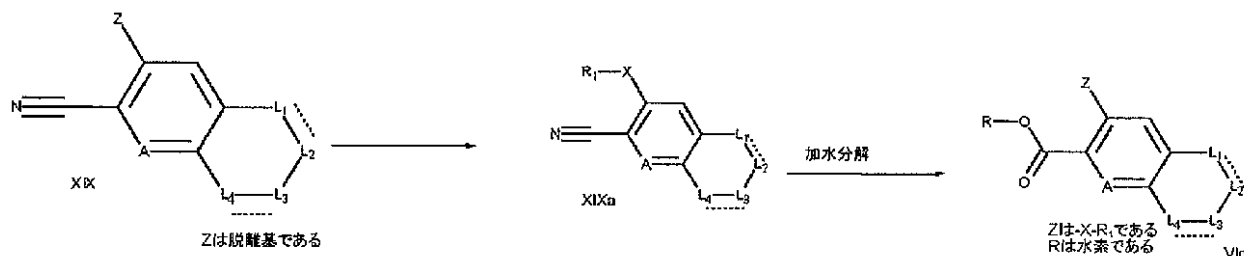
（式中、R₁は、上記に定義されているとおりであり、およびMは、例えば、ナトリウムまたはカリウムである）が挙げられる。式V I cの化合物は、酸性または塩基性条件における式X I X aの化合物のシアノの加水分解により調製され得る。この変換は周知であり、当業者に公知の方法により形成され得る（例えば、Comprehensive Organic Transformations: A Guide to Functional Group Preparations, Edited by Richard C. Larock 1989 p993, VCH publishersを参照されたい）。

【0131】

これは、スキーム25において式I Iの化合物について例示されている。

【化63】

スキーム25:



【0132】

式X I Xの化合物は、公知であるか、市販されているか、または当業者に公知の方法により形成され得る。

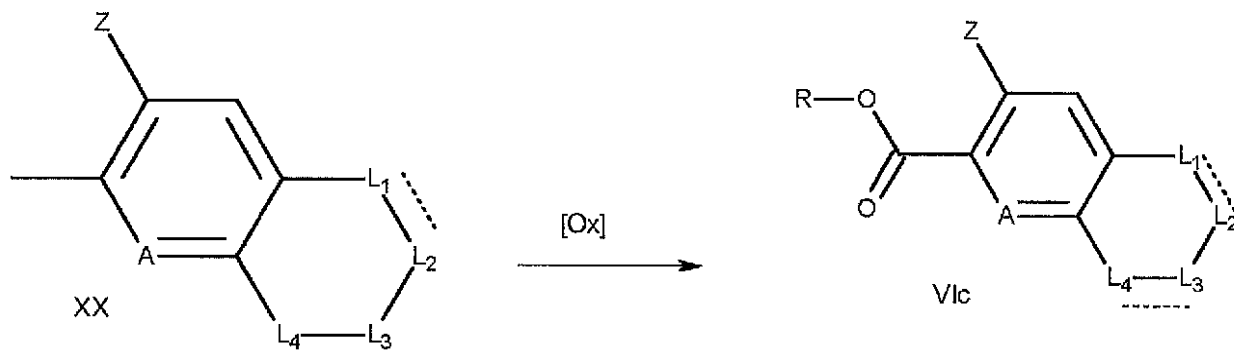
【0133】

あるいは、式V I cの化合物（式中、Rは、水素である）は、硫酸などの酸を伴うかまたは伴わず、金属触媒を伴うかまたは伴わない酸素、過酸化水素または三酸化クロムなどの金属酸化物などの酸化剤の存在下における酸化による、式(X X)の化合物（式中、Zは、ニトロ、またはフッ素などのハロゲンなどの脱離基であり、A、L₁、L₂、L₃およびL₄は、上記の式Iで記載されているとおりである）の反応によって調製され得る。この変換は周知であり、当業者に公知の方法により形成され得る（例えば、Compre h

ensive Organic Transformations: A Guide to Functional Group Preparations. Edited by Richard C. Larock 1989 p823, VCH publishersを参照されたい)。これは、スキーム26において、式IIの化合物について例示されている。

【化64】

スキーム26:



Zは脱離基または-X-R₁である

Zは脱離基または-X-R₁である
Rは水素である

10

20

【0134】

式XXの化合物は公知であるか、市販されているか、または当業者に公知の方法により形成され得る。

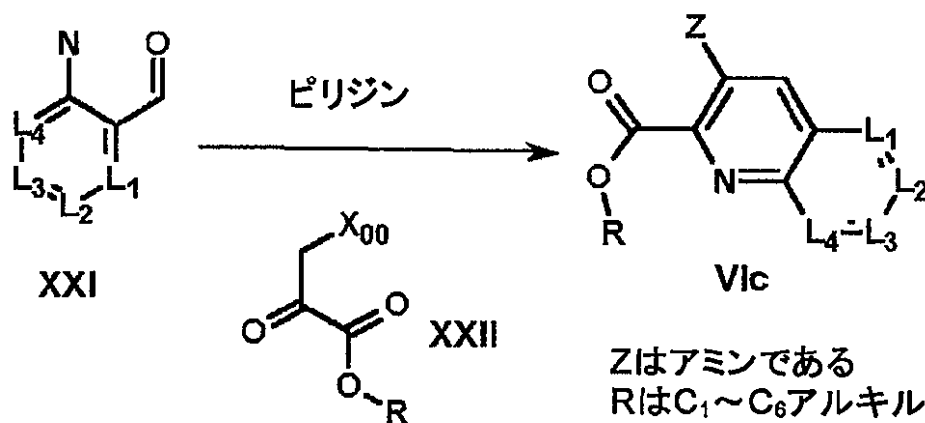
【0135】

式VIcの化合物(式中、Rは、C₁~C₆アルキルであり、A、L₁、L₂、L₃およびL₄は、上記の式Iに記載されているとおりであり、Zは、NH₂である)は、式(XXI)の化合物と、式XXIIの化合物(式中、例えば、X₀₀は、例えば、臭化物などのハロゲンであり、およびRは、例えば、エチルなどのC₁~C₆アルキルである)との反応により調製され得る。これらの反応は当業者に公知であり、例えばTetrahedron 60(2004)2937-2942に記載されている。これは、スキーム27において、式VIcの化合物について例示されている。

30

【化65】

スキーム27:



Zはアミンである
RはC₁~C₆アルキルまたは水素である

40

【0136】

反応剤は、塩基の存在下で反応され得る。好適な塩基の例は、アルカリ金属またはアル

50

カリ土類金属水酸化物、アルカリ金属またはアルカリ土類金属水素化物、アルカリ金属またはアルカリ土類金属アミド、アルカリ金属またはアルカリ土類金属アルコキシド、アルカリ金属またはアルカリ土類金属酢酸塩、アルカリ金属またはアルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属またはアルカリ土類金属ジアルキルアミドまたはアルカリ金属またはアルカリ土類金属アルキルシリルアミド、アルキルアミド、アルキレンジアミド、遊離またはN - アルキル化飽和または不飽和シクロアルキルアミン、塩基性複素環、水酸化アンモニウムおよび炭素環式アミンである。挙げられる例は、水酸化ナトリウム、水素化ナトリウム、ナトリウムアミド、ナトリウムメトキシド、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、カリウムtert - ブトキシド、水酸化カリウム、炭酸カリウム、水素化カリウム、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムビス(トリメチルシリル)アミド、水素化カルシウム、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリエチレンジアミン、シクロヘキシルアミン、N - シクロヘキシル - N, N - ジメチルアミン、N, N - ジエチルアニリン、ピリジン、4 - (N, N - ジメチルアミノ)ピリジン、キヌクリジン、N - メチルモルホリン、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウムおよび1, 8 - ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデカ - 7 - エン(DBU)である。

10

20

30

40

50

【0137】

反応剤は、そのまま、すなわち溶媒または希釈剤を加えずに互いに反応され得る。しかしながら、ほとんどの場合、不活性溶媒または希釈剤またはこれらの混合物を加えることが有利である。反応が塩基の存在下で行われる場合、トリエチルアミン、ピリジン、N - メチルモルホリンまたはN, N - ジエチルアニリンなどの過剰に用いられる塩基は、溶媒または希釈剤としても働き得る。

【0138】

反応は、約 - 80 ~ 約 + 140、好ましくは約 - 30 ~ 約 + 100 の温度範囲、多くの場合、周囲温度から約 + 80 の範囲で行われるのが有利である。

【0139】

式Iの化合物は、式Iの出発化合物の1つ以上の置換基を、慣例的な方法において、本発明に係る他の置換基で置換することにより、式Iの別の化合物へとそれ自体公知の方法で転化され得る。

【0140】

それぞれ好適な反応条件および出発材料の選択に応じて、例えば1つの反応ステップにおいて、1つの置換基を本発明に係る別の置換基で単に置換することが可能であり、または複数の置換基が同じ反応ステップにおいて本発明に係る他の置換基で置換され得る。

【0141】

式Iの化合物の塩は、それ自体公知の方法で調製され得る。従って、例えば、式Iの化合物の酸付加塩が好適な酸または好適なイオン交換試薬による処理によって得られ、塩基による塩が好適な塩基または好適なイオン交換試薬による処理によって得られる。

【0142】

式Iの化合物の塩は、例えば、好適な塩基性化合物または好適なイオン交換試薬による処理により遊離化合物Iの酸付加塩へと、および例えば好適な酸または好適なイオン交換試薬による処理により塩基による塩へと慣例的な方法で転化され得る。

【0143】

式Iの化合物の塩は、例えば、塩化銀を形成する無機塩が不溶性であり、従って反応混合物から沈殿する好適な溶媒中において、例えば塩酸塩などの無機酸塩を酸のナトリウム塩、バリウム塩または銀塩などの好適な金属塩、例えば酢酸銀で処理することにより、式Iの化合物の他の塩、酸付加塩、例えば他の酸付加塩へとそれ自体公知の方法で転化され得る。

【0144】

手順または反応条件に応じて、塩形成特性を有する式Iの化合物が遊離形態または塩の形態で得られる。

【0145】

式 I の化合物および必要に応じてその互変異性体は、それぞれ遊離形態または塩形態において、分子中に現れる不斉炭素原子の数、絶対および相対配置に応じて、および / または分子中に現れる非芳香族二重結合の配置に応じて、例えば対掌体および / またはジアステレオマーなどの純粋な異性体の形態において、あるいは鏡像異性体混合物、例えばラセミ体、ジアステレオマー混合物またはラセミ体混合物などの異性体混合物として、可能な異性体の 1 つの形態でまたはこれらの混合物として存在することができ ; 本発明は、純粋な異性体に関し、可能なすべての異性体混合物にも関し、立体化学の詳細がそれぞれ特に記載されていない場合でも、上記および下記においてこの意味でそれぞれ理解されるべきである。

【 0 1 4 6 】

式 I の化合物のジアステレオマー混合物またはラセミ混合物は、いずれの出発材料および手順が選択されたかに応じて得られる遊離形態または塩形態において、例えば分別結晶化、蒸留および / またはクロマトグラフィにより、成分の物理化学的差異に基づいて純粋なジアステレオマーまたはラセミ体へと公知の方法で分離され得る。

【 0 1 4 7 】

同様の方法で得られるラセミ体などの鏡像異性体混合物は、公知の方法により、例えば光学活性溶媒からの再結晶化により、キラル吸着剤におけるクロマトグラフィ、例えば好適な微生物を用いたアセチルセルロースにおける高速液体クロマトグラフィ (H P L C) により、例えば 1 つのみの鏡像異性体が複合されるキラルクラウンエーテルを用いた、包接化合物の形成を介した特定の固定化酵素による開裂により、またはジアステレオマー塩への転化により、例えば塩基性最終生成物ラセミ体を、カルボン酸、例えばショウノウ酸、酒石酸またはリンゴ酸、またはスルホン酸、例えばカンファースルホン酸などの光学活性酸と反応させ、このように得られるジアステレオマー混合物を、例えば異なる溶解度に基づく分別結晶によって分離して、好適な物質、例えば塩基性物質の作用により、所望の鏡像異性体がそれから放出され得るジアステレオマーを得ることによって光学対掌体へと分解され得る。

【 0 1 4 8 】

純粋なジアステレオマーまたは鏡像異性体は、本発明に従って、好適な異性体混合物を分離することによるだけでなく、ジアステレオ選択的またはエナンチオ選択的合成の一般に知られている方法によっても、例えば立体化学特性を有する出発材料を用いて、本発明に係る方法を行うことによっても得られる。

【 0 1 4 9 】

N - オキシドは、酸無水物、例えば無水トリフルオロ酢酸の存在下で式 I の化合物を好適な酸化剤、例えば H_2O_2 / 尿素付加物と反応させることによって調製され得る。このような酸化は、例えば、J . M e d . C h e m . , 3 2 (1 2) , 2 5 6 1 - 7 3 , 1 9 8 9 または国際公開第 0 0 / 1 5 6 1 5 号といった文献から公知である。

【 0 1 5 0 】

個々の成分が異なる生物学的活性を有する場合、それぞれ生物学的により有効な異性体、例えば鏡像異性体またはジアステレオマー、または異性体混合物、例えば鏡像異性体混合物またはジアステレオマー混合物を単離または合成することが有利である。

【 0 1 5 1 】

式 I の化合物および必要に応じてその互変異性体は、それぞれ遊離形態または塩形態、必要に応じて水和物の形態で得ることもでき、および / または他の溶媒、例えば固体形態で存在する化合物の結晶化に使用され得た溶媒を含む。

【 0 1 5 2 】

以下の表 1 に表される化合物は、上述される方法に従って調製され得る。以下に続く例は、本発明を例示し、式 I の好ましい化合物を示すことが意図される。

【 0 1 5 3 】

表 1 : この表は、式 I - 1 b

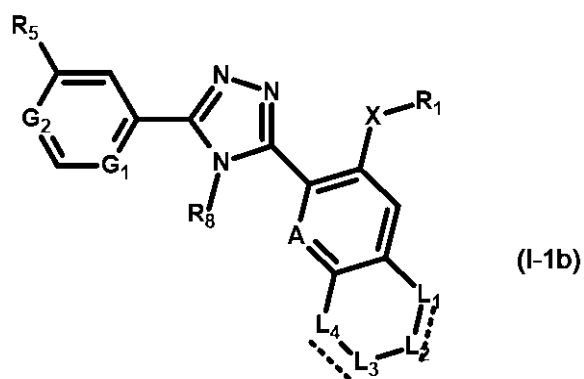
10

20

30

40

【化 6 6】



10

(式中、 R_1 は、エチルであり、 R_8 は、メチルであり、 X 、 A 、 R_5 、 G_1 、 G_2 、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は、以下に定義されているとおりである)

の108種の化合物1,001~1,108および表1の化合物のN - オキシドを開示する。

【0154】

【表 1 - 1】

表 1:

化合物 番号	X	G ₁	G ₂	R ₅	A	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄
1.001	S	N	CH	CF ₃	CH	CH	CH	CH	CH
1.002	SO	N	CH	CF ₃	CH	CH	CH	CH	CH
1.003	SO ₂	N	CH	CF ₃	CH	CH	CH	CH	CH
1.004	S	N	CH	CF ₃	N	CH	CH	CH	CH
1.005	SO	N	CH	CF ₃	N	CH	CH	CH	CH
1.006	SO ₂	N	CH	CF ₃	N	CH	CH	CH	CH
1.007	S	N	N	CF ₃	CH	CH	CH	CH	CH
1.008	SO	N	N	CF ₃	CH	CH	CH	CH	CH
1.009	SO ₂	N	N	CF ₃	CH	CH	CH	CH	CH
1.010	S	N	N	CF ₃	N	CH	CH	CH	CH
1.011	SO	N	N	CF ₃	N	CH	CH	CH	CH
1.012	SO ₂	N	N	CF ₃	N	CH	CH	CH	CH
1.013	S	CH	N	CF ₃	CH	CH	CH	CH	CH
1.014	SO	CH	N	CF ₃	CH	CH	CH	CH	CH
1.015	SO ₂	CH	N	CF ₃	CH	CH	CH	CH	CH
1.016	S	CH	N	CF ₃	N	CH	CH	CH	CH
1.017	SO	CH	N	CF ₃	N	CH	CH	CH	CH
1.018	SO ₂	CH	N	CF ₃	N	CH	CH	CH	CH
1.019	S	N	CH	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合
1.020	SO	N	CH	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合
1.021	SO ₂	N	CH	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合
1.022	S	N	CH	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合
1.023	SO	N	CH	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合
1.024	SO ₂	N	CH	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合
1.025	S	N	N	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合
1.026	SO	N	N	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合
1.027	SO ₂	N	N	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合
1.028	S	N	N	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合
1.029	SO	N	N	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合

10

20

30

40

【表 1 - 2】

化合物 番号	X	G ₁	G ₂	R ₅	A	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄
1.030	SO ₂	N	N	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合
1.031	S	CH	N	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合
1.032	SO	CH	N	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合
1.033	SO ₂	CH	N	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合
1.034	S	CH	N	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合
1.035	SO	CH	N	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合
1.036	SO ₂	CH	N	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	N(CH ₃)	結合
1.037	S	N	CH	CF ₃	CH	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.038	SO	N	CH	CF ₃	CH	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.039	SO ₂	N	CH	CF ₃	CH	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.040	S	N	CH	CF ₃	N	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.041	SO	N	CH	CF ₃	N	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.042	SO ₂	N	CH	CF ₃	N	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.043	S	N	N	CF ₃	CH	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.044	SO	N	N	CF ₃	CH	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.045	SO ₂	N	N	CF ₃	CH	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.046	S	N	N	CF ₃	N	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.047	SO	N	N	CF ₃	N	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.048	SO ₂	N	N	CF ₃	N	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.049	S	CH	N	CF ₃	CH	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.050	SO	CH	N	CF ₃	CH	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.051	SO ₂	CH	N	CF ₃	CH	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.052	S	CH	N	CF ₃	N	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.053	SO	CH	N	CF ₃	N	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.054	SO ₂	CH	N	CF ₃	N	N(CH ₃)	C(CF ₃)	N	結合
1.055	S	N	CH	CF ₃	CH	S	C(CF ₃)	N	結合
1.056	SO	N	CH	CF ₃	CH	S	C(CF ₃)	N	結合
1.057	SO ₂	N	CH	CF ₃	CH	S	C(CF ₃)	N	結合
1.058	S	N	CH	CF ₃	N	S	C(CF ₃)	N	結合
1.059	SO	N	CH	CF ₃	N	S	C(CF ₃)	N	結合
1.060	SO ₂	N	CH	CF ₃	N	S	C(CF ₃)	N	結合

10

20

30

40

【表 1 - 3】

化合物 番号	X	G ₁	G ₂	R ₅	A	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄
1.061	S	N	N	CF ₃	CH	S	C(CF ₃)	N	結合
1.062	SO	N	N	CF ₃	CH	S	C(CF ₃)	N	結合
1.063	SO ₂	N	N	CF ₃	CH	S	C(CF ₃)	N	結合
1.064	S	N	N	CF ₃	N	S	C(CF ₃)	N	結合
1.065	SO	N	N	CF ₃	N	S	C(CF ₃)	N	結合
1.066	SO ₂	N	N	CF ₃	N	S	C(CF ₃)	N	結合
1.067	S	CH	N	CF ₃	CH	S	C(CF ₃)	N	結合
1.068	SO	CH	N	CF ₃	CH	S	C(CF ₃)	N	結合
1.069	SO ₂	CH	N	CF ₃	CH	S	C(CF ₃)	N	結合
1.07	S	CH	N	CF ₃	N	S	C(CF ₃)	N	結合
1.071	SO	CH	N	CF ₃	N	S	C(CF ₃)	N	結合
1.072	SO ₂	CH	N	CF ₃	N	S	C(CF ₃)	N	結合
1.073	S	N	CH	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	S	結合
1.074	SO	N	CH	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	S	結合
1.075	SO ₂	N	CH	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	S	結合
1.076	S	N	CH	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	S	結合
1.077	SO	N	CH	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	S	結合
1.078	SO ₂	N	CH	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	S	結合
1.079	S	N	N	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	S	結合
1.08	SO	N	N	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	S	結合
1.081	SO ₂	N	N	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	S	結合
1.082	S	N	N	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	S	結合
1.083	SO	N	N	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	S	結合
1.084	SO ₂	N	N	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	S	結合
1.085	S	CH	N	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	S	結合
1.086	SO	CH	N	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	S	結合
1.087	SO ₂	CH	N	CF ₃	CH	N	C(CF ₃)	S	結合
1.088	S	CH	N	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	S	結合
1.089	SO	CH	N	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	S	結合
1.090	SO ₂	CH	N	CF ₃	N	N	C(CF ₃)	S	結合
1.091	S	N	CH	CF ₃	CH	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合

10

20

30

40

【表 1 - 4】

化合物 番号	X	G ₁	G ₂	R ₅	A	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄
1.092	SO	N	CH	CF ₃	CH	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合
1.093	SO ₂	N	CH	CF ₃	CH	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合
1.094	S	N	CH	CF ₃	N	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合
1.095	SO	N	CH	CF ₃	N	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合
1.096	SO ₂	N	CH	CF ₃	N	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合
1.097	S	N	N	CF ₃	CH	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合
1.098	SO	N	N	CF ₃	CH	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合
1.099	SO ₂	N	N	CF ₃	CH	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合
1.100	S	N	N	CF ₃	N	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合
1.101	SO	N	N	CF ₃	N	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合
1.102	SO ₂	N	N	CF ₃	N	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合
1.103	S	CH	N	CF ₃	CH	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合
1.104	SO	CH	N	CF ₃	CH	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合
1.105	SO ₂	CH	N	CF ₃	CH	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合
1.106	S	CH	N	CF ₃	N	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合
1.107	SO	CH	N	CF ₃	N	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合
1.108	SO ₂	CH	N	CF ₃	N	O	C(CH ₃) ₂	CH ₂	結合

10

20

30

【 0 1 5 5 】

本発明に係る式 I の化合物は、低い施用量でも有害生物防除の分野で予防的におよび / または治療的に有益な活性成分であり、これは、非常に好ましい殺生物スペクトルを有し、温血動物種、魚類および植物によって良好な耐容性を示される。本発明に係る活性成分は、昆虫またはダニ目 (Acarina) の代表例などの通常感受性の動物有害生物だけでなく、耐性がある動物有害生物のすべてまたは個々の発育段階に対しても作用する。本発明に係る活性成分の殺虫または殺ダニ活性は、直接、すなわち、直ちにまたはいくらかの時間が経過してから初めて、例えば脱皮中に起こる有害生物の破壊として、または間接的に、例えば減少した産卵および / または孵化率、少なくとも 50 ~ 60 % の破壊率 (死亡率) に対応する良好な活性として現れることがある。

40

【 0 1 5 6 】

上記の動物有害生物の例は以下のとおりである：

ダニ目 (Acarina) から、例えばアカリツス属 (Acalitus spp)、アカルス属 (Aculus spp)、アカリカルス属 (Acaricalus spp)、アセリア属 (Aceria spp)、アシプトコナダニ (Acarus siro)、キララマダニ属 (Amblyomma spp.)、ナガヒメダニ属 (Argas spp.)、ウシマダニ属 (Boophilus spp.)、ブレビバルパス属 (Br

50

evipalpus spp.)、ブリオビア属 (Bryobia spp.)、カリピトリメルス属 (Calipitrimerus spp.)、ショクヒヒゼンダニ属 (Chorioptes spp.)、ワクモ (Dermanyssus gallinae)、デルマトファゴイデス属 (Dermatophagoides spp.)、エオテトラニカス属 (Eotetranychus spp.)、エリオフィエス属 (Eriophyes spp.)、ヘミタルソネムス属 (Hemitarsonemus spp.)、イボマダニ属 (Hyalomma spp.)、タネガタマダニ属 (Ixodes spp.)、オリゴニクス属 (Olygonychus spp.)、カズキダニ属 (Ornithodoros spp.)、ポリファゴタルソネ・ラタス (Polyphagotarsonella latus)、パノニクス属 (Panonychus spp.)、ミカンサビダニ (Phyllocoptruta oleivora)、フィトネムス属 (Phytonemus spp.)、ポリファゴタロソネムス属 (Polyphagotarsonemus spp.)、キュウセンヒゼンダニ属 (Psoroptes spp.)、コイタマダニ属 (Rhipicephalus spp.)、リゾグリフス属 (Rhizoglyphus spp.)、サルコプテス属 (Sarcoptes spp.)、ステネオタルソネムス属 (Steneotarsonemus spp.)、ホコリダニ属 (Tarsonemus spp.) およびテトラニクス属 (Tetranychus spp.) ;

シラミ目 (Anoplura) から、例えばブタジラミ属 (Haematopinus spp.)、リノグナツス属 (Linognathus spp.)、ペディクルス属 (Pediculus spp.)、ペムフィグス属 (Pemphigus spp.) およびフィロキセラ属 (Phylloxera spp.) ;

鞘翅目 (Coleoptera) から、例えばアグリオテス属 (Agriotes spp.)、アンフィマロン・マジャレ (Amphimallon majale)、セマダラコガネ (Anomala orientalis)、アントノムス属 (Anthrenomus spp.)、マグソコガネ属 (Aphodius spp.)、アスチラス・アトロマクラタス (Astylus atromaculatus)、アテニウス属 (Ataenius spp.)、アトマリア・リネアリス (Atomaria linearis)、カエトクネマ・チビアリス (Chaetocnema tibialis)、セロトマ属 (Cerotoma spp.)、コノデルス属 (Conoderus spp.)、コスモポリテス属 (Cosmopolites spp.)、コチニス・ニチダ (Cotinis nitida)、クルクリオ属 (Curculio spp.)、シクロセファラ属 (Cyclocephala spp.)、デルメステス属 (Dermestes spp.)、ジアブロチカ属 (Diabrotica spp.)、アブデルスツノカブトムシ (Diloboderus abderus)、エピラクナ属 (Epilachna spp.)、エレムヌス属 (Eremnus spp.)、ヘテロニクス・アラトル (Heteronychus arator)、コーヒーノミキウムシ (Hypothenemus hampei)、ラグリア・フィロサ (Lagria villosa)、コロラドハムシ (Leptinotarsa decemlineata)、リッソルホプトルス属 (Lissorhoptrus spp.)、リオゲニス属 (Liogenys spp.)、マエコラスピス属 (Maecolaspis spp.)、アカビロウドコガネ (Maladera castanea)、メガセルス属 (Megascelis spp.)、メリゲテス・アエネウス (Meligethes aeneus)、メロロンタ属 (Melolontha spp.)、マイオクロウス・アルマツス (Myochrous armatus)、オリカエフィルス属 (Orycaephilus spp.)、オチオリンクス属 (Otiorynchus spp.)、フィロファガ属 (Phyllophaga spp.)、フリクチヌス属 (Phlyctinus spp.)、ポピリア属 (Popillia spp.)、プシリオデス属 (Psylliodes spp.)、リソマツス・アウブチリス (Rhysomatus aubtilis)、リゾベルタ属 (Rhizopertha spp.)、コガネムシ科 (Scarabe

10

20

30

40

50

idae)、シトフィルス属(*Sitophilus* spp.)、シトトルガ属(*Sitotroga* spp.)、ソマチカス属(*Somaticus* spp.)、スフェノフォラス属(*Sphenophorus* spp.)、ステルネクススブ・シグナツス(*Sternechus subsignatus*)、ゴミムシダマシ属(*Tenebrio* spp.)、トリボリウム属(*Tribolium* spp.)およびトロゴデルマ属(*Trogoderma* spp.);

双翅目(Diptera)から、例えばヤブカ属(*Aedes* spp.)、ハマダラカ属(*Anopheles* spp.)、アンテリゴナ・ソカタ(*Antherigona soccata*)、オリーブミバエ(*Bactrocea oleae*)、ビビオ・ホルツラヌス(*Bibio hortulanus*)、ブラジシア属(*Bradysia* spp.)、クロバエ(*Calliphora erythrocephala*)、セラチチス属(*Ceratitis* spp.)、オビキンバエ属(*Chrysomyia* spp.)、イエカ属(*Culex* spp.)、クテレブラ属(*Cuterebra* spp.)、ダクス属(*Dacus* spp.)、デリア属(*Delia* spp.)、キイロショウジョウバエ(*Drosophila melanogaster*)、ヒメイエバエ属(*Fannia* spp.)、ガストロフィラス属(*Gastrophilus* spp.)、ゲオミザ・トリプンクタタ(*Geomyza tripunctata*)、ツエツエバエ属(*Glossina* spp.)、ヒフバエ属(*Hypoderma* spp.)、ヒッポボスカ属(*Hyppobosca* spp.)、リリオミザ属(*Liriomyza* spp.)、キンバエ属(*Lucilia* spp.)、メラナグロミザ属(*Melanagromyza* spp.)、イエバエ属(*Musca* spp.)、ヒツジバエ属(*Oestrus* spp.)、オルセオリア属(*Orseolia* spp.)、キモグリバエ(*Oscinella frit*)、アカザモグリハナバエ(*Pegomya hyoscyami*)、ホルビア属(*Phorbia* spp.)、ラゴレチス属(*Rhagoletis* spp.)、リベリア・クアドリファシアタ(*Rivellia quadrifasciata*)、スカテラ属(*Scatella* spp.)、キノコバエ属(*Sciara* spp.)、サシバエ属(*Stomoxys* spp.)、アブ属(*Tabanus* spp.)、タニア属(*Tannia* spp.)およびガンボ属(*Tipula* spp.);

半翅目(Hemiptera)から、例えばアカントコリス・スカブラトル(*Acanthocoris scabrator*)、アクロステルナム属(*Acrosternum* spp.)、ウススジカスミカメムシ(*Adelphocoris lineolatus*)、アンブリベルタ・ニチダ(*Amblypelta nitida*)、バチコエリア・タラシナ(*Bathycoelia thalassina*)、ブリサス属(*Blissus* spp.)、トコジラミ属(*Cimex* spp.)、クラビグララ・トメントシコリス(*Clavigralla tomentosicollis*)、クレオンチアデス属(*Creontiades* spp.)、ジスタンチエラ・テオブロマ(*Distantiella theobroma*)、ジケロプス・フルカツス(*Dichelops furcatus*)、ジスデルクス属(*Dysdercus* spp.)、エデッサ属(*Edessa* spp.)、ユーキスツス属(*Euchistus* spp.)、ヒメナガメ(*Eurydema pulchrum*)、エウリガステル属(*Eurygaster* spp.)、クサギカメムシ(*Halysomorphha halys*)、ホルシアス・ノビレルス(*Horcias nobilellus*)、レプトコリスア属(*Leptocoris* spp.)、メクラカメムシ属(*Lygus* spp.)、マルガロデス属(*Margarodes* spp.)、ムルガンチア・ヒストリオニク(*Murgantia histrionica*)、ネオメガロトムス属(*Neomegalotomus* spp.)、タバコカスミカメムシ(*Nesidiocoris tenuis*)、ネザラ属(*Nezara* spp.)、ニシウス・シムランス(*Nysius simulans*)、オエバルス・インスラリス(*Oebalus insularis*)、ピエスマ属(*Piesma* spp.)、ピエゾドルス属(*Piezodorus* spp.)、ロドニ

10

20

30

40

50

ウス属 (*Rhodnius* spp.)、サールベルゲラ・シングラリス (*Sahlbergella singularis*)、スカプトコリス・カスタネア (*Scaptocoris castanea*)、スコチノファラ属 (*Scotinophara* spp.)、チアンタ属 (*Thyanta* spp.)、サシガメ属 (*Triatoma* spp.)、ヴァチガ・イルデンス (*Vatiga illudens*) ;
 アシルトシウム・ピスム (*Acyrtosium pisum*)、アダルゲス属 (*Adalgas* spp.)、アガリアナ・エンシゲラ (*Agalliana ensigera*)、アゴノセナ・タルギオニイ (*Agonoscena targionii*)、アレウロジクス属 (*Aleurodicus* spp.)、アレウロカンツス属 (*Aleurocanthus* spp.)、アレウロロブス・パロデンシス (*Aleurolobus barodensis*)、アレウロトリクス・フロックス (*Aleurothrixus floccosus*)、アレイロデス・ブラシカエ (*Aleyrodes brassicae*)、フタテンミドリヨコバイ (*Amarasca biguttula*)、アムリトズス・アトキンソニ (*Amritodus atkinsoni*)、アノニジエラ属 (*Aonidiella* spp.)、アリマキ科 (*Aphididae*)、ワタアブラムシ属 (*Aphis* spp.)、アスピジオツス属 (*Aspidiotus* spp.)、ジャガイモヒゲナガアブラムシ (*Aulacorthum solani*)、バクテリセラ・コッケレリ (*Bactericera cockerelli*)、ベミシア属 (*Bemisia* spp.)、ブラキカウズス属 (*Brachycaudus* spp.)、ダイコンアブラムシ (*Brevicoryne brassicae*)、カコブシラ属 (*Cacopsylla* spp.)、ニンジンフタオアブラムシ (*Cavarrella aegopodii* Scop.)、セロブラスタ属 (*Ceroplaster* spp.)、クリソムファルス・アオニジウム (*Chrysomphalus aonidium*)、オンシツマルカイガラムシ (*Chrysomphalus dictyospermi*)、シカデラ属 (*Cicadella* spp.)、シロオオヨコバイ (*Cofana spectra*)、クリプトミズス属 (*Cryptomyzus* spp.)、シカデユリナ属 (*Cicadulina* spp.)、ヒラタカタカイガラムシ (*Coccus hesperidum*)、ダルブルス・マイジス (*Dalbulus maidis*)、ジアレウロデス属 (*Dialeurodes* spp.)、ミカンキジラミ (*Diaphorina citri*)、ジウラフィス・ノキシア (*Diuraphis noxia*)、ジサフィス属 (*Dysaphis* spp.)、エンボアスカ属 (*Empoasca* spp.)、リングワタムシ (*Eriosoma larigerum*)、エリスロネウラ属 (*Erythroneura* spp.)、ガスカルジア属 (*Gascardia* spp.)、グリカスピス・ブリンブレコンベイ (*Glycaspis brimblecombei*)、ヒアダフィス・シュードブラシカエ (*Hyadaphis pseudo brassicae*)、ヒアロプテルス属 (*Hyalopterus* spp.)、ヒペロミズス・パリズス (*Hyperomyzus pallidus*)、リュウガンズキンヨコバイ (*Idioscopus clypealis*)、ヤコビアスカ・リビカ (*Jacobiasca lybica*)、ラオデルファクス属 (*Laodelphax* spp.)、ミズキカタカイガラムシ (*Lecanium corni*)、レピドサフェス属 (*Lepidosaphes* spp.)、ニセダイコンアブラムシ (*Lopaphis erysimi*)、リオゲニス・マイジス (*Lyogenys maidis*)、マクロシフム属 (*Macrosiphum* spp.)、マハナルヴァ属 (*Mahanarva* spp.)、メタカルファ・ブルイノサ (*Metcalfa pruinosa*)、ムギウスイロアブラムシ (*Metopolophium dirhodum*)、ミンズス・クルズス (*Myndus crudus*)、ミズス属 (*Myzus* spp.)、ネオトキシプテラ属 (*Neotoxoptera* sp.)、ツماغロヨコバイ属 (*Nephote ttix* spp.)、ニラバルバタ属 (*Nilaparvata* spp.)、ナシミドリオオアブラムシ (*Nippolachnus piri* Mats.)、オドナスピス・ルタエ (*Odonaspis ruthae*)、オレグマ・ラニゲラ・ゼンター (*Or*

egma lanigera Zehnter)、ヤマモモコナジラミ (Parabemisia myricae)、パラトリオザ・コッケレリ (Paratrioza cockerelli)、パルラトリア属 (Parlatoria spp.)、ペムフィグス属 (Pemphigus spp.)、トウモロコシウンカ (Peregrinus maidis)、ベルキンシエラ属 (Perkinsiella spp.)、ホップイボアブラムシ (Phorodon humuli)、フィロキセラ属 (Phylloxera spp.)、プラノコッカス属 (Planococcus spp.)、シューダウラカスピス属 (Pseudaulacaspis spp.)、シュードコッカス属 (Pseudococcus spp.)、ワタノミハムシ (Pseudatomoscelis seriatus)、ブシラ属 (Psylla spp.)、ブルビナリア・エチオピカ (Pulvinaria aethiopica)、クアドラズビジオツス属 (Quadraspidiotus spp.)、クエサダ・ギガス (Quesada gigas)、イナズマヨコバイ (Recilia dorsalis)、ロパロシフム属 (Rhopalosiphum spp.)、サイセチア属 (Saissetia spp.)、スカホイデウス属 (Scaphoideus spp.)、スチザフィス属 (Schizaphis spp.)、シトビオン属 (Sitobion spp.)、セジロウンカ (Sogatella furcifera)、スピシスチルス・フェスチヌス (Spissistilus festinus)、タロファガス・プロセルピナ (Tarophagus Proserpina)、トキシプロテラ属 (Toxoptera spp.)、トリアレウロデス属 (Trialeurodes spp.)、トリジスカス・スポロポリ (Tridiscus sporoboli)、トリオニムス属 (Trionymus spp.)、ミカントガリキジラミ (Trioza erytreae)、ニセヤノネカイガラムシ (Unaspis citri)、ジギナ・フラミゲラ (Zygina flammigera)、ジギニジア・スクテラリス (Zyginidia scutellaris) ;

膜翅目 (Hymenoptera) から、例えばヒメハキリアリ属 (Acromyrmex)、アルゲ属 (Arge spp.)、ハキリアリ属 (Atta spp.)、セフス属 (Cephus spp.)、ジプリオン属 (Diprion spp.)、マツハバチ科 (Diprionidae)、シマトウヒハバチ (Gilpinia polytoma)、ホプロカンパ属 (Hopllocampa spp.)、ケアリ属 (Lasius spp.)、イエヒメアリ (Monomorium pharaonis)、ネオジプリオン属 (Neodiprion spp.)、シュウカクアリ属 (Pogonomyrmex spp.)、スレノブシス・インビクタ (Slenopsis invicta)、ソレノブシス属 (Solenopsis spp.) およびベスパ属 (Vespa spp.) ;

等翅目 (Isoptera) から、例えばコプトテルメス属 (Coptotermes spp.)、コルニテルネス・クムランズ (Cornitermes cumulans)、インシシテルメス属 (Incisitermes spp.)、マクロテルメス属 (Macrotermes spp.)、マストテルメス属 (Mastotermes spp.)、ミクロテルメス属 (Microtermes spp.)、ヤマトシロアリ属 (Reticulitermes spp.) ; ソレノブシス・ゲミナテ (Solenopsis geminate)

鱗翅目 (Lepidoptera) から、例えばアクレリス属 (Accleris spp.)、アドキソフィエス属 (Adoxophyes spp.)、アエゲリア属 (Aegeria spp.)、アグロティス属 (Agrotis spp.)、アラバマ・アルギラセア (Alabama argillaceae)、アミロイス属 (Amylois spp.)、アンチカルシア・ゲマタリス (Anticarsia gemmatalis)、アルチップス属 (Archips spp.)、アルギレスチア属 (Argyresthia spp.)、アルギロタエニア属 (Argyrotaenia spp.)、アウトグラファ属 (Autographa spp.)、ブックラトリクス・ツルベ

リエラ (*Bucculatrix thurberiella*)、アフリカズイム (*Bussseola fusca*)、スジマラダメイガ (*Cadra cautella*)、モ
 モシンクイガ (*Carposina nipponensis*)、チロ属 (*Chilo*
spp.)、コリストネウラ属 (*Choristoneura spp.*)、クリソテウ
 チア・トピアリア (*Chrysoteuchia topiaria*)、ブドウホソハマ
 キ (*Clysia ambiguella*)、クナファロクロシス属 (*Cnaphalocrocis*
spp.)、クネファシア属 (*Cnephasia spp.*)、コチリ
 ス属 (*Cochylis spp.*)、コレオフォラ属 (*Coleophora spp.*)、コリアス・レスビア (*Colias lesbia*)、ワタアカキリバ (*Cosmophila flava*)、クラムバス属 (*Crambus spp.*)、ケブカノメイ
 ガ (*Crocidolomia binotalis*)、クリプトフレビア・ロイコトレ
 タ (*Cryptophlebia leucotreta*)、シダリマ・ペルスベクタリ
 ス (*Cydalima perspectalis*)、シジア属 (*Cydia spp.*)、
 ジアファニア・ペルスベクタリス (*Diaphania perspectalis*)、
 ジアトラエア属 (*Diatraea spp.*)、ジパロブシス・カスタネア (*Diparopsis castanea*)、エアリアス属 (*Earias spp.*)、エ
 ルダナ・サッカリナ (*Eldana saccharina*)、エフェスチア属 (*Ephestia spp.*)、エピノチア属 (*Epinotia spp.*)、エスチグメネ・
 アクレア (*Estigmene acrea*)、エチエラ・ジンキネラ (*Etiella zinckinella*)、ユーコスマ属 (*Eucosma spp.*)、ブドウホソ
 ハマキ (*Eupoecilia ambiguella*)、ユーブロクチス属 (*Euprictis spp.*)、ユークソア属 (*Euxoa spp.*)、フェルチア・ジャク
 リフェリア (*Feltia jaculiferia*)、グラホリタ属 (*Grapholita spp.*)、ヘディア・ヌビフェラナ (*Hedya nubiferana*)、
 ヘリオティス属 (*Heliothis spp.*)、ハイマダラノメイガ (*Hellula undalis*)、ヘルペトグラマ属 (*Herpetogramma spp.*)、ア
 メリカシロヒトリ (*Hyphantria cunea*)、ケイフェリア・リコペルシセ
 ラ (*Keiferia lycopersicella*)、モロコシマダラメイガ (*Lasmopalpus lignosellus*)、レウコプテラ・シテラ (*Leucop
 tera scitella*)、リトコレチス属 (*Lithocolletus spp.*)、ホソバヒメハマキ (*Lobesia botrana*)、ロキソステゲ・ピフィ
 ダリス (*Loxostege bifidalis*)、リマントリア属 (*Lymantria spp.*)、リオネチア属 (*Lyonetia spp.*)、マラコソマ属 (*Malacosoma spp.*)、ヨトウガ (*Mamestra brassicae*)、
 タバコスズメガ (*Manduca sexta*)、ミチムナ属 (*Mythimna spp.*)、ノクツア属 (*Noctua spp.*)、オペロフテラ属 (*Operophtera
 spp.*)、オルニオデス・インディカ (*Orniodes indica*)、アワノ
 メイガ (*Ostrinia nubilalis*)、パメネ属 (*Pammene spp.*)、パンデミス属 (*Pandemis spp.*)、マツキリガ (*Panolis flammea*)、パパイペマ・ネブリス (*Papaipema nebris*)、ワタア
 カミムシ (*Pectinophora gossypiella*)、コーヒーハモグリバエ
 (*Perileucoptera coffeella*)、シューダレチア・ウニプンク
 タ (*Pseudaletia unipuncta*)、ジャガイモガ (*Phthorimaea operculella*)、モンシロチョウ (*Pieris rapae*)、ピ
 エリス属 (*Pieris spp.*)、コナガ (*Plutella xylostella*)、プレイス属 (*Prays spp.*)、シュードブルシア属 (*Pseudoplu
 sia spp.*)、ラキブルシア・ヌ (*Rachiplusia nu*)、リチア・アル
 ビコスタ (*Richia albicosta*)、シルボファガ属 (*Scirpophaga spp.*)、セサミア属 (*Sesamia spp.*)、スパルガノチス属 (*Sp
 arganothis spp.*)、スボドプテラ属 (*Spodoptera spp.*

)、シレプタ・デロガテ (*Sylepta derogate*)、シナンテドン属 (*Synanthedon* spp.)、タウメトポエア属 (*Thaumetopoea* spp.)、トルトリックス属 (*Tortrix* spp.)、イラクサギンウワバ (*Trichoplusia ni*)、トマトキバガ (*Tuta absoluta*)、およびスガ属 (*Yponomeuta* spp.) ;

食毛目 (*Mallophaga*) から、例えばダマリネア属 (*Damaline* spp.) およびケモノハジラミ属 (*Trichodectes* spp.) ;

直翅目 (*Orthoptera*) から、例えばゴキブリ属 (*Blatta* spp.)、チャパネゴキブリ属 (*Blattella* spp.)、ケラ属 (*Gryllotalpa* spp.)、マデラゴキブリ (*Leucophaea maderae*)、トノサマバッタ属 (*Locusta* spp.)、ネオクルチラ・ヘキサダクチラ (*Neocurtilla hexadactyla*)、ワモンゴキブリ属 (*Periplaneta* spp.)、スカプテリスカス属 (*Scapteriscus* spp.)、およびコロギ属 (*Schistocerca* spp.) ;

チャタテムシ目 (*Psocoptera*) から、例えばリボセリス属 (*Liposcelis* spp.) ;

ノミ目 (*Siphonaptera*) から、例えばナガノミ属 (*Ceratophyllus* spp.)、イヌノミ属 (*Ctenocephalides* spp.) およびケオプスネズミノミ (*Xenopsylla cheopis*) ;

総翅目 (*Thysanoptera*) から、例えばカリオトリプス・ファセオリ (*Callothrips phaseoli*)、ハナアザミウマ属 (*Frankliniella* spp.)、ヘリオトリプス属 (*Heliothrips* spp.)、ヘルシノトリプス属 (*Hercinothrips* spp.)、パルテノトリプス属 (*Parthenothrips* spp.)、シルトトリプス・アウランティ (*Scirtothrips aurantii*)、ダイズアザミウマ (*Sericothrips variabilis*)、タエニオトリプス属 (*Taeniothrips* spp.)、アザミウマ属 (*Thrips* spp.) ;

シミ目 (*Thysanura*) から、例えばセイヨウシミ (*Lepisma saccharina*)。

【0157】

本発明に係る活性成分は、特に植物、特に有用な植物および農業、園芸および森林における観賞植物、またはこのような植物の果実、花、葉、茎、塊茎または根などの器官において発生する上記のタイプの有害生物を防除、すなわち、抑制または破壊するのに使用され得、場合によっては、後の時点で形成される植物器官でさえ、これらの有害生物から保護されたままである。

【0158】

好適な標的作物は、特にコムギ、オオムギ、ライムギ、オートムギ、イネ、トウモロコシまたはソルガムなどの穀物；テンサイまたは飼料用ビートなどのビート；果実、例えばリンゴ、セイヨウナシ、プラム、モモ、アーモンド、サクランボまたは液果類、例えばイチゴ、ラズベリーまたはブラックベリーなどの仁果類、核果類または柔らかい果物；インゲンマメ、レンズマメ、エンドウマメまたはダイズなどのマメ科作物；ナタネ、カラシナ、ケシ、オリーブ、ヒマワリ、ヤシ、ヒマ、カカオまたはアメリカホドイモ (*ground nut*) などの油脂作物；カボチャ、キュウリまたはメロンなどのウリ科植物；ワタ、アマ、麻またはジュートなどの繊維植物；オレンジ、レモン、グレープフルーツまたはタンジェリンなどの柑橘類の果物；ハウレンソウ、レタス、アスパラガス、キャベツ、ニンジン、タマネギ、トマト、ジャガイモまたはピーマンなどの野菜類；アボカド、シナモンまたはショウノウなどのクスノキ科 (*Lauraceae*) の植物；およびさらにタバコ、堅果類、コーヒー、ナス、サトウキビ、茶、コショウ、ブドウ、ホップ、オオバコ科の植物、およびラテックス植物である。

【0159】

本発明の組成物および／または方法はまた、花、灌木、闊葉樹および常緑樹を含む任意の観賞用および／または野菜作物に用いられ得る。

【0160】

例えば、本発明は、以下の観賞植物種のいずれかに使用され得る：カッコウアザミ属 (*Ageratum* spp.)、アロンソア属 (*Alonsoa* spp.)、イチリンソウ属 (*Anemone* spp.)、アニソドンテア・カペンシス (*Anisodonteacapsensis*)、アンセミス属 (*Anthemis* spp.)、キンギョソウ属 (*Antirrhinum* spp.)、シオン属 (*Aster* spp.)、ベゴニア属 (*Begonia* spp.) (例えば、エラチオールベゴニア (*B. elatior*)、シキザキベゴニア (*B. semperflorens*)、*B. チュベレウクス* (*B. tubereux*)、ブーゲンビリア属 (*Bougainvillea* spp.)、ブラキスコメ属 (*Brachycome* spp.)、アブラナ属 (*Brassica* spp.) (観賞植物)、カルセオラリア属 (*Calceolaria* spp.)、トウガラシ (*Capsicum annuum*)、ニチニチソウ (*Catharanthus roseus*)、カンナ属 (*Canna* spp.)、ヤグルマギク属 (*Centaurea* spp.)、キク属 (*Chrysanthemum* spp.)、シネラリア属 (*Cineraria* spp.) (シロタエギク (*C. maritime*))、ハルシャギク属 (*Coreopsis* spp.)、クラッスラ・コッキネア (*Crassula coccinea*)、クフエア・イグネア (*Cuphea ignea*)、ダリア属 (*Dahlia* spp.)、デルフィニウム属 (*Delphinium* spp.)、ケマンソウ (*Dicentra spectabilis*)、ドロテアンツス属 (*Dorotheantus* spp.)、トルコギキョウ (*Eustoma grandiflorum*)、レンギョウ属 (*Forsythia* spp.)、フクシア属 (*Fuchsia* spp.)、ゼラニウム・グナファリウム (*Geranium gnaphalium*)、ガーベラ属 (*Gerbera* spp.)、センニチコウ (*Gomphrena globosa*)、キダチルリソウ属 (*Heliotropium* spp.)、ヒマワリ属 (*Helianthus* spp.)、フヨウ属 (*Hibiscus* spp.)、アジサイ属 (*Hortensia* spp.)、アジサイ属 (*Hydrangea* spp.)、ソバカスソウ (*Hypoestes phyllostachya*)、ツリフネソウ属 (*Impatiens* spp.) (アフリカハウセンカ (*I. Walleriana*))、イレシネ属 (*Iresines* spp.)、カランコエ属 (*Kalanchoe* spp.)、ランタナ (*Lantana camara*)、ハナアオイ (*Lavatera trimestris*)、カエンキセワタ (*Leonotis leonurus*)、ユリ属 (*Lilium* spp.)、メセンブリアンテマ属 (*Mesembryanthemum* spp.)、ミゾホオズキ属 (*Mimulus* spp.)、ヤグルマハッカ属 (*Monarda* spp.)、ネメシア属 (*Nemesia* spp.)、タゲテス属 (*Tagetes* spp.)、ナデシコ属 (*Dianthus* spp.) (カーネーション)、カンナ属 (*Canna* spp.)、カタバミ属 (*Oxalis* spp.)、ヒナギク属 (*Bellis* spp.)、テンジクアオイ属 (*Pelargonium* spp.) (アイビーゼラニウム (*P. peltatum*))、モンテンジクアオイ (*P. Zonale*)、スミレ属 (*Viola* spp.) (パンジー)、ペチュニア属 (*Petunia* spp.)、フロックス属 (*Phlox* spp.)、プレクトランサス属 (*Plecthranthus* spp.)、ポインセチア種 (*Poinsettia* spp.)、ツタ属 (*Parthenocissus* spp.) (アメリカヅタ (*P. quinquefolia*))、ツタ (*P. tricuspidata*)、サクラソウ属 (*Primula* spp.)、キンボウゲ属 (*Ranunculus* spp.)、ツツジ属 (*Rhododendron* spp.)、バラ属 (*Rosa* spp.) (バラ)、オオハンゴンソウ属 (*Rudbeckia* spp.)、セントポーリア属 (*Saintpaulia* spp.)、アキギリ属 (*Salvia* spp.)、ブルーファンフラワー (*Scaevola aemola*)、コチヨウ

ソウ (*Schizanthus wisetonensis*)、マンネングサ属 (*Sedum* spp.)、ナス属 (*Solanum* spp.)、サフィニア種 (*Surfinia* spp.)、タゲテス属 (*Tagetes* spp.)、タバコ属 (*Nicotiana* spp.)、バーベナ種 (*Verbena* spp.)、ヒャクニチソウ属 (*Zinnia* spp.) および他の花壇用の植物。

【0161】

例えば、本発明は、以下の野菜種のいずれかに使用され得る：ネギ属 (*Allium* spp.) (ニンニク (*A. sativum*)、タマネギ (*A. cepa*)、エシャロット (*A. oschaninii*)、リーキ (*A. Porrum*)、シャロット (*A. ascalonicum*)、ネギ (*A. fistulosum*)、チャービル (*Anthriscus cerefolium*)、セロリ (*Apium graveolus*)、アスパラガス (*Asparagus officinalis*)、テンサイ (*Beta vulgaris*)、アブラナ属 (*Brassica* spp.) (ヤセイカンラン (*B. Oleracea*)、ハクサイ (*B. Pekinensis*)、カブ (*B. rapa*)、トウガラシ (*Capsicum annuum*)、ヒヨコマメ (*Cicer arietinum*)、エンダイブ (*Cichorium endivia*)、キクニガナ属 (*Cichorum* spp.) (チコリー (*C. intybus*)、エンダイブ (*C. endivia*)、スイカ (*Citrillus lanatus*)、キュウリ属 (*Cucumis* spp.) (サフラン (*C. sativus*)、メロン (*C. melo*)、カボチャ属 (*Cucurbita* spp.) (ペポカボチャ (*C. pepo*)、西洋カボチャ (*C. maxima*)、チョウセンアザミ属 (*Cyanara* spp.) (アーティチョーク (*C. scolymus*)、カルドン (*C. cardunculus*)、黒人参 (*Daucus carota*)、フェネル (*Foeniculum vulgare*)、オトギリソウ属 (*Hypericum* spp.)、レタス (*Lactuca sativa*)、トマト属 (*Lycopersicon* spp.) (トマト (*L. esculentum*)、トマト (*L. lycopersicum*)、ハッカ属 (*Mentha* spp.)、バジル (*Ocimum basilicum*)、パセリ (*Petroselinum crispum*)、インゲンマメ属 (*Phaseolus* spp.) (インゲンマメ (*P. vulgaris*)、ベニバナインゲン (*P. coccineus*)、エンドウ (*Pisum sativum*)、ハツカダイコン (*Raphanus sativus*)、マルバダイオウ (*Rheum rhaponticum*)、マンネンロウ属 (*Rosemarinus* spp.)、アキギリ属 (*Salvia* spp.)、キバナバラモンジン (*Scorzonera hispanica*)、ナス (*Solanum melongena*)、ホウレンソウ (*Spinacea oleracea*)、ノヂシャ属 (*Valerianella* spp.) (ノヂシャ (*V. locusta*)、イタリアンコーンサラダ (*V. eriocarpa*) およびソラマメ (*Vicia faba*)。

【0162】

好ましい観賞植物種としては、セントポーリア (*African violet*)、ベゴニア属 (*Begonia*)、ダリア属 (*Dahlia*)、ガーベラ属 (*Gerbera*)、アジサイ属 (*Hydrangea*)、クマツヅラ属 (*Verbena*)、バラ属 (*Rosa*)、カランコエ属 (*Kalanchoe*)、ポインセチア (*Poinsettia*)、シオン属 (*Aster*)、ヤグルマギク属 (*Centaurea*)、ハルシャギク属 (*Coreopsis*)、デルフィニウム属 (*Delphinium*)、ヤグルマハッカ属 (*Monarda*)、フロックス属 (*Phlox*)、オオハンゴンソウ属 (*Rudbeckia*)、マンネングサ属 (*Sedum*)、ペチュニア属 (*Petunia*)、スミレ属 (*Viola*)、ツリフネソウ属 (*Impatiens*)、フウロソウ属 (*Geranium*)、キク属 (*Chrysanthemum*)、キンボウゲ属 (*Ranunculus*)、フクシア属 (*Fuchsia*)、アキギリ属 (*Salvia*)、アジサイ属 (*Hortensia*)、ローズマリー、セージ、セイヨウオトギリ (*St. Johnswor*

t)、ミント、ピーマン、トマトおよびキュウリが挙げられる。

【0163】

本発明に係る活性成分は、ワタ、野菜、トウモロコシ、イネおよびダイズ作物におけるマメアブラムシ (*Aphis craccivora*)、ジアブロチカ・バルテータ (*Diabrotica balteata*)、ニセアメリカタバコガ (*Heliothis virescens*)、モモアカアブラムシ (*Myzus persicae*)、コナガ (*Plutella xylostella*) およびエジプトヨトウ (*Spodoptera littoralis*) を防除するのに特に好適である。本発明に係る活性成分は、さらに、マメストラ属 (*Mamestra*) (好ましくは、野菜中)、コドリリング (*Cydia pomonella*) (好ましくは、リンゴ中)、エンポアスカ属 (*Empoasca*) (好ましくは、野菜、ブドウ園中)、レプチノタルサ属 (*Leptinotarsa*) (好ましくは、ジャガイモ中) およびニカメイガ (*Chilo suppressalis*) (好ましくは、イネ中) を防除するのに特に好適である。

10

【0164】

本発明に係る活性処方成分は、ワタ、野菜、トウモロコシ、イネおよびダイズ作物における、マメアブラムシ (*Aphis craccivora*)、ジアブロチカ・バルテータ (*Diabrotica balteata*)、ニセアメリカタバコガ (*Heliothis virescens*)、モモアカアブラムシ (*Myzus persicae*)、コナガ (*Plutella xylostella*) およびエジプトヨトウ (*Spodoptera littoralis*) を防除するのに特に好適である。本発明に係る活性処方成分は、さらに、マメストラ属 (*Mamestra*) (好ましくは、野菜中)、コドリリング (*Cydia pomonella*) (好ましくは、リンゴ中)、エンポアスカ属 (*Empoasca*) (好ましくは、野菜、ブドウ園中)、レプチノタルサ属 (*Leptinotarsa*) (好ましくは、ジャガイモ中) およびニカメイガ (*Chilo suppressalis*) (好ましくは、イネ中) を防除するのに特に好適である。

20

【0165】

さらなる態様において、本発明は、植物寄生性線虫 (内部寄生性、半内部寄生性および外部寄生性線虫)、特にネコブセンチュウ、キタネコブセンチュウ (*Meloidogyne hapla*)、サツマイモネコブセンチュウ (*Meloidogyne incognita*)、ジャワネコブセンチュウ (*Meloidogyne javanica*)、アレナリアネコブセンチュウ (*Meloidogyne arenaria*) および他のメロイドギネ属 (*Meloidogyne*) 種; シスト形成センチュウ、ジャガイモシストセンチュウ (*Globodera rostochiensis*) および他のグロボデラ属 (*Globodera*) 種; ムギシストセンチュウ (*Heterodera avenae*)、ダイズシストセンチュウ (*Heterodera glycines*)、テンサイシストセンチュウ (*Heterodera schachtii*)、クローバシストセンチュウ (*Heterodera trifolii*)、および他のヘテロデラ属 (*Heterodera*) 種; タネコブセンチュウ、アングナ属 (*Anguina*) 種; クキセンチュウおよびハセンチュウ、アフエレンコイデス属 (*Aphelenchoides*) 種; 刺毛センチュウ (*Sting nematode*)、ペロノライムス・ロングカウダツス (*Belonolaimus longicaudatus*) および他のペロノライムス属 (*Belonolaimus*) 種; マツセンチュウ、マツノザイセンチュウ (*Bursaphelenchus xylophilus*) および他のバーサフェレンカス属 (*Bursaphelenchus*) 種; ワセンチュウ (*Ring nematode*)、クリコネマ属 (*Criconema*) 種、クリコネメラ属 (*Criconemella*) 種、クリコネモイデス属 (*Criconemoides*) 種、メソクリコネマ属 (*Mesocriconema*) 種; クキおよびリンケイセンチュウ、イモグサレセンチュウ (*Ditylenchus destructor*)、ナミクキセンチュウ (*Ditylenchus dipsaci*) および他のジチレンクス属 (*Ditylenchus*) 種; キリセンチュウ (*Awl nematode*)、ドリコドルス属 (*Dolicho*

30

40

50

dorus) 種; ラセンセンチュウ (Spiral nematode)、ヘリオコチレンクス・マルチシンクツス (Helicotylenchus multicinctus) および他のヘリオコチレンクス属 (Helicotylenchus) 種; サヤセンチュウおよびサヤワセンチュウ (Sheath and sheathoid nematode)、ヘミシクリオホラ属 (Hemicycliophora) 種およびヘミクリコネモイデス属 (Hemicriconemoides) 種; ヒルスマンニエラ属 (Hirshmanniella) 種; ヤリセンチュウ (Lance nematode)、ホプロライムス (Hoploaimus) 種; ニセネコブセンチュウ、ナコブス属 (Nacobbus) 種; ハリセンチュウ (Needle nematode)、ロンギドルス・エロンガツス (Longidorus elongatus) および他のロンギドルス属 (Longidorus) 種; ピンセンチュウ (Pin nematode)、プラチレンクス属 (Pratylenchus) 種; ネグサレセンチュウ (Lesion nematode)、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)、プラチレンクス・カービタツス (Pratylenchus curvitatatus)、プラチレンクス・ゴオデイ (Pratylenchus goodeyi) および他のプラチレンクス属 (Pratylenchus) 種; ネモグリセンチュウ (Burrowing nematode)、バナナネモグリセンチュウ (Radopholus similis) および他のラドホルス属 (Radopholus) 種; ニセフクロセンチュウ (Reniform nematode)、ロチレンクス・ロブスタス (Rotylenchus robustus)、ロチレンクス・レニフォルミス (Rotylenchus reniformis) および他のロチレンクス属 (Rotylenchus) 種; スクテロネマ属 (Scutellonema) 種; ミハリセンチュウ (Stubby root nematode)、トリコドルス・プリミチブス (Trichodorus primitivus) および他のトリコドルス属 (Trichodorus) 種、パラトリコドルス属 (Paratrichodorus) 種; イシュクセンチュウ (Stunt nematode)、ナミイシュクセンチュウ (Tylenchorhynchus claytoni)、チレンコリンクス・デュビウス (Tylenchorhynchus dubius) および他のチレンコリンクス属 (Tylenchorhynchus) 種; ミカンセンチュウ (Citrus nematode)、チレンクルス属 (Tylenchulus) 種; オオハリセンチュウ (Dagger nematode)、キシフィネマ属 (Xiphinema) 種などの植物寄生性線虫; およびスバンギナ属 (Subanguina spp.)、ヒブソペリン属 (Hypsoperine spp.)、マクロポストニア属 (Macroposthonia spp.)、メリニウス属 (Melinius spp.)、プンクトデラ属 (Punctodera spp.)、およびキニスルシウス属 (Quinisulcius spp.) などの他の植物寄生性線虫種による植物および植物の部分への被害を防除する方法にも関する。

【0166】

本発明の化合物は、軟体動物に対しても活性を有し得る。軟体動物の例としては、例えば、スクミリンゴガイ科 (Ampullariidae); アリオン属 (Ariion) (コウラクロナメクジ (A. ater)、A. サーカムスクリプツス (A. circumscriptus)、A. ホルテンシス (A. hortensis)、A. ルーフアス (A. rufus)); オナジマイマイ科 (Bradybaenidae) (ブラジバエナ・フルチクム (Bradybaena fruticum)); オウシュウマイマイ属 (Cepaea) (ニワノオウシュウマイマイ (C. hortensis)、モリマイマイ (C. nemoralis)); オクロジナ (ochlodina); デロセラ属 (Deroceas) (D. アグレスチス (D. agrestis)、D. エムピリコルム (D. empiricorum)、D. ラエヴェ (D. laeve)、D. レチクラツム (D. reticulatum)); ディスクス属 (Discus) (D. ロツンダツス (D. rotundatus)); ユーオムファリア属 (Euomphalia); ガルバ

属 (*Galba*) (*G. トルンクラタ* (*G. trunculata*)); ヘリセリア属 (*Helicelia*) (*H. イタラ* (*H. itala*), *H. オブヴィア* (*H. obvia*)); マイマイ科 (*Helicidae*) ヘリシゴナ・アルブストルム (*Helicigona arbustorum*); ヘリコディスクス属 (*Helicodiscus*); ヘリクス属 (*Helix*) (*H. アペルタ* (*H. aperta*)); リマックス属 (*Limax*) (*L. シネレオニゲル* (*L. cinereoniger*), *キイロナメクジ* (*L. flavus*), *チャコウラナメクジ* (*L. marginatus*), *マダラコウラナメクジ* (*L. maximus*), *L. テネルス* (*L. tenellus*)); モノアライガイ属 (*Lymnaea*); ミラックス属 (*Milax*) (*ニワコウラナメクジ* (*M. gagates*), *M. マルギナツス* (*M. marginatus*), *M. ソウエルビイ* (*M. sowerbyi*)); オペアス属 (*Opeas*); リンゴガイ属 (*Pomacea*) (*スクミリンゴガイ* (*P. canaticulata*)); ミジンマイマイ属 (*Vallonia*) およびザニトイデス属 (*Zanitoidea*) が挙げられる。

【0167】

「作物」という用語は、例えば、毒素産生細菌、特にバチルス属 (*Bacillus*) の細菌に由来する公知のような1つまたは複数の選択的に作用する毒素を合成することができるように、組み換えDNA技術の使用によって形質転換された作物も含むことが理解されるべきである。

【0168】

このようなトランスジェニック植物によって発現され得る毒素としては、例えば、セウス菌 (*Bacillus cereus*) またはバチルス・ポピリエ (*Bacillus popilliae*) に由来する殺虫タンパク質; または - エンドトキシン、例えば *Cry1Ab*、*Cry1Ac*、*Cry1F*、*Cry1Fa2*、*Cry2Ab*、*Cry3A*、*Cry3Bb1* または *Cry9C* などのバチルス・チューリングエンシス (*Bacillus thuringiensis*) に由来する殺虫タンパク質、または植物性殺虫タンパク質 (*Vip*)、例えば *Vip1*、*Vip2*、*Vip3* または *Vip3A*; または細菌コロニー形成線虫、例えばフォトラブダス・ルミネセンス (*Photobacterium luminescens*)、キセノラブダス・ネマトフィルス (*Xenorhabdus nematophilus*) などのフォトラブダス属 (*Photobacterium* spp. または *Xenorhabdus* spp.) の殺虫タンパク質; サソリ毒素、クモ形類毒素、ハチ毒素および他の昆虫に特有の神経毒素などの動物によって産生される毒素; ストレプトマイセス属 (*Streptomyces*) 毒素などの真菌によって産生される毒素、エンドウレクチン、オオムギレクチンまたはユキノハナレクチンなどの植物レクチン; 凝集素; トリプシン阻害剤、セリンプロテアーゼ阻害剤、パタチン、シスタチン、パパイン阻害剤などのプロティナーゼ阻害剤; リシン、トウモロコシ - RIP、アブリン、ルフィン、サボリンまたはブリオジンなどのリボソーム不活性化タンパク質 (*RIP*); 3 - ヒドロキシステロイドオキシダーゼ、エクジステロイド - UDP - グリコシル - トランスフェラーゼ、コレステロールオキシダーゼ、エクジソン阻害剤、HMG - COA - レダクターゼなどのステロイド代謝酵素、ナトリウムチャネルまたはカルシウムチャネルの遮断薬などのイオンチャネル遮断薬、幼若ホルモンエステラーゼ、利尿ホルモン受容体、スチルベンシンターゼ、ビベンジルシンターゼ、キチナーゼおよびグルカナーゼが挙げられる。

【0169】

本発明に関して、 - エンドトキシンは、例えば、*Cry1Ab*、*Cry1Ac*、*Cry1F*、*Cry1Fa2*、*Cry2Ab*、*Cry3A*、*Cry3Bb1* または *Cry9C*、または植物性殺虫タンパク質 (*Vip*)、例えば *Vip1*、*Vip2*、*Vip3* または *Vip3A*、また、明確に、ハイブリッド毒素、切断毒素 (*truncated toxin*) および改変毒素によって理解される。ハイブリッド毒素は、それらのタンパク質の異なるドメインの新たな組合せによって組み換えにより産生される (例えば、国際公開第 02/15701 号を参照)。切断毒素、例えば切断 *Cry1Ab* が公知である。改変毒

10

20

30

40

50

素の場合、天然毒素の1つまたは複数のアミノ酸が置換される。このようなアミノ酸置換では、好ましくは、天然に存在しないプロテアーゼ認識配列が、毒素に挿入され、例えば Cry 3 A 0 5 5 の場合、カテプシン - G - 認識配列が、Cry 3 A 毒素に挿入される（国際公開第 0 3 / 0 1 8 8 1 0 号を参照）。

このような毒素またはこのような毒素を合成することが可能なトランスジェニック植物の例が、例えば、欧州特許出願公開第 0 3 7 4 7 5 3 号明細書、国際公開第 9 3 / 0 7 2 7 8 号、国際公開第 9 5 / 3 4 6 5 6 号、欧州特許出願公開第 0 4 2 7 5 2 9 号明細書、欧州特許出願公開第 4 5 1 8 7 8 号明細書および国際公開第 0 3 / 0 5 2 0 7 3 号に開示されている。

【0170】

このようなトランスジェニック植物の調製のための方法は、当業者に一般に知られており、例えば上記の刊行物に記載されている。Cry I 型のデオキシリボ核酸およびそれらの調製が、例えば、国際公開第 9 5 / 3 4 6 5 6 号、欧州特許出願公開第 0 3 6 7 4 7 4 号明細書、欧州特許出願公開第 0 4 0 1 9 7 9 号明細書および国際公開第 9 0 / 1 3 6 5 1 号から公知である。

【0171】

トランスジェニック植物に含まれる毒素は、害虫に対する耐性を植物に与える。このような昆虫は、昆虫の分類群において見られるが、甲虫（鞘翅目（Coleoptera））、双翅昆虫（双翅目（Diptera））および蛾（鱗翅目（Lepidoptera））において特に一般的に見られる。

殺虫剤耐性（insecticidal resistance）をコードし、1つまたは複数の毒素を発現する1つまたは複数の遺伝子を含むトランスジェニック植物が公知であり、それらのいくつかが市販されている。このような植物の例は、Yield Gard（登録商標）（Cry 1 Ab 毒素を発現するトウモロコシ品種）；Yield Gard Rootworm（登録商標）（Cry 3 Bb 1 毒素を発現するトウモロコシ品種）；Yield Gard Plus（登録商標）（Cry 1 Ab および Cry 3 Bb 1 毒素を発現するトウモロコシ品種）；Starlink（登録商標）（Cry 9 C 毒素を発現するトウモロコシ品種）；Herculex I（登録商標）（Cry 1 Fa 2 毒素、および除草剤グルホシネートアンモニウムに対する耐性を得るための酵素ホスフィノトリシン N - アセチルトランスフェラーゼ（PAT）を発現するトウモロコシ品種）；NuCOT N 33B（登録商標）（Cry 1 Ac 毒素を発現するワタ品種）；Bollgard I（登録商標）（Cry 1 Ac 毒素を発現するワタ品種）；Bollgard II（登録商標）（Cry 1 Ac および Cry 2 Ab 毒素を発現するワタ品種）；VipCot（登録商標）（Vip 3 A および Cry 1 Ab 毒素を発現するワタ品種）；NewLeaf（登録商標）（Cry 3 A 毒素を発現するジャガイモ品種）；NatureGard（登録商標）、Agrisure（登録商標）GT Advantage（GA 21 グリホサート耐性形質）、Agrisure（登録商標）CB Advantage（Bt 11 アワノメイガ（CB）形質）および Protecta（登録商標）である。

【0172】

このようなトランスジェニック作物のさらなる例は以下のとおりである：

1. Syngenta Seeds SAS（Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, France）製の Bt 11 トウモロコシ、登録番号 C / FR / 96 / 05 / 10。切断 Cry 1 Ab 毒素のトランスジェニック発現により、ヨーロッパアワノメイガ（アワノメイガ（Ostrinia nubilalis））およびセサミア・ノナグリオイデス（Sesamia nonagrioides））による攻撃に対する耐性を与えられた遺伝子組み換えトウモロコシ。Bt 11 トウモロコシは、除草剤グルホシネートアンモニウムに対する耐性を得るために酵素 PAT も遺伝子組み換えにより発現する。

【0173】

2. Syngenta Seeds SAS（Chemin de l'Hobit 2

10

20

30

40

50

7, F - 31 790 St. Sauveur, France) 製の Bt 176 トウモロコシ、登録番号 C / FR / 96 / 05 / 10。Cry 1Ab 毒素のトランスジェニック発現により、ヨーロッパアワノメイガ (アワノメイガ (*Ostrinia nubilalis*) およびセサミア・ノナグリオイデス (*Sesamia nonagrioides*)) による攻撃に対する耐性を与えられた遺伝子組み換えトウモロコシ。Bt 176 トウモロコシは、除草剤グルホシネートアンモニウムに対する耐性を得るために酵素 PAT も遺伝子組み換えにより発現する。

【0174】

3. Syngenta Seeds SAS (Chemin de l'Hobit 27, F - 31 790 St. Sauveur, France) 製の MIR 604 トウモロコシ、登録番号 C / FR / 96 / 05 / 10。改変 Cry 3A 毒素のトランスジェニック発現によって耐虫性にされたトウモロコシ。この毒素は、カテプシン - G - プロテアーゼ認識配列の挿入によって修飾された Cry 3A055 である。このようなトランスジェニックトウモロコシ植物の調製が、国際公開第 03 / 018810 号に記載されている。

【0175】

4. Monsanto Europe S. A. (270 - 272 Avenue de Tervuren, B - 1150 Brussels, Belgium) 製の MON 863 トウモロコシ、登録番号 C / DE / 02 / 9。MON 863 は、Cry 3Bb1 毒素を発現し、特定の鞘翅目 (Coleoptera) 昆虫に対する耐性を有する。

【0176】

5. Monsanto Europe S. A. (270 - 272 Avenue de Tervuren, B - 1150 Brussels, Belgium) 製の IPC 531 ワタ、登録番号 C / ES / 96 / 02。

6. Pioneer Overseas Corporation (Avenue Tedesco, 7 B - 1160 Brussels, Belgium) 製の 1507 トウモロコシ、登録番号 C / NL / 00 / 10。特定の鱗翅目 (Lepidoptera) 昆虫に対する耐性を得るためにタンパク質 Cry 1F および除草剤グルホシネートアンモニウムに対する耐性を得るために PAT タンパク質の発現のための遺伝子組み換えトウモロコシ。

【0177】

7. Monsanto Europe S. A. (270 - 272 Avenue de Tervuren, B - 1150 Brussels, Belgium) 製の NK 603 x MON 810 トウモロコシ、登録番号 C / GB / 02 / M3 / 03。遺伝子組み換え品種 NK 603 および MON 810 を交配することによる従来法で育種した雑種トウモロコシ品種からなる。NK 603 x MON 810 トウモロコシは、除草剤 Roundup (登録商標) (グリホサートを含む) に対する耐性を与える、アグロバクテリウム属 (*Agrobacterium* sp.) 菌株 CP4 から得られるタンパク質 CP4 EPSPS、およびヨーロッパアワノメイガを含む特定の鱗翅目 (Lepidoptera) に対する耐性をもたらす、バチルス・チューリングエンシス亜種クルスターキ (*Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki*) から得られる Cry 1Ab 毒素も遺伝子組み換えにより発現する。

【0178】

昆虫耐性植物のトランスジェニック作物は、BATS (Zentrum für Biosicherheit und Nachhaltigkeit, Zentrum BATS, Clarastrasse 13, 4058 Basel, Switzerland) Report 2003, (<http://bats.ch>) にも記載されている。

【0179】

「作物」という用語は、例えば、いわゆる「病原性関連タンパク質」(PRP、例えば欧州特許出願公開第 0392225 号明細書を参照) など、選択的作用を有する抗病性

10

20

30

40

50

物質 (antipathogenic substance) を合成することができるように、組み換え DNA 技術の使用によって形質転換された作物も含むことが理解されるべきである。このような抗病原性物質およびこのような抗病原性物質を合成することが可能なトランスジェニック植物の例が、例えば、欧州特許出願公開第 0392225 号明細書、国際公開第 95/33818 号および欧州特許出願公開第 0353191 号明細書から公知である。このようなトランスジェニック植物を産生する方法は、当業者に一般に知られており、例えば上記の刊行物に記載されている。

【0180】

このようなトランスジェニック植物によって発現され得る抗病原性物質としては、例えば、ナトリウムチャンネルまたはカルシウムチャンネルの遮断薬などのイオンチャンネル遮断薬、例えばウイルス性 K P 1、K P 4 または K P 6 毒素；スチルベンシンターゼ；ピベンジルシンターゼ；キチナーゼ；グルカナーゼ；いわゆる「病原性関連タンパク質」(P R P；例えば、欧州特許出願公開第 0392225 号明細書を参照)；微生物によって産生される抗病原性物質、例えばペプチド抗生物質または複素環式抗生物質(例えば、国際公開第 95/33818 号を参照)または植物病原体防御に関与するタンパク質またはポリペプチド因子(国際公開第 03/000906 号に記載されている、いわゆる「植物病害抵抗性遺伝子」)が挙げられる。

【0181】

本発明に係る組成物のさらなる使用分野は、貯蔵品および貯蔵室の保護および原料(木材および織物など)、床仕上げ材および建築物の保護、および衛生分野において、特に上記のタイプの有害生物からのヒト、家畜および生産性家畜(productive livestock)の保護である。

【0182】

本発明は、有害生物(蚊および他の病原媒介動物など；http://www.who.int/malaria/vector_control/irs/en/も参照)を防除するための方法も提供する。一実施形態において、有害生物を防除するための方法は、本発明の組成物を、標的有害生物に、その生息地に、または表面もしくは基材に、ブラシ塗布、ローラ塗布、噴霧、塗布または浸漬によって施用するステップを含む。例として、壁、天井または床面などの表面の I R S (屋内残留噴霧)施用が、本発明の方法によって想定されている。別の実施形態において、このような組成物を、網、衣類、寝具、カーテンおよびテントの形態(またはこれらの製造に使用され得る形態)の不織布または布帛材料などの基材に施用することが想定されている。

【0183】

一実施形態において、このような有害生物を防除するための方法は、有効な残存性の有害生物防除活性を表面または基材に与えるように、殺有害生物的に有効な量の本発明の組成物を、標的有害生物に、その生息地に、または表面もしくは基材に施用するステップを含む。このような施用は、本発明の殺有害生物組成物をブラシ塗布、ローラ塗布、噴霧、塗布または浸漬することによって行われ得る。例として、壁、天井または床面などの表面における I R S 施用は、有効な残存性の有害生物防除活性を表面に与えるように、本発明の方法によって想定されている。別の実施形態において、網、衣類、寝具、カーテンおよびテントの形態(またはこれらの製造に使用され得る形態)の布帛材料などの基材における有害生物の残存性防除のためにこのような組成物を施用することが想定されている。

【0184】

処理されるべき不織布、布帛または網を含む基材は、綿、ラフィア、ジュート、亜麻、サイザル、麻布もしくは羊毛などの天然繊維、またはポリアミド、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリルなどの合成繊維で作製され得る。ポリエステルが特に好適である。織物処理の方法は、例えば、国際公開第 2008/151984 号、国際公開第 2003/034823 号、米国特許第 5631072 号明細書、国際公開第 2005/64072 号、国際公開第 2006/128870 号、欧州特許第 1724392 号明細書、国際公開第 2005113886 号または国際公開第 2007/090739 号が

ら公知である。

【 0 1 8 5 】

本発明に係る組成物のさらなる使用分野は、すべての観賞用樹木ならびにあらゆる種類の果樹および堅果の成る木の樹幹注入／幹処理の分野である。

【 0 1 8 6 】

樹幹注入／幹処理の分野において、本発明に係る化合物は、上記の鱗翅目 (L e p i d o p t e r a) および鞘翅目 (C o l e o p t e r a) の木材穿孔性 (w o o d - b o r i n g) 昆虫に対して、特に以下の表 A および B に列挙される木材穿孔性昆虫 (w o o d b o r e r) に対して特に好適である。

【 0 1 8 7 】

10

【表 2】

表 A. 経済的に重要な外来の木材穿孔性昆虫の例

科	種	寄生される宿主または作物
タ マ ム シ 科 (Buprestidae)	アオナガタマムシ (<i>Agrilus planipennis</i>)	セイヨウトネリコ
カミキリムシ科 (Cerambycidae)	アノプルラ・グラブリペンニス (<i>Anoplura glabripennis</i>)	広葉樹
キクイムシ科 (Scolytidae)	サクキクイムシ (<i>Xylosandrus crassiusculus</i>)	広葉樹
	クスノキオオキクイムシ (<i>X. mutilatus</i>)	広葉樹
	マツノキクイムシ (<i>Tomicus piniperda</i>)	針葉樹

20

30

【 0 1 8 8 】

【表 3 - 1】

表 B. 経済的に重要な在来の木材穿孔性昆虫の例

科	種	寄生される宿主または作物
タ マ ム シ 科 (Buprestidae)	アグリルス・アンキシウス (<i>Agrilus anxius</i>)	カバノキ
	アグリルス・ポリツス(<i>Agrilus politus</i>)	ヤナギ、カエデ
	アグリルス・サイ(<i>Agrilus sayi</i>)	ヤマモモ、ニセヤマモモ
	アグリルス・ビッタチコリス (<i>Agrilus vittaticollis</i>)	リンゴ、セイヨウナシ、クランベ リー、サービスベリー、サンザシ
	クリソボトリス・フェモラタ (<i>Chrysobothris femorata</i>)	リンゴ、アンズ、ブナ、トネリコ バノカエデ、サクランボ、クリ、 スグリ、ニレ、サンザシ、エノキ、 ヒッコリー、セイヨウトチノキ、 リンデン、カエデ、ナナカマド、 オーク、ペカン、セイヨウナシ、 モモ、カキ、プラム、ポプラ、マ ルメロ、アメリカハナズオウ、サ ービスベリー、スズカケノキ、ク ルミ、ヤナギ
	テキサニア・カンペストリス (<i>Texania campestris</i>)	シナノキ、ブナ、カエデ、オーク、 スズカケノキ、ヤナギ、ユリノキ
カミキリムシ科 (Cerambycidae)	ゴエス・プルベルレンツス(<i>Goes pulverulentus</i>)	ブナ、ニレ、ナットール(Nuttall)、 ヤナギ、クロガシワ、アメリカキ レハガシワ(Cherrybark oak)、ミ ズナラ、スズカケノキ
	ゴエス・チグリヌス(<i>Goes tigrinus</i>)	オーク

10

20

30

【表 3 - 2】

科	種	寄生される宿主または作物
	ネオクリツス・アクミナツス (<i>Neoclytus acuminatus</i>)	セイヨウトネリコ、ヒッコリー、オーク、クルミ、カバノキ、ブナ、カエデ、イースタンホップホーンビーム(Eastern hophornbeam)、ハナミズキ、カキ、アメリカハナズオウ、ヒイラギ、エノキ、ニセアカシア、アメリカサイカチ、ユリノキ、クリ、アメリカハリグワ、サッサfras、ライラック、マウンテン・マホガニー、セイヨウナシ、サクランボ、プラム、モモ、リンゴ、ニレ、シナノキ、モミジバフウ
	ネオプチコデス・トリリネツス (<i>Neoptychodes trilineatus</i>)	イチジク、ハンノキ、クワ、ヤナギ、ネットリーフハックベリー(Nettlehackberry)
	オベレア・オセラータ(<i>Oberea ocellata</i>)	ヌルデ、リンゴ、モモ、プラム、セイヨウナシ、スグリ、ブラックベリー(Blackberry)
	オベレア・トリプンクタータ (<i>Oberea tripunctata</i>)	ハナミズキ、ガマズミ属(<i>Viburnum</i>)、ニレ、サワーウッド、ブルーベリー、シャクナゲ、ツツジ、月桂樹、ポプラ、ヤナギ、クワ
	オンシデレス・シングラータ (<i>Oncideres cingulata</i>)	ヒッコリー、ペカン、カキ、ニレ、サワーウッド、シナノキ、アメリカサイカチ、ハナミズキ、ユーカリ属(<i>Eucalyptus</i>)、オーク、エノキ、カエデ、果樹
	サペルダ・カルカラタ(<i>Saperda calcarata</i>)	ポプラ
	ストロフィオナ・ニテンス (<i>Strophiona nitens</i>)	クリ、オーク、ヒッコリー、クルミ、ブナ、カエデ
キクイムシ科 (Scolytidae)	コルチルス・コロンビアヌス (<i>Corthylus columbianus</i>)	カエデ、オーク、ユリノキ、ブナ、トネリコバノカエデ、スズカケノキ、カバノキ、シナノキ、クリ、ニレ
	デンドロクトヌス・フロンタリス (<i>Dendroctonus frontalis</i>)	マツ
	ドリオコエテス・ベツラエ (<i>Dryocoetes betulae</i>)	カバノキ、モミジバフウ、セイヨウミザクラ、ブナ、セイヨウナシ

10

20

30

40

【表 3 - 3】

科	種	寄生される宿主または作物	
	モナルトルム・ファスシアツム (<i>Monarthrum fasciatum</i>)	オーク、カエデ、カバノキ、クリ、モミジバフウ、ヌマミズキ、ポプラ、ヒッコリー、ミモザ、リンゴ、モモ、マツ	10
	フロエオトリブス・リミナリス (<i>Phloeotribus liminaris</i>)	モモ、サクランボ、プラム、アメリカザクラ、ニレ、クワ、ナナカマド	
	シュードピチオフトルス・プルイノス (<i>Pseudopityophthorus pruinus</i>)	オーク、アメリカブナ、アメリカザクラ、チッカソープラム (Chickasaw plum)、クリ、カエデ、ヒッコリー、シデ、アサダ	
スカシバガ科 (Sesiidae)	パラントレネ・シムランズ (<i>Paranthrene simulans</i>)	オーク、アメリカグリ	20
	サンニナ・ウロセリフォルミス (<i>Sannina uroceriformis</i>)	カキ	
	シナンテドン・エキシチオサ (<i>Synanthedon exitiosa</i>)	モモ、プラム、ネクタリン、サクランボ、アンズ、アーモンド、アメリカザクラ	
	シナンテドン・ピクチペス (<i>Synanthedon pictipes</i>)	モモ、プラム、サクランボ、ブナ、アメリカザクラ	30
	シナンテドン・ルブロファスシア (<i>Synanthedon rubrofascia</i>)	アメリカヌマミズキ	
	シナンテドン・シツラ (<i>Synanthedon scitula</i>)	ハナミズキ、ペカン、ヒッコリー、オーク、クリ、ブナ、カバノキ、アメリカザクラ、ニレ、ナナカマド、ガマズミ属 (<i>Viburnum</i>)、ヤナギ、リンゴ、ビワ、アメリカテマリシモツケ、ヤマモモ	
	ビタセア・ポリスチフォルミス (<i>Vitacea polistiformis</i>)	ブドウ	40

【0189】

本発明はまた、例えば甲虫、イモムシ、ヒアリ、ワタフキカイガラムシ (ground pearl)、ヤスデ、ダンゴムシ、ダニ、ケラ、カイガラムシ、コナカイガラムシ、マダニ、アワフキムシ、サウザンキンクバグ (southern chinch bug) および地虫を含む、芝草中に存在し得る任意の昆虫有害生物を防除するのに使用され得る。本発明は、卵、幼虫、若虫および成虫を含む、生活環の様々な段階の昆虫有害生物

を防除するのに使用され得る。

【0190】

特に、本発明は、地虫（コガネカブト属（*Cyclocephala* spp.）（例えば、マスクドコガネムシ（*masked chafer*）、*C. lurida*）、リゾトログス属（*Rhizotrogus* spp.）（例えば、ヨーロピアンコガネムシ、*R. majalis*）、コチヌス属（*Cotinus* spp.）（例えば、アオコフキコガネ、*C. nitida*）、ポピリア属（*Popillia* spp.）（例えば、マメコガネ（*Japanese beetle*）、マメコガネ（*P. japonica*）、フィロファガ属（*Phyllophaga* spp.）（例えば、コガネムシ（*May/June beetle*）、アテニウス属（*Ataenius* spp.）（例えば、ブラック・ターフグラス・アテニウス（*Black turfgrass ataenius*）、*A. spretulus*）、マラデラ属（*Maladera* spp.）（例えば、アカビロウドコガネ、*M. castanea*）およびトマルス属（*Tomarus* spp.）など）、ワタフキカイガラムシ（マルガロデス属（*Margarodes* spp.））、ケラ（タウニー（*tawny*）、サウザン（*southern*）、および短翅型；スカプテリスクス属（*Scapteriscus* spp.）、ケラ（*Gryllotalpa africana*）およびレザージャケット（*leather jacket*）（ヨーロピアンクレーンフライ（*European crane fly*）、ガガンボ属（*Tipula* spp.））を含む、芝草の根を餌とする昆虫有害生物を防除するのに使用され得る。

10

20

【0191】

本発明はまた、ヨトウムシ（ツマジロクサヨトウ（*Spodoptera frugiperda*）、および一般的なヨトウムシ（*common armyworm*）（ブセウダレチア・ユニプンクタ（*Pseudaletia unipuncta*）など）、ネキリムシ、ゾウムシ（スフェノホルス属（*Sphenophorus* spp.）、シバオサゾウムシ（*S. venatus verstitus*）および*S. parvulus*）など）、およびソッドウェブワーム（*sod webworm*）（クラムブス属（*Crambus* spp.）および熱帯ソッドウェブワーム（*tropical sod webworm*）、ケナシクロオビクロノメイガ（*Herpetogramma phaeopteralis*）など）を含む、藁に住む芝草の昆虫有害生物を防除するのに使用され得る。

30

【0192】

本発明はまた、ヒメコガネナガカメムシ（サウザンキンクバグ、ブリスス・インスラリス（*Blissus insularis*）など）、ギョウギシバ（*Bermudagrass*）のダニ（エリオフィエス・シノドニエンシス（*Eriophyes cynodoniensis*）、アフリカヒゲシバ（*rhodesgrass*）のコナカイガラムシ（チガヤシロオカイガラムシ（*Antonina graminis*））、2本線のあるアワフキムシ（*two-lined spittlebug*）（プロサピア・ビシンクタ（*Prospapia bicincta*））、ヨコバイ、ネキリムシ（ヤガ科（*Noctuidae*））、およびムギミドリアブラムシを含む、地上に生息し、芝草の葉を餌とする昆虫有害生物を防除するのに使用され得る。

40

本発明はまた、芝生にアリ塚を作製するアカヒアリ（*Solenopsis invicta*）など、芝草の他の有害生物を防除するのに使用され得る。

【0193】

衛生分野において、本発明に係る組成物は、カタダニ（*hard tick*）、ヒメダニ（*soft tick*）、疥癬ダニ、ツツガムシ、ハエ（サシバエおよび舐性（*licking*）のハエ）、寄生性のハエ幼虫、シラミ、ケジラミ、ハジラミおよびノミなどの外部寄生生物に対して有効である。

【0194】

50

このような寄生生物の例は以下のとおりである：

シラミ目 (Anoplurida) のうち：ブタジラミ属 (Haematopinus spp.)、ホソジラミ属 (Linognathus spp.)、ペディクルス属 (Pediculus spp.) およびケジラミ属 (Phtirus spp.)、ソレノポテス属 (Solenopotes spp.)。

【0195】

ハジラミ目 (Mallophagida) のうち：トリメノボン属 (Trimenopon spp.)、タンカクハジラミ属 (Menopon spp.)、トリノトン属 (Trinoton spp.)、ボビコラ属 (Bovicola spp.)、ウエルネツキエラ属 (Werneckiella spp.)、レビケントロン属 (Lepikentron spp.)、ダマリナ属 (Damalina spp.)、トリコデクテス属 (Trichodectes spp.) およびフェリコラ属 (Felicola spp.)。

10

【0196】

双翅目 (Diptera) ならびにその亜目であるネマトセリナ亜目 (Nematocerina) および短角亜目 (Brachycerina) のうち、例えばヤブカ属 (Aedes spp.)、ハマダラカ属 (Anopheles spp.)、イエカ属 (Culex spp.)、ブヨ属 (Simulium spp.)、ツノマユブユ属 (Eusimulium spp.)、サシチョウバエ属 (Phlebotomus spp.)、ルツオミヤ属 (Lutzomyia spp.)、キュリコイデス属 (Culicoides spp.)、メクラアブ属 (Chrysops spp.)、ヒボミトラ属 (Hybomitra spp.)、キイロアブ属 (Atylotus spp.)、アブ属 (Tabanus spp.)、ゴマフアブ属 (Haematopota spp.)、フィリボミア属 (Philipomyia spp.)、ブラウラ属 (Braula spp.)、イエバエ属 (Musca spp.)、トゲアシメマトイ属 (Hydrotaea spp.)、サシバエ属 (Stomoxys spp.)、ヘマトビア属 (Haematobia spp.)、モレリア属 (Morellia spp.)、ヒメイエバエ属 (Fannia spp.)、ツエツエバエ属 (Glossina spp.)、オオクロバエ属 (Calliphora spp.)、キンバエ属 (Lucilia spp.)、オビキンバエ属 (Chrysomyia spp.)、ヴォールファールトニクバエ属 (Wohlfahrtia spp.)、ニクバエ属 (Sarcophaga spp.)、ヒツジバエ属 (Oestrus spp.)、ウシバエ属 (Hypoderma spp.)、ウマバエ属 (Gasterophilus spp.)、シラミバエ属 (Hippobosca spp.)、シカシラミバエ属 (Lipoptena spp.) およびヒツジシラミバエ属 (Melophagus spp.)。

20

30

【0197】

ノミ目 (Siphonapterida) のうち、例えばヒトノミ属 (Pulex spp.)、イヌノミ属 (Ctenocephalides spp.)、ネズミノミ属 (Xenopsylla spp.)、ナガノミ属 (Ceratophyllus spp.)。

40

【0198】

異翅目 (Heteropterida) のうち、例えばトコジラミ属 (Cimex spp.)、サシガメ属 (Triatoma spp.)、ロドニウス属 (Rhodnius spp.)、パンストロギルス属 (Panstrongylus spp.)。

【0199】

ゴキブリ目 (Blattarida) のうち、例えばトウヨウゴキブリ (Blattella orientalis)、ワモンゴキブリ (Periplaneta americana)、チャバネゴキブリ (Blattella germanica) およびスぺラ属 (Supella spp.)。

【0200】

50

ダニ亜綱 (*Acaria* (*Acarida*)) ならびにマダニ亜目 (*Metastigmata*) および中気門亜目 (*Mesostigmata*) のうち、例えばナガヒメダニ属 (*Argas* spp.)、カズキダニ属 (*Ornithodoros* spp.)、オトビウス属 (*Otobius* spp.)、タネガタマダニ属 (*Ixodes* spp.)、キララマダニ属 (*Amblyomma* spp.)、ウシマダニ属 (*Boophilus* spp.)、カクマダニ属 (*Dermacentor* spp.)、チマダニ属 (*Haemophysalis* spp.)、イボマダニ属 (*Hyalomma* spp.)、コイタマダニ属 (*Rhipicephalus* spp.)、デルマニスス属 (*Dermanyssus* spp.)、ライリエチア属 (*Raillietia* spp.)、ニューモニスス属 (*Pneumonyssus* spp.)、ステルノストマ属 (*Sternostoma* spp.) およびパロア属 (*Varroa* spp.)。

10

【0201】

ダニ目 (*Actiniedida*) (前気門類 (*Prostigmata*)) およびカイチュウ目 (*Acaridida*) (コナダニ亜目 (*Astigmata*)) のうち、例えばアカラピス属 (*Acarapis* spp.)、ツメダニ属 (*Cheyletiella* spp.)、オルニソケイレチア属 (*Ornithocheyletia* spp.)、ミオピア属 (*Myobia* spp.)、ヒツジツメダニ属 (*Psorergates* spp.)、ニキビダニ属 (*Demodex* spp.)、ツツガムシ属 (*Trombicula* spp.)、リストロホルス属 (*Listrophorus* spp.)、コナダニ属 (*Acarus* spp.)、チロファグス属 (*Tyrophagus* spp.)、ゴミコナダニ属 (*Caloglyphus* spp.)、ヒポデクテス属 (*Hypodectes* spp.)、プテロリクス属 (*Pterolichus* spp.)、キュウセンヒゼンダニ属 (*Psoroptes* spp.)、ショクヒヒゼンダニ属 (*Chorioptes* spp.)、ミミヒゼンダニ属 (*Otodectes* spp.)、ヒゼンダニ属 (*Sarcoptes* spp.)、ショウセンコウヒゼンダニ属 (*Notoedres* spp.)、クネミドコプテス属 (*Knemidocoptes* spp.)、シトジテス属 (*Cytodites* spp.) およびラミノシオプテス属 (*Laminosioptes* spp.)。

20

【0202】

本発明に係る組成物はまた、木材、織物、プラスチック、接着剤、のり、塗料、紙および厚紙、皮革、床仕上材および建築物などの材料の場合、昆虫の寄生から保護するのに好適である。

30

【0203】

本発明に係る組成物は、例えば、以下の有害生物に対して使用され得る：ヨーロッパイエカミキリ (*Hylotrupes bajulus*)、クロロホルス・ピロシス (*Chlorophorus pilosis*)、アノビウム・プンクタツム (*Anobium punctatum*)、キセストビウム・ルホビロスム (*Xestobium rufovillosum*)、プチリヌスペクチコルニス (*Ptilinus pecticornis*)、デンドロビウム・ペルチネクス (*Dendrobium pertinex*)、マツザイシバンムシ (*Ernobius mollis*)、オオナガシバンムシ (*Prionobium carpini*)、ヒラタキクイムシ (*Lyctus brunneus*)、アフリカヒラタキクイムシ (*Lyctus africanus*)、アメリカヒラタキクイムシ (*Lyctus planicollis*)、ナラヒラタキクイムシ (*Lyctus linearis*)、リクツス・プベセン (*Lyctus pubescens*)、トロゴキシロン・アエクアレ (*Trogoxylon aequale*)、ミンテスルギコリス (*Minthesrugicollis*)、キシルボルス属種 (*Xyleborus spec.*)、トリプトデンドロン属種 (*Tryptodendron spec.*)、アパテ・モナクス (*Apate monachus*)、ボストリクス・カプシ (*Bostrychus capucinus*)、ヘテロボストリクス・ブルンネウス (*Heterobostrychus brunneus*)、シノキシロン属種 (*Sin*

40

50

oxylon spec.) およびチビタケナガシンクイムシ (*Dinoderus minutus*) などの甲虫、ならびにさらにコルリキバチ (*Sirex juvenculus*)、モミノオオキバチ (*Urocerus gigas*)、ウロセルス・ギガス・タイグヌス (*Urocerus gigas taignus*) およびウロセルス・アウグル (*Urocerus augur*) などの膜翅類の昆虫 (*hymenopteran*)、ならびにカロテルメス・フラヴィコリス (*Kaloterme flavicollis*)、ニシインドカンザイシロアリ (*Cryptoterme brevis*)、ヘテロテルメス・インディコラ (*Heteroterme indicola*)、キアシシロアリ (*Reticuliterme flavipes*)、レティクリテルメス・サントネンシス (*Reticuliterme santonensis*)、レティキュリテルメス・ルシフグス (*Reticuliterme lucifugus*)、ムカシシロアリ (*Mastoterme darwiniensis*)、ネバダオオシロアリ (*Zootermopsis nevadensis*) およびイエシロアリ (*Coptoterme formosanus*) などのシロアリ、ならびにセイヨウシミ (*Lepisma saccharina*) などのシミ。

10

20

30

40

50

【0204】

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

【0205】

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

【0206】

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

【 0 2 0 7 】

本発明に係る組成物の調製に好適な製剤化補助剤はそれ自体公知である。液体担体として、以下のものが使用され得る：水、トルエン、キシレン、石油エーテル、植物油、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酸無水物、アセトニトリル、アセトフェノン、酢酸アミル、2 - ブタノン、炭酸ブチレン、クロロベンゼン、シクロヘキサン、シクロヘキサノール、酢酸のアルキルエステル、ジアセトンアルコール、1, 2 - ジクロロプロパン、ジエタノールアミン、p - ジエチルベンゼン、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールアビエート、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1, 4 - ジオキサン、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールジベンゾエート、ジプロキトール (d i p r o x i t o l)、アルキルピロリドン、酢酸エチル、2 - エチルヘキサノール、炭酸エチレン、1, 1, 1 - トリクロロエタン、2 - ヘプタノン、 - ピネン、d - リモネン、乳酸エチル、エチレングリコール、エチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、 - ブチロラクトン、グリセロール、酢酸グリセロール、二酢酸グリセロール、三酢酸グリセロール、ヘキサデカン、ヘキシレングリコール、酢酸イソアミル、酢酸イソボルニル、イソオクタン、イソホロン、イソプロピルベンゼン、ミリスチン酸イソプロピル、乳酸、ラウリルアミン、酸化メシチル、メトキシプロパノール、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、ラウリン酸メチル、オクタン酸メチル、オレイン酸メチル、塩化メチレン、m - キシレン、n - ヘキサン、n - オクチルアミン、オクタデカン酸、オクチルアミンアセート、オレイン酸、オレイルアミン、o - キシレン、フェノール、ポリエチレングリコール、プロピオン酸、乳酸プロピル、炭酸プロピレン、プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、p - キシレン、トルエン、リン酸トリエチル、トリエチレングリコール、キシレンスルホン酸、パラフィン、鉱油、トリクロロエチレン、ペルクロロエチレン、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ブチル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、およびアミルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ヘキサノール、オクタノールなどのより高い分子量のアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、N - メチル - 2 - ピロリドンなど。

10

20

30

【 0 2 0 8 】

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

【 0 2 0 9 】

多くの表面活性物質が、固体および液体製剤の両方中、特に使用前に担体で希釈され得る製剤中で有利に使用され得る。表面活性物質は、アニオン性、カチオン性、非イオン性またはポリマーであってもよく、それらは、乳化剤、湿潤剤または懸濁化剤としてまたは他の目的のために使用され得る。典型的な表面活性物質としては、例えば、ラウリル硫酸ジエタノールアンモニウムなどの硫酸アルキルの塩；ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウムなどのアルキルアリアルスルホネートの塩；ノニルフェノールエトキシレートなどのアルキルフェノール / アルキレンオキシド付加生成物；トリデシルアルコールエトキシレートなどのアルコール / アルキレンオキシド付加生成物；ステアリン酸ナトリウムなどの石鹸；ナトリウムジブチルナフタレンスルホネートなどのアルキルナフタレンスルホネートの塩；ナトリウムジ (2 - エチルヘキシル) スルホスクシネートなどのスルホコハク酸塩のジアルキルエステル；オレイン酸ソルビトールなどのソルビトールエステル；ラウリルトリメチルアンモニウムクロリドなどの第 4 級アミン、ポリエチレングリコールステアレートなどの脂肪酸のポリエチレングリコールエステル；エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのブロックコポリマー；およびモノ - およびジ - アルキルリン酸エステルの

40

50

塩；およびさらに例えば McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey (1981) に記載されているさらなる物質が挙げられる。

【0210】

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

10

【0211】

本発明に係る組成物は、植物もしくは動物由来の油、鉱油、このような油のアルキルエステルまたはこのような油と油誘導体との混合物を含む添加剤を含み得る。本発明に係る組成物中の油添加剤の量は、一般に、施用される混合物を基準にして、0.01 ~ 10% である。例えば、油添加剤は、スプレー混合物が調製された後、所望の濃度でスプレータンクに加えられ得る。好ましい油添加剤は、鉱油または植物由来の油、例えばナタネ油、オリーブ油もしくはヒマワリ油、乳化植物油、植物由来の油のアルキルエステル、例えばメチル誘導体、または魚油もしくは牛脂などの動物由来の油を含む。好ましい油添加剤は、 $C_8 \sim C_{22}$ 脂肪酸のアルキルエステル、特に $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪酸のメチル誘導体、例えばラウリン酸、パルミチン酸およびオレイン酸のメチルエステル（それぞれラウリン酸メチル、パルミチン酸メチルおよびオレイン酸メチル）を含む。多くの油誘導体が、the Compendium of Herbicide Adjuvants, 10th Edition, Southern Illinois University, 2010 から公知である。

20

【0212】

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

30

【0213】

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

【0214】

好ましい製剤は、以下の組成を有し得る（重量%）。

【0215】

乳剤：

活性成分：1 ~ 95%、好ましくは 60 ~ 90%

表面活性剤：1 ~ 30%、好ましくは 5 ~ 20%

液体担体：1 ~ 80%、好ましくは 1 ~ 35%

40

【0216】

ダスト剤：

活性成分：0.1 ~ 10%、好ましくは 0.1 ~ 5%

固体担体：99.9 ~ 90%、好ましくは 99.9 ~ 99%

【0217】

懸濁濃縮物：

活性成分：5 ~ 75%、好ましくは 10 ~ 50%

水：94 ~ 24%、好ましくは 88 ~ 30%

表面活性剤：1 ~ 40%、好ましくは 2 ~ 30%

50

【 0 2 1 8 】

水和剤：

活性成分：0.5～90%、好ましくは1～80%

表面活性剤：0.5～20%、好ましくは1～15%

固体担体：5～95%、好ましくは15～90%

【 0 2 1 9 】

粒剤：

活性成分：0.1～30%、好ましくは0.1～15%

固体担体：99.5～70%、好ましくは97～85%

【 0 2 2 0 】

以下の実施例は、本発明をさらに例示するが、本発明を限定するものではない。

【 0 2 2 1 】

【表 4】

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

【 0 2 2 2 】

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

【 0 2 2 3 】

【表 5】

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

【 0 2 2 4 】

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

【 0 2 2 5 】

【 表 6 】

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

10

【 0 2 2 6 】

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

20

【 0 2 2 7 】

【 表 7 】

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

30

【 0 2 2 8 】

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

【 0 2 2 9 】

【 表 8 】

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

40

【 0 2 3 0 】

この組合せは、補助剤と混合され、粉碎され、混合物は、水で濡らされる。混合物は、

50

押し出され、次に、空気流中で乾燥される。

【 0 2 3 1 】

【 表 9 】

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

10

【 0 2 3 2 】

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

【 0 2 3 3 】

【 表 1 0 】

懸濁濃縮物

活性成分	40 %
プロピレングリコール	10 %
ノニルフェノールポリエチレングリコールエーテル(15 モルのエチレンオキシド)	6 %
リグノスルホン酸ナトリウム	10 %
カルボキシメチルセルロース	1 %
シリコーン油(水中 75%の乳剤の形態)	1 %
水	32 %

20

30

【 0 2 3 4 】

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

【 0 2 3 5 】

【表 1 1】

種子処理用のフロアブル剤

活性成分	40 %
プロピレングリコール	5 %
コポリマーブタノール PO/EO	2 %
10~20 モルの EO を含むトリスチレンフェノール	2 %
1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン(水中 20%の溶液の形態)	0.5 %
モノアゾ-顔料カルシウム塩	5 %
シリコーン油(水中 75%の乳剤の形態)	0.2 %
水	45.3 %

10

【0236】

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

20

【0237】

持続放出性カプセル懸濁剤

28部のこの組合せを、2部の芳香族溶媒および7部のトルエンジイソシアネート/ポリメチレン-ポリフェニルイソシアネート-混合物(8:1)と混合する。この混合物を、所望の粒度が得られるまで、1.2部のポリビニルアルコールと、0.05部の消泡剤と、51.6部の水との混合物中で乳化する。この乳剤に、5.3部の水中の2.8部の1,6-ジアミノヘキサンの混合物を加える。混合物を、重合反応が完了するまで撹拌する。得られたカプセル懸濁剤を、0.25部の増粘剤および3部の分散剤を加えることによって安定化させる。カプセル懸濁剤製剤は、28%の活性成分を含有する。カプセルの中間直径は8~15 μmである。得られた製剤を、該当する目的に好適な装置中の水性懸濁液として種子に施用する。

30

【0238】

製剤のタイプとしては、乳剤濃縮物(EC)、懸濁濃縮物(SC)、サスポエマルション(SE)、カプセル懸濁剤(CS)、水和性粒剤(WG)、乳化性粒剤(EG)、油中水乳剤(EO)、水中油乳剤(EW)、マイクロエマルション(ME)、油性分散液(OD)、油混和性フロアブル剤(OF)、油混和性液体(OL)、可溶性濃縮物(SL)微量散布用懸濁剤(ultra-low volume suspension)(SU)、微量散布用液剤(ultra-low volume liquid)(UL)、工業用濃縮物(technical concentrate)(TK)、分散性濃縮物(DC)、水和剤(WP)、可溶性粒剤(SG)または農学的に許容できる補助剤と組み合わせられた任意の技術的に実現可能な製剤が挙げられる。

40

【実施例】

【0239】

調製実施例：

「Mp」は、融点()を意味する。遊離基は、メチル基を表す。¹H NMR測定をBrucker 400 MHz分光計で記録し、化学シフトを、TMS標準を基準としてppmで示す。示されるように、スペクトルを重水素化溶媒中で測定した。共通の略語：aq = 水性、min = 分間、h = 時間、sat = 飽和、R_t = 保持時間、mCPBA = メタ

50

クロロ過安息香酸、MeOH = メタノール、EtOH = エタノール、EA = 酢酸エチル、THF = テトラヒドロフラン、NaHCO₃ = 炭酸水素ナトリウム、Na₂CO₃ = 炭酸ナトリウム、HCl = 塩化水素、DCM または CH₂Cl₂ = ジクロロメタン、DCE = 1, 2 - ジクロロエタン、Et₃N = トリエチルアミン、DMF = N, N - ジメチルホルムアミド、TFA = トリフルオロ酢酸、HATU = 1 - [ビス(ジメチルアミノ)メチレン] - 1H - 1, 2, 3 - トリアゾール [4, 5 - b] ピリジニウム 3 - オキシドヘキサフルオロホスフェート、MW = マイクロ波。以下の LCMS 法のいずれか一方を用いて化合物を特性評価した。各化合物について得られた特徴的な LCMS 値は、保持時間 (「Rt」、分単位で記録) および分子イオン測定値 (M + H)⁺ であった。

【0240】

LCMS 方法:

方法 A:

エレクトロスプレー源 (極性: 陽イオンまたは陰イオン、キャピラリー: 3.00 kV、コーン範囲: 30 ~ 60 V、抽出装置: 2.00 V、イオン源温度: 150、脱溶媒和温度: 350、コーンガス流: 0 L/時、脱溶媒和ガス流: 650 L/時、質量範囲: 100 ~ 900 Da) を備えた Waters 製の質量分析計 (SQD または ZQ シングル四重極質量分析計) および Waters 製の Acquity UPLC: バイナリポンプ、加熱されるカラムコンパートメントおよびダイオードアレイ検出装置でスペクトルを記録した。溶媒脱ガス装置、バイナリポンプ、加熱されるカラムコンパートメントおよびダイオードアレイ検出装置。カラム: Waters UPLC HSS T3、1.8 μm、30 × 2.1 mm、温度: 60、DAD 波長範囲 (nm): 210 ~ 500、溶媒勾配: A = 水 + 5% の MeOH + 0.05% の HCOOH、B = アセトニトリル + 0.05% の HCOOH; 勾配: 勾配: 0 分間 0% の B、100% の A; 1.2 ~ 1.5 分間 100% の B; 流量 (mL/分) 0.85。

【0241】

方法 B:

エレクトロスプレー源 (極性: 陽イオンまたは陰イオン、キャピラリー: 3.00 kV、コーン範囲: 30 ~ 60 V、抽出装置: 2.00 V、イオン源温度: 150、脱溶媒和温度: 350、コーンガス流: 0 L/時、脱溶媒和ガス流: 650 L/時、質量範囲: 100 ~ 900 Da) を備えた Waters 製の質量分析計 (SQD または ZQ シングル四重極質量分析計) および Waters 製の Acquity UPLC: バイナリポンプ、加熱されるカラムコンパートメントおよびダイオードアレイ検出装置でスペクトルを記録した。溶媒脱ガス装置、バイナリポンプ、加熱されるカラムコンパートメントおよびダイオードアレイ検出装置。カラム: Waters UPLC HSS T3、1.8 μm、30 × 2.1 mm、温度: 60、DAD 波長範囲 (nm): 210 ~ 500、溶媒勾配: A = 水 + 5% の MeOH + 0.05% の HCOOH、B = アセトニトリル + 0.05% の HCOOH; 勾配: 勾配: 0 分間 0% の B、100% の A; 2.7 ~ 3.0 分間 100% の B; 流量 (mL/分) 0.85。

【0242】

方法 C:

エレクトロスプレー源 (極性: 陽および陰極性スイッチ、キャピラリー: 4.00 kV、フラグメンタ: 100.00 V、ガス温度: 350、ガス流量: 11 L/分、ネブライザガス: 45 psi、質量範囲: 110 ~ 1000 Da、DAD 波長範囲: 210 ~ 400 nm) を備えた Agilent Technologies 製の質量分光計 (6410 Triple Quadrupole Mass Spectrometer) でスペクトルを記録した。カラム: KINETEX EVO C18、長さ 50 mm、直径 4.6 mm、粒径 2.6 μm。カラムオープン温度 40。溶剤勾配: A = 水と 0.1% ギ酸; アセトニトリル (95:5 v/v)。B = アセトニトリルと 0.1% ギ酸。勾配 = 0 分間 90% A、10% B; 0.9 ~ 1.8 分間 0% A、100% B、2.2 ~ 2.5 分間 90% A、10% B。流量 1.8 mL/分。

10

20

30

40

50

【 0 2 4 3 】

方法 D :

エレクトロスプレー源（極性：陽および陰極性スイッチ、キャピラリー：3.00 kV、コーン電圧：41.00 V、ソース温度：150、脱溶剤ガス流：1000 L/時、脱溶剤温度：500、ガス流量@コーン：50 L/時、質量範囲：110 ~ 800 Da、PDA 波長範囲：210 ~ 400 nm を備えた Waters 製の質量分光計（Acquity SDS 質量分光計）でスペクトルを記録した。カラム：Acquity UPLC HSS T3 C18、長さ 30 mm、直径 2.1 mm、粒径 1.8 μm。カラムオープン温度 40。溶剤勾配：A = 水と 0.1 % ギ酸：アセトニトリル（95 : 5 v/v）。B = アセトニトリルと 0.05 % ギ酸。勾配 = 0 分間 90 % A、10 % B；0.2 分間 50 % A、50 % B；0.7 ~ 1.3 分間 0 % A、100 % B；1.4 ~ 1.6 分間 90 % A、10 % B。流量 0.8 mL/分。

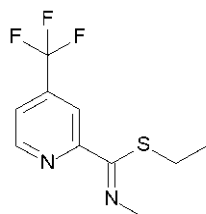
10

【 0 2 4 4 】

a) 中間体の合成 :

実施例 I 1 : エチル N - メチル - 4 - (トリフルオロメチル) ピリジン - 2 - カルボキシミドチオエート (中間体 I 1) の調製

【 化 6 7 】



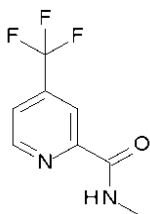
(I1)

20

【 0 2 4 5 】

ステップ I 1.1 : N - メチル - 4 - (トリフルオロメチル) ピリジン - 2 - カルボキサミドの調製

【 化 6 8 】



30

4 - (トリフルオロメチル) ピリジン - 2 - カルボン酸 (97 %、10.0 g、50.76 mmol) のジクロロ - メタン (200 mL) 中の溶液に N, N - ジメチルホルムアミド (0.1 mL) および塩化オキサリル (5.66 mL、66.00 mmol) を滴下した。この反応混合物を周囲温度で一晩攪拌し、次いで乾燥するまで減圧中で濃縮して、4 - (トリフルオロメチル) ピリジン - 2 - 塩化カルボニル (10.5 g) を固体として得た。

40

【 0 2 4 6 】

テトラヒドロフラン (40 mL) 中のメチルアミン (テトラヒドロフラン中に 2 M) (62.6 mL、125.2 mmol) に 0 ~ 5 でトリエチルアミン (10.4 mL、75.03 mmol) を添加し、続いて 4 - (トリフルオロメチル) ピリジン - 2 - 塩化カルボニル (10.5 g、50.11 mmol、調製は上記のとおり) のテトラヒドロフラン (60 mL) 中の溶液を滴下した。この混合物を周囲温度に温め、2 時間攪拌した。得られた懸濁液をろ過し、固体残渣を t - ブチルメチルエーテル (3 回) で洗浄し、ろ液を減圧下で蒸発させた。残渣を t - ブチルメチルエーテル中に溶解し、有機相を水 (3 回)

50

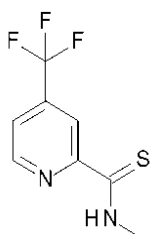
および塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧中で濃縮した。粗材料を *t*-ブチルメチルエーテルで希釈し、活性炭で処理し、混合物を 15 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を減圧中で蒸発させることにより、*N*-メチル-4-(トリフルオロメチル)ピリジン-2-カルボキシ-アミドを固体 (9.2 g) (mp 60 ~ 62 °C) として得た。この材料をさらに精製することなく用いた。LCMS (方法 B) : 205 (M + H)⁺; 保持時間 : 0.86 分間。¹H-NMR (CDCl₃, ppm) 3.07 (d, 3H), 7.66 (d, 1H), 8.01 (br s, 1H), 8.45 (s, 1H), 8.74 (d, 1H)。

【0247】

ステップ I 1.2 : *N*-メチル-4-(トリフルオロメチル)ピリジン-2-カルボチオアミドの調製

10

【化69】



N-メチル-4-(トリフルオロメチル)ピリジン-2-カルボキサミド (32.5 g、159.2 mmol) のピリジン (870 ml) 中の溶液に五硫化リン (42.5 g、95.6 mmol) を添加し、混合物を 5 時間還流温度で攪拌した。冷却後、減圧中で溶剤を除去し、残渣を水で希釈し、水性相をジエチルエーテル (3 回) で抽出した。組み合わせた有機層を水/塩水 (1 : 1) 溶液 (4 回) で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧下で濃縮して *N*-メチル-4-(トリフルオロメチル)ピリジン-2-カルボチオアミドを固体 (30.9 g) (mp 69 ~ 70 °C) として得た。この材料をさらに精製することなく用いた。LCMS (方法 B) : 221 (M + H)⁺; 保持時間 : 1.42 分間。¹H-NMR (CDCl₃, ppm) 3.43 (d, 3H), 7.66 (d, 1H), 8.68 (d, 1H), 8.96 (s, 1H), 10.14 (br s, 1H)。

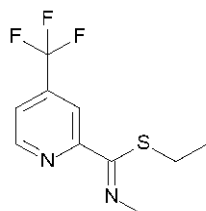
20

【0248】

ステップ I 1.3 : エチル *N*-メチル-4-(トリフルオロメチル)ピリジン-2-カルボキシイミドチオエート (I 1) の調製

30

【化70】



(I1)

N-メチル-4-(トリフルオロメチル)ピリジン-2-カルボチオアミド (10.2 g、46.32 mmol) のエタノール (200 ml) 中の溶液にナトリウムエトキシド (EtOH 中に 21 重量%) (15.2 g、46.3 mmol、17.3 ml) を添加し、混合物を室温で 40 分間攪拌した。ヨードエタン (14.5 g、92.68 mmol、7.49 ml) を添加し、攪拌を室温で一晩継続した。この反応混合物を減圧中で濃縮し、*t*-ブチルメチルエーテルで希釈し、有機相を水 (3 回)、炭酸ナトリウム飽和水溶液および塩水で順次に洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧下で蒸発させて、エチル *N*-メチル-4-(トリフルオロメチル)ピリジン-2-カルボキシイミドチオエートを液体 (10.4 g) として得た。この材料をさらに精製することなく用いた。LCMS (方法 B) : 249 (M + H)⁺; 保持時間 : 1.20 分間。¹H-NMR (CDCl₃, ppm)

40

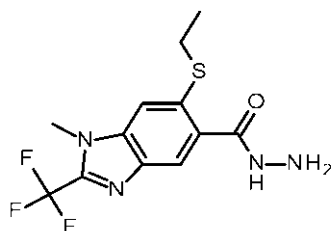
50

m, メジャー異性体) 1.15 (t, 3H), 2.87 (q, 2H), 3.53 (s, 3H), 7.55 (d, 1H), 7.91 (s, 1H), 8.84 (d, 1H).

【0249】

実施例 I 2: 6-エチルスルファニル-1-メチル-2-(トリフルオロメチル)ベンズイミダゾール-5-カルボヒドラジド(中間体 I 2)の調製

【化71】

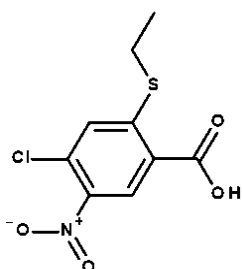


(I2)

10

【0250】

ステップ I 2.1: 4-クロロ-2-エチルスルファニル-5-ニトロ-安息香酸の合成
【化72】



20

4-クロロ-2-フルオロ-5-ニトロ-安息香酸(20g、91.095mmol、市販されている)の1-メチル-2-ピロリドン(250mL)中の溶液に90℃でナトリウムt-ブトキシド(9.6302g、100.20mmol)を添加した。10分後、エチルスルファニルナトリウム(9.366g、100.20mmol)を添加した。この反応を90℃で2時間撹拌した。転換が完了し、2種の生成物が形成された。この反応混合物を1リットルの水中に注ぎ入れ、濃塩酸(37%)を添加することによりpHを酸性化し、沈殿物を形成させた。固体をろ過することで2種の生成物の混合物を得た。ろ液を静置させた。固体をエチルエーテル中に懸濁させ、ろ過した。固体(純粋)をビスエチルスルファニル生成物であると確認した。ろ液を減圧下で濃縮して、4-クロロ-2-エチルスルファニル-5-ニトロ-安息香酸(8.9g、34mmol)を得た。LC-MS(方法A): Rt = 1.00分間、(260, MH⁻)(262, MH⁺)。

30

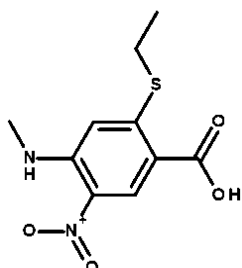
¹H NMR(300MHz, CDCl₃) ppm 13.84(s, 1H) 8.52(s, 1H); 7.6(s, 1H); 3.09(q, 2H); 1.3(t, 3H)。

【0251】

ステップ I 2.2: 2-エチルスルファニル-4-(メチルアミノ)-5-ニトロ-安息香酸の合成

40

【化73】



50

4 - クロロ - 2 - エチルスルファニル - 5 - ニトロ - 安息香酸 (8 . 9 g、34 mmol) のテトラヒドロフラン (20 mL、244 mmol) 中の溶液にテトラヒドロフラン (100 mL、200 mmol) 中のメチルアミン (2 mol / L) をゆっくりと添加した。混合物を周囲温度で一晩撹拌した。いくつかの転換のみが観察された。懸濁液をオートクレーブ中に移し、30 mL のメチルアミン 2 N を添加し、反応を 80 で 5 時間撹拌した。この反応は完了しておらず、さらに 20 mL の 2 N メチルアミンを添加し、次いで反応をオートクレーブ中において週末にかけて撹拌した。反応は完了し、反応混合物を減圧下で濃縮した。固形分を水中にとり、水酸化ナトリウム 1 N で塩基性化し、次いで酢酸エチルで抽出した。水相を濃塩酸 37 % で酸性化し、酢酸エチルで抽出した。すべての有機層を組み合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で濃縮した。次いで、残渣をフラッシュクロマトグラフィにより精製して、2 - エチルスルファニル - 4 - (メチルアミノ) - 5 - ニトロ - 安息香酸 (3 . 95 g、15 . 4 mmol) を黄土色がかった固体として得た。LC - MS (方法 A) : Rt = 1 . 04 分間、(257、MH⁺)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) ppm 12 . 87 (s, 1 H) 8 . 68 (s, 1 H) ; 6 . 55 (s, 1 H) ; 3 . 05 (s, 3 H) ; 3 . 00 (q, 2 H) 1 . 33 (t, 3 H) .

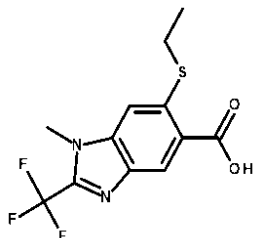
10

【 0252 】

ステップ I 2 . 3 : 6 - エチルスルファニル - 1 - メチル - 2 - (トリフルオロメチル) ベンズイミダゾール - 5 - カルボン酸の合成

【 化 74 】

20



2 - エチルスルファニル - 4 - (メチルアミノ) - 5 - ニトロ - 安息香酸 (0 . 300 g、1 . 17 mmol) の 2, 2, 2 - トリフルオロ酢酸 (10 mL、129 mmol) 中の溶液に 0 で亜鉛 (0 . 260 g、3 . 98 mmol) を添加し、冷却浴を除去した。30 分後、LC / MS により還元が完了していることが分かる。いくつかの環化生成物が観察された。次いで、茶色の溶液を 70 で加熱してジアミノ生成物を環化させた。1 時間後、LC / MS は環化が完了していることを示した。反応混合物を半量に濃縮し、水に注ぎ入れ、酢酸エチルで抽出した。有機相を水および塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で濃縮した。残渣をフラッシュクロマトグラフィにより精製して、6 - エチルスルファニル - 1 - メチル - 2 - (トリフルオロメチル) ベンズイミダゾール - 5 - カルボン酸 (0 . 14 g、0 . 46 mmol) を得た。LC - MS (方法 A) : Rt = 1 . 06 分間、(303、MH⁺) (305、MH⁺)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) ppm 13 . 03 (s, 1 H) 8 . 30 (s, 1 H) ; 7 . 64 (s, 1 H) ; 4 . 00 (s, 3 H) ; 3 . 06 (q, 2 H) 1 . 32 (t, 3 H) .

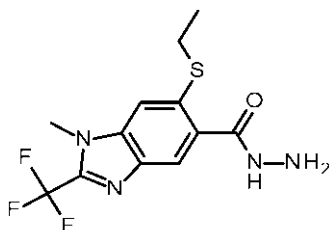
30

40

【 0253 】

ステップ I 2 . 4 : 6 - エチルスルファニル - 1 - メチル - 2 - (トリフルオロメチル) ベンズイミダゾール - 5 - カルボヒドラジド (I 2) の合成

【化 7 5】



(I2)

6 - エチルスルファニル - 1 - メチル - 2 - (トリフルオロメチル) ベンズイミダゾール - 5 - カルボン酸 (6 5 9 m g 、 2 . 0 7 m m o l) のメタノール (2 0 m l) 中の溶液にヒドラジン - 水和物 (1 . 6 4 m l 、 3 3 . 1 3 m m o l) を添加し、混合物を還流で 3 時間撹拌した。3 m l のヒドラジンを添加し、8 0 ° で 3 時間後に 2 0 ~ 3 0 % の転換が観察された。さらに 3 m l のヒドラジンを添加し、反応が完了するには、最終的にさらに 5 m l と、これに続く 8 0 ° での撹拌とが一晩必要であった。冷却した後、反応混合物を減圧下で濃縮し、残渣を水で倍散し、ろ過し、固体を水で洗浄し、次いで減圧下で乾燥させて、6 - エチルスルファニル - 1 - メチル - 2 - (トリフルオロメチル) ベンズイミダゾール - 5 - カルボヒドラジド (7 3 2 m g) を固体として得た。LCMS (方法 A) : 3 1 7 (M - H) ⁻ / 3 1 9 (M + H) ⁺、保持時間 0 . 6 9 分間。この材料をさらに精製することなく用いた。

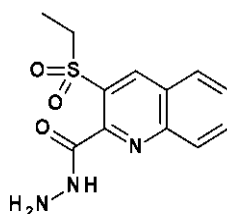
10

20

【 0 2 5 4 】

実施例 I 3 : 3 - エチルスルホニルキノリン - 2 - カルボヒドラジド (中間体 I 3) の合成

【化 7 6】



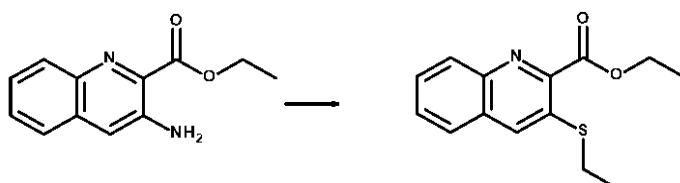
(I3)

30

【 0 2 5 5 】

ステップ I 3 . 1 : エチル 3 - エチルスルファニルキノリン - 2 - カルボキシレート の合成 :

【化 7 7】



40

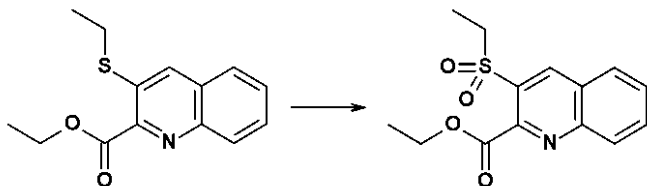
化合物の撹拌溶液に DCE (3 0 m l) 中のエチル 3 - アミノキノリン - 2 - カルボキシレート (3 . 6 g 、 1 6 . 6 6 m m o l 、 市販されている) を添加し、次いでジエチルジスルフィド (4 . 5 1 m l 、 3 6 . 6 m m o l) 、 t - 亜硝酸ブチルを周囲温度で滴下した。この反応混合物を 4 0 ° で 2 時間加熱した。反応は TLC により監視した。出発材料の反応が完了した後、反応混合物を C H ₂ C l ₂ で希釈し、水 (2 × 1 0 m l) で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させた。ろ過し、濃縮し、ヘキサン - 酢酸エチル (1 0 0 ~ 2 0 0 シリカゲル) を用いるカラムクロマトグラフィにより精製して、所望の化合物を黄色の液体 (量 : 1 . 0 g) として得た。¹ H NMR (4 0 0 M H z , C D C l ₃)

50

: (ppm) 8.14 (d, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.68 (m, 1H), 7.58 (m, 1H), 4.54 (q, 2H), 3.03 (q, 2H), 1.48 (t, 3H), 1.40 (t, 3H).

【0256】

ステップ I 3. 2: エチル 3 - エチルスルホニルキノリン - 2 - カルボキシレート の合成
【化 7 8】



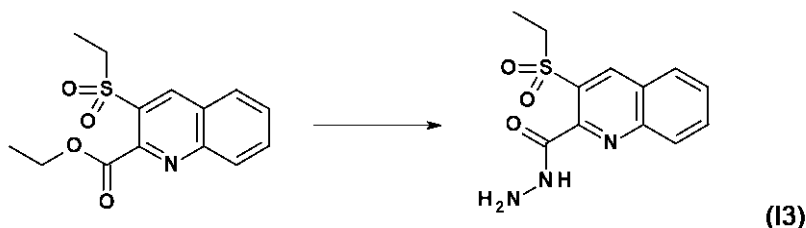
10

エチル 3 - エチルスルホニルキノリン - 2 - カルボキシレート を、ジクロロメタン中の mCPBA を伴って、以下の実施例 P 2 において用いたものと同様のプロトコルを用いて調製した。LC - MS (方法 A): Rt = 0.86 分間; (M + H) 294; mp: 76 - 78。

【0257】

ステップ I 3. 3: 3 - エチルスルホニルキノリン - 2 - カルボヒドラジド (I 3) の合成

【化 7 9】



20

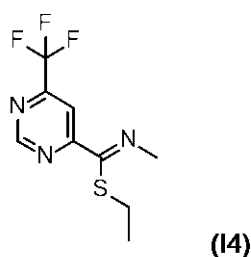
エチル 3 - エチルスルホニルキノリン - 2 - カルボキシレート (ステップ I 3. 2 において調製、0.5 g) のメタノール (4 ml) 中の攪拌溶液にヒドラジン - 水和物 (0.166 mL) をゆっくりと添加した。この反応混合物をアルゴンでバージし、次いでマイクロ波中において 120 で 60 分間加熱した。溶剤を減圧下で蒸発させ、残渣ガムを酢酸エチル (50 mL) 中に溶解し、20 mL の水で 4 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、乾燥するまで減圧下で減量して、所望の化合物 (0.409 g) を得た。LC - MS (方法 A): Rt = 0.55 分間; (M + H) 280。

30

【0258】

実施例 I 4: エチル N - メチル - 6 - (トリフルオロメチル) ピリミジン - 4 - カルボキシミドチオエート (中間体 I 4) の合成

【化 8 0】



40

上記の実施例 I 1 のステップ I 1. 1、I 1. 2 および I 1. 3 を用い、6 - (トリフルオロメチル) ピリミジン - 4 - カルボン酸 (市販されている) から開始して中間体 I 4 を調製した。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) ppm 1.18 (t, 3H), 2.96 (q, 2H), 3.56 (s, 3H), 8.04 (s, 1H), 9.42 (

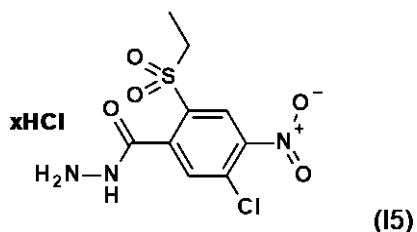
50

s, 1 H) .

【 0 2 5 9 】

実施例 I 5 : 5 - クロロ - 2 - エチルスルホニル - 4 - ニトロ - ベンゾヒドラジド塩酸塩 (中間体 I 5) の合成

【 化 8 1 】

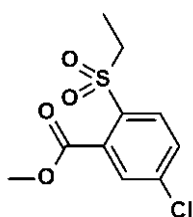


10

【 0 2 6 0 】

ステップ I 5 . 1 : メチル 5 - クロロ - 2 - エチルスルホニル - 安息香酸塩の合成

【 化 8 2 】



20

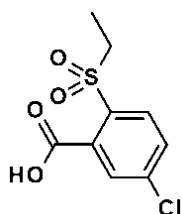
0 で冷却した、メチル 5 - クロロ - 2 - エチルスルファニル - 安息香酸塩 (S y n t h e s i s 2 0 1 1 (2 1) , 3 4 2 9 - 3 4 3 4 に従って調製) (3 . 0 0 g 、 1 3 . 0 m m o l) のジクロロメタン (1 0 0 m l) 中の溶液に 3 - クロロ過安息香酸 (5 . 9 7 g 、 2 6 . 7 m m o l) を、温度を 5 未満に維持しながら複数回に分けて添加した。この反応混合物を 0 で 1 0 分間攪拌し、次いで室温で 3 時間攪拌した。この反応混合物を 0 で冷却し、水 (2 0 m l) で失活させ、水性層をジクロロメタン (3 × 1 5 m l) で 3 回抽出した。組み合わせた有機層を飽和炭酸水素ナトリウム溶液 (2 × 1 5 m l) で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。粗材料をシクロヘキサン中の酢酸エチルで溶離するシリカゲルによるカラムクロマトグラフィにより精製した。選択した画分を蒸発させて、表題の化合物を白色の固体として得た。L C M S (方法 C) : 2 6 3 / 2 6 5 (M + H) ⁺ ; 保持時間 : 1 . 4 2 分間。

30

【 0 2 6 1 】

ステップ I 5 . 2 : 5 - クロロ - 2 - エチルスルホニル - 安息香酸の合成

【 化 8 3 】



40

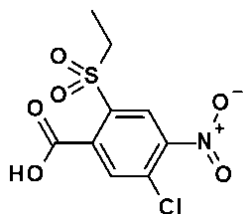
メチル 5 - クロロ - 2 - エチルスルホニル - 安息香酸塩 (4 . 0 0 g 、 1 5 . 2 m m o l) のテトラヒドロフラン (1 0 0 m l) 中の溶液に水 (1 0 m l) 中の水酸化リチウム水和物 (7 7 4 m g 、 1 8 . 3 m m o l) の溶液を添加した。この反応混合物を室温で 3 時間攪拌し、そのまま乾燥するまで蒸発させた。得られた粗材料を濃 H C l 中にとり、得られた析出した白色の固体をろ出し、酢酸エチル中に再度溶解させ、溶液を硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。粗化合物を n - ペンタン中に倍散して、所望の生成物を白色の固体として得た。L C M S (方法 C) : 2 7 2 / 2 7 4 (M + N a) ⁺ ; 保持時

50

間：１．０３分間。

【０２６２】

ステップ I 5 . 3 : 5 - クロロ - 2 - エチルスルホニル - 4 - ニトロ - 安息香酸の合成
【化 8 4】

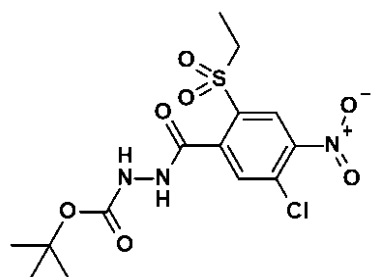


10

5 - クロロ - 2 - エチルスルホニル - 安息香酸 (3 . 5 0 g 、 1 4 . 0 m m o l) の濃硫酸 (1 5 m l) 中の溶液に発煙硝酸 (3 . 6 m l 、 8 4 . 0 m m o l) を添加した。この反応混合物を 1 0 0 で 1 . 5 時間加熱した。室温に冷却した後、オレンジ色の反応混合物をゆっくりと氷水中に注ぎ入れた。白色の沈殿物をろ過し、冷水およびシクロヘキサンで洗浄し、酢酸エチル中に再度溶解させた。得られた溶液を硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮して表題の化合物を得た。LCMS (方法 C) : 2 9 2 / 2 9 4 (M - H)⁻; 保持時間: 0 . 9 6 分間。

【０２６３】

ステップ I 5 . 4 : t - ブチル N - [(5 - クロロ - 2 - エチルスルホニル - 4 - ニトロ - ベンゾイル) アミノ] カルバメートの合成
【化 8 5】



30

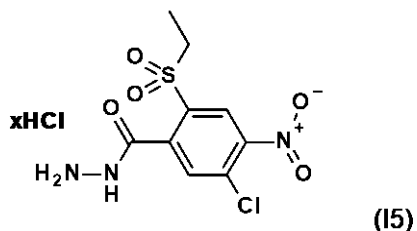
5 - クロロ - 2 - エチルスルホニル - 4 - ニトロ - 安息香酸 (4 0 0 m g 、 1 . 3 6 m m o l) の N , N - ジメチル - ホルムアミド (1 0 m l) 中の溶液に H A T U (6 7 3 m g 、 1 . 7 7 m m o l) およびトリエチルアミン (0 . 5 7 4 m l 、 4 . 0 9 m m o l) を添加した。５分間攪拌した後、t - ブチル N - アミノカルバメート (2 3 4 m g 、 1 . 7 7 m m o l) を添加し、反応混合物を室温で 1 2 時間攪拌した。この反応を水で失活させ、水性相を酢酸エチルで抽出し、組み合わせた有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。粗材料をシクロヘキサン中の酢酸エチルで溶離するシリカゲルによるカラムクロマトグラフィにより精製した。選択した画分を蒸発させて、表題の化合物を白色の固体として得た。¹H NMR (4 0 0 M H z , C D C l ₃) 9 . 5 2 (s , 1 H) , 9 . 0 0 (b r s , 1 H) , 8 . 4 2 (s , 1 H) , 7 . 4 3 (s , 1 H) , 7 . 2 9 (s , 1 H) , 7 . 1 9 - 7 . 1 1 (m , 1 H) , 7 . 1 7 - 7 . 0 2 (m , 1 H) , 7 . 1 4 (b r s , 1 H) , 3 . 5 7 (q , J = 7 . 3 H z , 2 H) , 1 . 7 4 (s , 4 H) , 1 . 5 8 - 1 . 5 8 (m , 1 H) , 1 . 4 8 - 1 . 3 9 (m , 2 1 H) , 1 . 3 1 - 1 . 2 4 (m , 4 H) .

40

【０２６４】

ステップ I 5 . 5 : 5 - クロロ - 2 - エチルスルホニル - 4 - ニトロ - ベンゾヒドラジド塩酸塩 (I 5) の合成

【化 8 6】

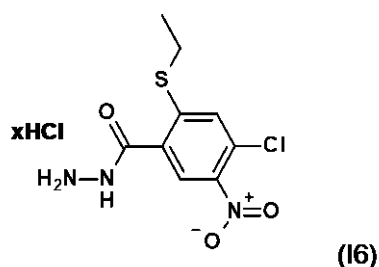


t - ブチル N - [(5 - クロロ - 2 - エチルスルホニル - 4 - ニトロ - ベンゾイル) アミノ] カルバメート (2 . 9 0 g 、 7 . 1 m m o l) の H C l (ジオキサン中に 4 M) (7 0 m l 、 2 8 0 m m o l) 中の溶液を室温で 2 時間攪拌した。この反応混合物を乾燥するまで蒸発させ、得られた白色の固体をジエチルエーテル中に倍散して所望の化合物を得た。LCMS (方法 C ; 遊離塩基) : 3 0 8 / 3 1 0 (M + H) ⁺ ; 保持時間 : 1 . 1 3 分間。

【 0 2 6 5】

実施例 I 6 : 4 - クロロ - 2 - エチルスルファニル - 5 - ニトロ - ベンゾヒドラジド塩酸塩 (中間体 I 6) の合成

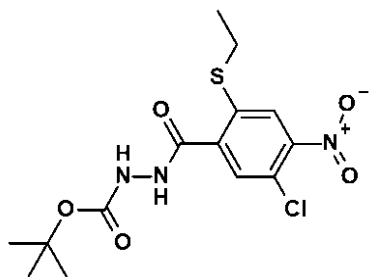
【化 8 7】



【 0 2 6 6】

ステップ I 6 . 1 : t - ブチル N - [(4 - クロロ - 2 - エチルスルファニル - 5 - ニトロ - ベンゾイル) アミノ] カルバメートの合成

【化 8 8】



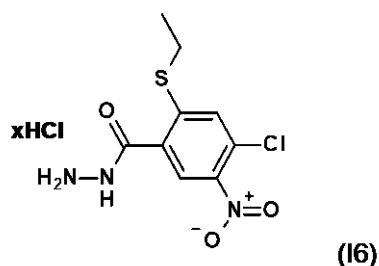
4 - クロロ - 2 - エチルスルファニル - 5 - ニトロ - 安息香酸 (調製例 I 2 、 ステップ I 2 . 1) (5 . 0 0 g 、 1 9 . 1 m m o l) の N , N - ジメチルホルムアミド (8 0 m l) 中の溶液にトリエチルアミン (8 . 0 5 m l 、 5 7 . 3 m m o l) 、 H A T U (8 . 7 2 g 、 2 2 . 9 m m o l) および t - ブチル N - アミノカルバメート (3 . 0 3 g 、 2 2 . 9 m m o l) を添加した。この反応混合物を室温で 1 2 時間攪拌し、水で失活させ、水性相を酢酸エチルで抽出した。組み合わせた有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。粗材料をシクロヘキサン中の酢酸エチルで溶離するシリカゲルによるカラムクロマトグラフィにより精製した。選択した画分を蒸発させて、表題の化合物を白色の固体として得た。LCMS (方法 D) : 3 7 4 / 3 7 6 (M - H) ⁻ ; 保持時間 : 0 . 9 5 分間。

【 0 2 6 7】

ステップ I 6 . 2 : 4 - クロロ - 2 - エチルスルファニル - 5 - ニトロ - ベンゾヒドラジ

ト塩酸塩（中間体 I 6）の合成

【化 8 9】



10

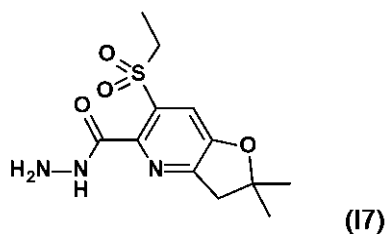
t - ブチル N - [(4 - クロロ - 2 - エチルスルファニル - 5 - ニトロ - ベンゾイル) アミノ] カルバメート (2 0 0 m g 、 0 . 5 3 m m o l) の H C l (ジオキサン中に 4 M) (2 m l 、 8 . 0 0 m m o l 、 1 5 当量) 中の溶液を室温で 3 0 分間撹拌した。この反応混合物を乾燥するまで蒸発させ、得られた白色の固体をジエチルエーテル中に倍散して所望の化合物を得た。L C M S (方法 D) : 2 7 6 / 2 7 8 (M + H) ⁺ ; 保持時間 : 0 . 5 8 分間。

【 0 2 6 8 】

実施例 I 7 : 6 - エチルスルホニル - 2 , 2 - ジメチル - 3 H - フロ [3 , 2 - b] ピリジン - 5 - カルボヒドラジド (中間体 I 7) の合成

【化 9 0】

20

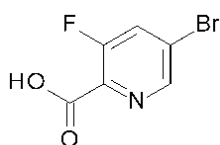


【 0 2 6 9 】

ステップ I 7 . 1 : 5 - ブロモ - 3 - フルオロ - ピリジン - 2 - カルボン酸の合成

【化 9 1】

30



5 - ブロモ - 3 - フルオロ - ピリジン - 2 - カルボニトリル (2 1 . 0 g 、 1 0 0 m m o l) の濃 H C l (2 0 0 m l) 中の混合物を 1 4 0 で 4 時間還流した。室温に冷却した後、反応混合物を氷水中に注ぎ入れた。析出した固体を減圧下でろ過し、乾燥させて所望の化合物 (1 8 . 3 g) を得た。¹H N M R (d ₆ - D M S O , 4 0 0 M H z) : 1 3 . 7 6 (s , 1 H) , 8 . 6 4 (s , 1 H) , 8 . 3 3 - 8 . 3 6 (d d , 1 H) . ¹⁹F N M R (d ₆ - D M S O , 3 0 0 M H z) : - 1 1 3 . 7 0 (d , 1 F) .

40

【 0 2 7 0 】

ステップ I 7 . 2 : メチル 5 - ブロモ - 3 - フルオロ - ピリジン - 2 - カルボキシレート の合成

【化 9 2】



50

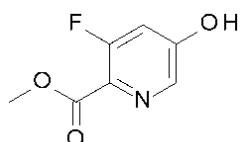
5 - ブロモ - 3 - フルオロ - ピリジン - 2 - カルボン酸 (11 g、50.0 mmol) のメタノール (100 ml) 中の溶液に SOCl_2 (50 ml、685 mmol) を室温で滴下した。この反応混合物を室温で3時間撹拌した。混合物を水に注ぎ入れ、酢酸エチルで3回抽出した。組み合わせた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、減圧下で濃縮して、メチル 5 - ブロモ - 3 - フルオロ - ピリジン - 2 - カルボキシレートを得た。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) : 8.58 (s, 1H), 7.76 (dd, 1H), 3.98 (s, 3H). ^{19}F NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : -112.36 (d, 1F).

【0271】

ステップ I 7. 3 : メチル 3 - フルオロ - 5 - ヒドロキシ - ピリジン - 2 - カルボキシレートの合成

10

【化93】



メチル 5 - ブロモ - 3 - フルオロ - ピリジン - 2 - カルボキシレート (4.68 g、20 mmol)、ビス (ピナコラト) ジボロン (7.62 g、30 mmol)、酢酸カリウム (2.94 g、30 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (732 mg、0.80 mmol)、トリシクロヘキシルホスフィン (448 mg、1.6 mmol) の 1, 4 - ジオキサン (100 ml) 中の混合物を 90 ° で窒素雰囲気下において16時間撹拌した。室温に冷却した後、反応混合物を水に注ぎ入れ、酢酸エチルで3回抽出した。組み合わせた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、減圧下で濃縮した。粗生成物を精製せずにそのまま用いた。

20

【0272】

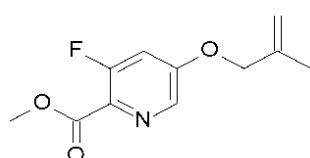
上記で得られた粗材料の THF (100 ml) 中の溶液に 30 % H_2O_2 (30 ml) 水溶液を添加した。室温で24時間撹拌した後、混合物を水に注ぎ入れ、酢酸エチルで3回抽出した。組み合わせた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、減圧下で濃縮した。粗生成物を石油エーテルおよび酢酸エチルの混合物からの再結晶により精製して、メチル 3 - フルオロ - 5 - ヒドロキシ - ピリジン - 2 - カルボキシレート (1.75 g) を得た。 ^1H NMR (d_6 -DMSO, 400 MHz) : 11.38 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.16 (d, 1H), 3.82 (s, 3H). ^{19}F NMR (d_6 -DMSO, 300 MHz) : -116.50 (d, 1F).

30

【0273】

ステップ I 7. 4 : メチル 3 - フルオロ - 5 - (2 - メチルアリルオキシ) ピリジン - 2 - カルボキシレートの合成

【化94】



40

メチル 3 - フルオロ - 5 - ヒドロキシ - ピリジン - 2 - カルボキシレート (4.3 g、25 mmol) および 3 - クロロ - 2 - メチル - プロパ - 1 - エン (4.5 g、49 mmol) のアセトン (40 ml) および DMF (10 ml) 中の撹拌溶液に炭酸カリウム (6.9 g、50 mmol) および触媒量のヨウ化カリウム (72 mg、0.43 mmol) を添加した。この反応混合物を 90 ° で24時間還流した。室温に冷却した後、固形分をろ過し、溶液を減圧下で濃縮した。粗生成物をシリカによるフラッシュクロマトグラフィ (石油エーテル / 酢酸エチル 4 : 1 混合物) で精製して、メチル 3

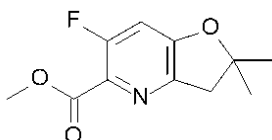
50

-フルオロ-5-(2-メチルアリロキシ)ピリジン-2-カルボキシレート(3.54 g)を得た。¹H NMR(CDC1₃, 400 MHz): 8.24(d, 1H), 7.00(d, 1H), 5.07(d, 2H), 4.51(s, 2H), 3.95(s, 3H), 1.80(s, 3H). ¹⁹F NMR(CDC1₃, 300 MHz): -116.53(d, 1F).

【0274】

ステップI7.5: メチル6-フルオロ-2, 2-ジメチル-3H-フロ[3, 2-b]ピリジン-5-カルボキシレートの合成

【化95】



10

メチル3-フルオロ-5-(2-メチルアリロキシ)ピリジン-2-カルボキシレート(900 mg、4.0 mmol)のN-メチル-2-ピロリドンNMP(15 ml)中の溶液を200 で24時間にわたり窒素雰囲気下において還流した。室温に冷却した後、反応混合物を酢酸エチルおよび水で希釈した。有機層を塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。粗生成物をさらに精製することなくそのまま用いた。

【0275】

20

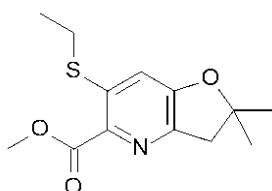
上記で得られた粗生成物のギ酸(40 ml)中の溶液を120 で24時間還流した。この反応混合物を乾燥するまで蒸発させ、残渣をシリカによるフラッシュカラムクロマトグラフィ(石油エーテル/酢酸エチル4:1)により精製して、メチル6-フルオロ-2, 2-ジメチル-3H-フロ[3, 2-b]ピリジン-5-カルボキシレート(180 mg、0.80 mmol)を得た。¹H NMR(CDC1₃, 400 MHz): 6.76(d, 1H), 3.97(s, 3H), 3.15(s, 2H), 1.55(s, 6H). ¹⁹F NMR(CDC1₃, 300 MHz): -118.58(d, 1F).

【0276】

ステップI7.6: メチル6-エチルスルファニル-2, 2-ジメチル-3H-フロ[3, 2-b]ピリジン-5-カルボキシレートの合成

30

【化96】



メチル6-フルオロ-2, 2-ジメチル-3H-フロ[3, 2-b]ピリジン-5-カルボキシレート(6.0 g、20 mmol)のDMF(120 ml)中の溶液に0 でソジオチオエタン(2.2 g、26 mmol)を複数回に分けて添加した。添加が完了した後、反応混合物を室温で30分間撹拌した。混合物を水および酢酸エチルで希釈し、これらの相を分離し、水性相を酢酸エチルで3回抽出した。次いで、組み合わせた有機層を水で3回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、乾燥するまで蒸発させた。残渣をシリカによるフラッシュカラムクロマトグラフィにより精製して、メチル6-エチルスルファニル-2, 2-ジメチル-3H-フロ[3, 2-b]ピリジン-5-カルボキシレートを得た。¹H NMR(CDC1₃, 400 MHz): 6.94(s, 1H), 3.97(s, 3H), 3.15(s, 2H), 2.90(q, 2H), 1.54(s, 6H), 1.41(t, 3H).

40

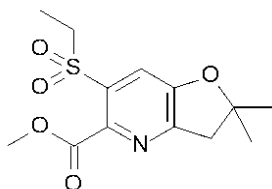
【0277】

ステップI7.7: メチル6-エチルスルホニル-2, 2-ジメチル-3H-フロ[3, 2-b]ピリジン-5-カルボキシレートの合成

50

2 - b] ピリジン - 5 - カルボキシレート の 合成

【化 9 7】



メチル 6 - エチルスルホニル - 2 , 2 - ジメチル - 3 H - フロ [3 , 2 - b] ピリジン - 5 - カルボキシレート (2 1 2 m g 、 0 . 5 m m o l) および m C P B A (3 4 4 m g 、 2 . 0 m m o l) の D C M (2 0 m l) 中の溶液を室温で 4 時間攪拌した。混合物を炭酸水素ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムの飽和水溶液に注ぎ入れ、D C M で 3 回抽出した。組み合わせた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、減圧下で濃縮した。粗生成物をシリカによるフラッシュカラムクロマトグラフィにより精製して、メチル 6 - エチルスルホニル - 2 , 2 - ジメチル - 3 H - フロ [3 , 2 - b] ピリジン - 5 - カルボキシレートを得た。¹H NMR (C D C l ₃ , 4 0 0 M H z) : 7 . 5 7 (s , 1 H) , 4 . 0 1 (s , 3 H) , 3 . 2 4 (s , 2 H) , 3 . 5 8 (q , 2 H) , 1 . 5 8 (s , 6 H) , 1 . 4 1 (t , 3 H) .

10

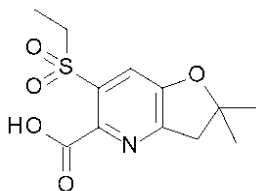
【 0 2 7 8 】

ステップ I 7 . 8 : 6 - エチルスルホニル - 2 , 2 - ジメチル - 3 H - フロ [3 , 2 - b]

20

ピリジン - 5 - カルボン酸の合成

【化 9 8】



メチル 6 - エチルスルホニル - 2 , 2 - ジメチル - 3 H - フロ [3 , 2 - b] ピリジン - 5 - カルボキシレート (5 . 9 8 g 、 1 8 m m o l) の T H F (3 0 m l) 中の攪拌溶液に N a O H (4 g 、 1 0 0 m m o l) および水 (1 2 0 m l) を添加した。この反応混合物を室温で 2 時間攪拌し、次いで水性希塩酸中に注ぎ入れ、減圧下で濃縮した。p H の値を水性 H C l で 2 に調整し、混合物を酢酸エチルで 3 回抽出した。組み合わせた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、減圧中で濃縮して、6 - エチルスルホニル - 2 , 2 - ジメチル - 3 H - フロ [3 , 2 - b] ピリジン - 5 - カルボン酸を固体として得た。¹H NMR (d ₆ - D M S O , 4 0 0 M H z) : 1 3 . 7 2 (s , 1 H) , 7 . 4 9 (s , 1 H) , 3 . 5 3 (q , 2 H) , 3 . 2 6 (s , 2 H) , 1 . 5 2 (s , 6 H) , 1 . 2 0 (t , 3 H) .

30

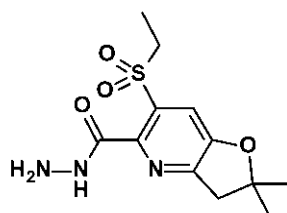
【 0 2 7 9 】

ステップ I 7 . 9 : 6 - エチルスルホニル - 2 , 2 - ジメチル - 3 H - フロ [3 , 2 - b]

40

ピリジン - 5 - カルボヒドラジド (I 7) の合成

【化 9 9】



(I7)

メチル 6 - エチルスルホニル - 2 , 2 - ジメチル - 3 H - フロ [3 , 2 - b] ピリジン

50

- 5 - カルボキシレート (490 mg、1.64 mmol) のメタノール (10 ml) 中の溶液にアルゴン雰囲気下でヒドラジーン水和物 (0.812 ml、16.4 mmol) を添加し、反応を2時間加熱還流した。ヒドラジーン水和物 (8.2 mmol) をさらに添加した後、反応混合物をマイクロ波中において75 で145分間加熱した。溶剤を減圧下で蒸発させ、残渣を Combiflash (シリカゲル、0~1%のジクロロメタン中のメタノール) により精製して、6 - エチルスルホニル - 2, 2 - ジメチル - 3 H - フロ [3, 2 - b] ピリジン - 5 - カルボヒドラジド (I7) を固体として得た。LCMS (方法A) : 保持時間 0.63 分間; 300 (M + H)⁺。

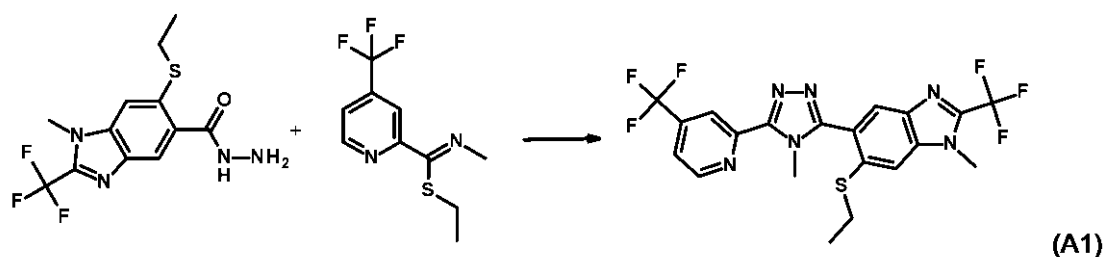
【0280】

b) 式 (I) の化合物の例の合成:

10

実施例 P1: 6 - エチルスルファニル - 1 - メチル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 2 - (トリフルオロメチル) ベンズイミダゾール (化合物 A1) の調製

【化100】



20

エチル N - メチル - 4 - (トリフルオロメチル) ピリジン - 2 - カルボキシイミドチオエート (中間体 I1、0.377 g、1.52 mmol) および 6 - エチルスルファニル - 1 - メチル - 2 - (トリフルオロメチル) ベンズイミダゾール - 5 - カルボヒドラジド (中間体 I2、0.483 g、1.52 mmol) のピリジン (10 ml) 中の溶液を 150 で MW 下において6時間加熱した。冷却した後、反応混合物を減圧下で濃縮し、残渣をシリカによるフラッシュカラムクロマトグラフィ (シクロヘキサン / 酢酸エチル) により精製して、6 - エチル - スルファニル - 1 - メチル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 2 - (トリフルオロメチル) ベンズイミダゾール (化合物 A1) を固体 (358 mg) として得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) ppm 1.24 (t, 3H), 2.88 (q, 2H), 3.88 (s, 3H), 4.02 (s, 3H), 7.57 (dd, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 8.74 (s, 1H), 8.86 (d, 1H)。

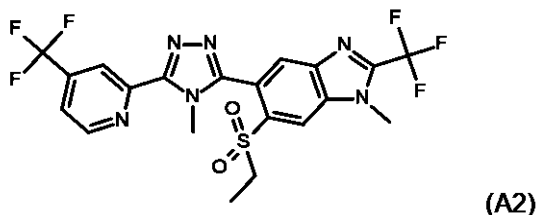
30

【0281】

実施例 P2: 6 - エチルスルホニル - 1 - メチル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 2 - (トリフルオロメチル) ベンズイミダゾール (化合物 A2) の調製

【化101】

40



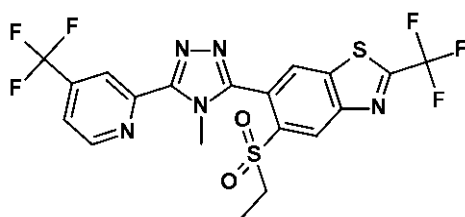
(A2)

6 - エチルスルファニル - 1 - メチル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 2 - (トリフルオロメチル) ベンズイミダゾール (化合物 A1) (346 mg、0.7113 mmol) の

50

ジクロロメタン (15 ml) 中の溶液に 10 で mCPBA (水中に 75 重量%) (360 mg、0.156 mmol、75%) を一度に添加し、混合物を室温で 2 時間撹拌した。この反応混合物をチオ硫酸ナトリウム飽和溶液で失活させ、ジクロロメタンで抽出した。有機相を水性水酸化ナトリウムで洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧下で濃縮して、6-エチル-スルホニル-1-メチル-5-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]-2-(トリフルオロメチル)ベンズイミダゾール (化合物 A2) (365 mg) を得た。¹H-NMR (CDCl₃, ppm) ppm 1.27-1.32 (m, 3H), 3.54 (m, 2H), 3.87 (s, 3H), 4.15 (s, 3H), 7.59 (dd, 1H), 8.05 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 8.70 (s, 1H), 8.86 (d, 1H)。

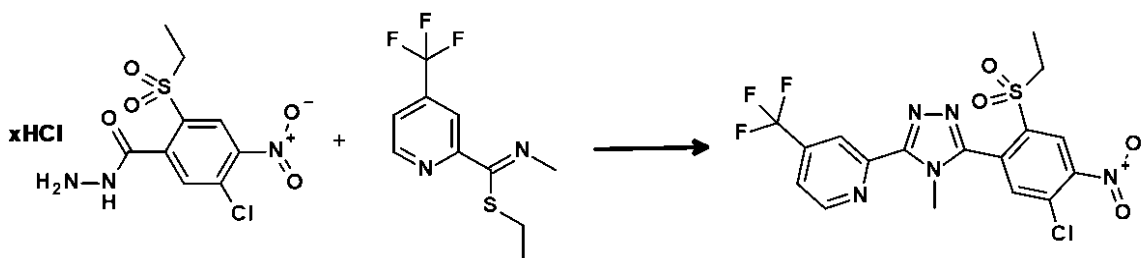
【0282】
実施例 P3: 5-エチルスルホニル-6-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]-2-(トリフルオロメチル)-1,3-ベンゾチアゾール (化合物 A6) の調製
【化102】



(A6)

【0283】

ステップ P3.1: 2-[5-(5-クロロ-2-エチルスルホニル-4-ニトロ-フェニル)-4-メチル-1,2,4-トリアゾール-3-イル]-4-(トリフルオロメチル)ピリジンの合成
【化103】

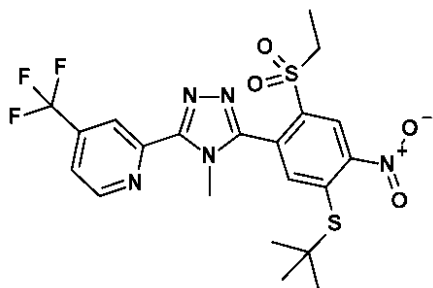


5-クロロ-2-エチルスルホニル-4-ニトロ-ベンゾヒドラジド塩酸塩 (I5) (700 mg、2.03 mmol) の酢酸 (20 ml) 中の溶液にエチル N-メチル-4-(トリフルオロメチル)ピリジン-2-カルボキシイミドチオエート (I1) (1.01 g、4.06 mmol) を添加した。この反応混合物を室温で 2 時間撹拌し、そのまま濃縮した。氷を残渣に加え、炭酸カリウム飽和溶液を添加することにより pH を中和し、水性相を酢酸エチルで抽出した。組み合わせた有機相を塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、濃縮した。粗材料を、シクロヘキサン中の酢酸エチルで溶離するシリカゲルによるカラムクロマトグラフィにより精製した。選択した画分を蒸発させて表題の化合物を得た。LCMS (方法 C): 476/478 (M+H)⁺; 保持時間: 1.57 分間。

【0284】

ステップ P3.2: 2-[5-(5-t-ブチルスルファニル-2-エチルスルホニル-4-ニトロ-フェニル)-4-メチル-1,2,4-トリアゾール-3-イル]-4-(トリフルオロメチル)ピリジンの合成

【化 1 0 4】



2 - [5 - (5 - クロロ - 2 - エチルスルホニル - 4 - ニトロ - フェニル) - 4 - メチル - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 4 - (トリフルオロメチル) ピリジン (900 mg、1.89 mmol) の N , N - ジメチルホルムアミド (50 ml) 中の溶液に炭酸カリウム (392 mg、2.84 mmol) および 2 - メチルプロパン - 2 - チオール (0.3 ml、2.84 mmol) を添加した。この反応混合物を室温で 3 時間攪拌し、水で失活させ、水性相を酢酸エチルで抽出した。組み合わせた有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。粗材料を、シクロヘキサン中の酢酸エチルで溶離するシリカゲルによるカラムクロマトグラフィにより精製した。選択した画分を蒸発させて表題の化合物を得たところ、これは、次のステップにおける使用に関して十分に純粋であった。LCMS (方法 D) : 530 (M + H)⁺; 保持時間 : 1.11 分間。

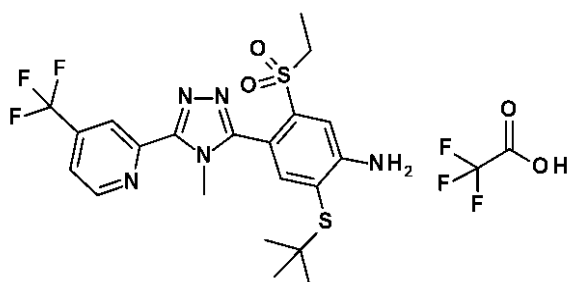
10

【 0 2 8 5】

20

ステップ P 3 . 3 : 2 - t - ブチルスルファニル - 5 - エチルスルホニル - 4 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] アニリン T F A 塩の合成

【化 1 0 5】



30

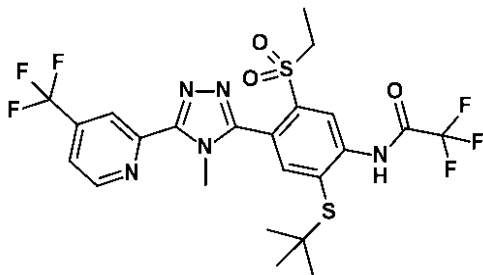
2 - [5 - (5 - t - ブチルスルファニル - 2 - エチルスルホニル - 4 - ニトロ - フェニル) - 4 - メチル - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 4 - (トリフルオロメチル) ピリジン (230 mg、0.43 mmol) のトリフルオロ酢酸 (15 ml) 中の溶液に亜鉛粉末 (230 mg、3.51 mmol) を添加した。この反応混合物を 90 ° で 1 時間還流した。室温に冷却した後、反応をセライトでろ過し、溶剤を除去し、粗材料をさらに精製することなくそのまま用いた。LCMS (方法 D ; 遊離塩基) : 500 (M + H)⁺; 保持時間 : 1.02 分間。

40

【 0 2 8 6】

ステップ P 3 . 4 : N - [2 - t - ブチルスルファニル - 5 - エチルスルホニル - 4 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] フェニル] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - アセトアミドの合成

【化 1 0 6】



2 - t - ブチルスルファニル - 5 - エチルスルホニル - 4 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] アニリン TFA 塩 (2 3 0 m g 、 0 . 3 8 m m o l) のトリフルオロ酢酸無水物 (1 5 m l) 中の溶液を室温で 3 0 分間撹拌した。この反応混合物を濃縮し、粗残渣を次のステップにおいてそのまま用いた。LCMS (方法 D) : 5 9 4 (M - H)⁻; 保持時間: 1 . 1 7 分間。

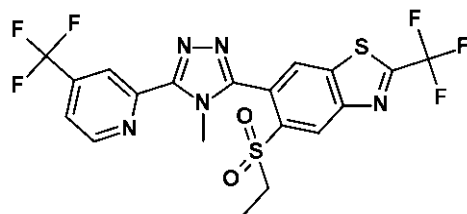
10

【 0 2 8 7】

ステップ P 3 . 5 : 5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 2 - (トリフルオロメチル) - 1 , 3 - ベンゾチアゾール (A 6) の合成

20

【化 1 0 7】



(A6)

N - [2 - t - ブチルスルファニル - 5 - エチルスルホニル - 4 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] フェニル] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - アセトアミド (2 3 0 m g 、 0 . 3 9 m m o l) のトリフルオロ酢酸無水物 (2 0 m l) 中の溶液を 1 1 0 で一晩撹拌した。室温に冷却した後、反応混合物を濃縮し、粗残渣を水中にとり、水性相を酢酸エチルで抽出した。組み合わせた有機相を炭酸水素ナトリウム飽和溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。粗材料をシクロヘキサン中の酢酸エチルで溶離するシリカゲルによるカラムクロマトグラフィにより精製した。選択した画分を蒸発させて表題の化合物を得た。LCMS (方法 D) : 5 2 2 (M + H)⁺; 保持時間: 1 . 0 4 分間。

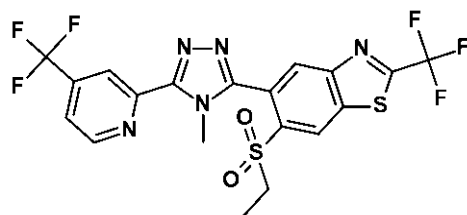
30

【 0 2 8 8】

実施例 P 4 : 6 - エチルスルホニル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 2 - (トリフルオロメチル) - 1 , 3 - ベンゾチアゾール (化合物 A 8) の調製

40

【化 1 0 8】



(A8)

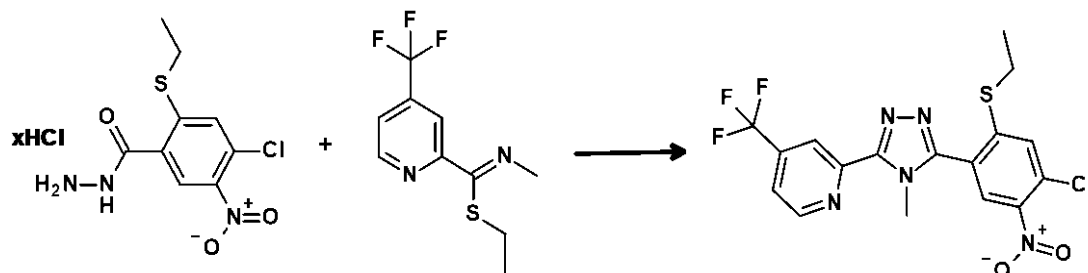
【 0 2 8 9】

ステップ P 4 . 1 : 2 - [5 - (4 - クロロ - 2 - エチルスルファニル - 5 - ニトロ - フ

50

エニル) - 4 - メチル - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 4 - (トリフルオロメチル)ピリジンの合成

【化109】



10

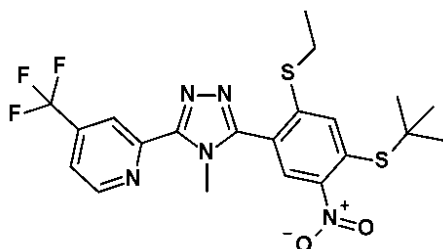
4 - クロロ - 2 - エチルスルファニル - 5 - ニトロ - ベンゾヒドラジド塩酸塩 (I 6) (3.5 g、13 mmol) の酢酸 (100 ml) 中の溶液にエチル N - メチル - 4 - (トリフルオロメチル)ピリジン - 2 - カルボキシイミド - チオエート (I 1) (4.7 g、19 mmol) を添加した。この反応混合物を 110 で 2 時間加熱した。室温に冷却したところ固体が析出し、これをろ過し、廃棄した。母液を乾燥するまで蒸発させた。残渣を酢酸エチル中に倍散し、得られた固体をろ出して表題の化合物を得た。LCMS (方法 C) : 444 / 446 (M + H)⁺; 保持時間: 1.61 分間。

【0290】

ステップ P4. 2: 2 - [5 - (4 - t - ブチルスルファニル - 2 - エチルスルファニル - 5 - ニトロ - フェニル) - 4 - メチル - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 4 - (トリフルオロメチル)ピリジンの合成

20

【化110】



30

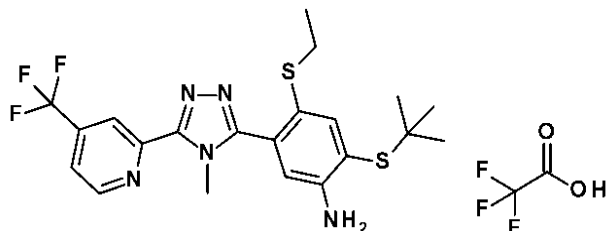
2 - [5 - (4 - クロロ - 2 - エチルスルファニル - 5 - ニトロ - フェニル) - 4 - メチル - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 4 - (トリフルオロメチル)ピリジン (600 mg、1.35 mmol) の N, N - ジメチルホルムアミド (10 ml) 中の溶液に 2 - メチルプロパン - 2 - チオール (235 mg、2.70 mmol) および炭酸カリウム (280 mg、2.03 mmol) を添加した。この反応混合物を 55 で 2 時間加熱した。室温に冷却し、窒素で 2 時間脱気した後、反応混合物を碎氷上に注ぎ入れた。水性相を酢酸エチルで抽出し、組み合わせた有機相を塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。粗材料をシクロヘキサン中の酢酸エチルで溶離するシリカゲルによるカラムクロマトグラフィにより精製した。選択した画分を蒸発させて表題の化合物を得た。LCMS (方法 D) : 498 (M + H)⁺; 保持時間: 1.18 分間。

40

【0291】

ステップ P4. 3: 2 - t - ブチルスルファニル - 4 - エチルスルファニル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル] アニリン TFA 塩の合成

【化 1 1 1】



2 - [5 - (4 - t - ブチルスルファニル - 2 - エチルスルファニル - 5 - ニトロ - フェニル) - 4 - メチル - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 4 - (トリフルオロメチル) ピリジン (2 1 0 m g 、 0 . 4 2 m m o l) のトリフルオロ酢酸 (1 0 m l) 中の溶液に亜鉛粉末 (2 2 0 m g 、 3 . 3 8 m m o l) を添加した。この反応混合物を 8 0 で 1 時間還流した。室温に冷却した後、反応混合物をセライトでろ過し、溶剤を除去し、粗材料をさらに精製することなくそのまま用いた。LCMS (方法 C 、 遊離塩基) : 4 6 8 (M + H) ⁺ ; 保持時間 : 1 . 2 0 分間。

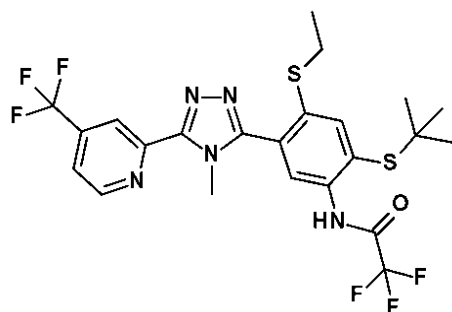
10

【 0 2 9 2 】

ステップ P 4 . 4 : N - [2 - t - ブチルスルファニル - 4 - エチルスルファニル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] フェニル] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - アセトアミドの合成

20

【化 1 1 2】



2 - t - ブチルスルファニル - 4 - エチルスルファニル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] アニリン T F A 塩 (1 9 0 m g 、 0 . 3 1 m m o l) のトリフルオロ酢酸無水物 (1 0 m l) 中の溶液を室温で 1 時間撹拌した。この反応混合物を乾燥するまで蒸発させ、粗材料を精製することなく次のステップにおいてそのまま用いた。LCMS (方法 C) : 5 6 2 (M - H) ⁻ ; 保持時間 : 1 . 3 1 分間。

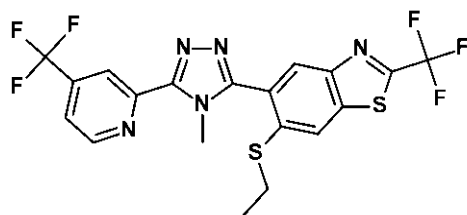
30

【 0 2 9 3 】

ステップ P 4 . 5 : 6 - エチルスルファニル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 2 - (トリフルオロメチル) - 1 , 3 - ベンゾチアゾール (化合物 A 7) の合成

40

【化 1 1 3】



(A7)

N - [2 - t - ブチルスルファニル - 4 - エチルスルファニル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] フェニル] - 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - アセトアミド (2 1 0 m g 、 0 . 3 7 m m

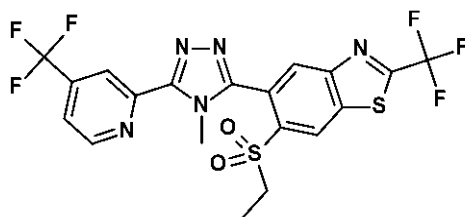
50

0.1) の 2, 2, 2 - トリフルオロ酢酸 (10 ml) 中の溶液を 100 で 12 時間撹拌した。室温に冷却した後、反応混合物を減圧下で蒸発させ、粗残渣を炭酸カリウムの飽和水溶液で慎重に処理し、水性相を酢酸エチル (2 × 25 ml) で抽出した。組み合わせた有機相を塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。粗材料をシクロヘキサン中の酢酸エチルで溶離するシリカゲルによるカラムクロマトグラフィにより精製した。選択した画分を蒸発させて、表題の化合物を固体 (mp 180 ~ 182) として得た。LCMS (方法 C) : 490 (M + H)⁺; 保持時間: 1.69 分間。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) ppm 1.32 (t, J = 7.34 Hz, 3H), 2.98 (q, J = 7.34 Hz, 2H), 3.95 (s, 3H), 7.60 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 8.05 (s, 1H), 8.27 (s, 1H), 8.76 (s, 1H), 8.88 (d, J = 5.1 Hz, 1H)。

【0294】

ステップ P 4.6 : 6 - エチルスルホニル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 2 - (トリフルオロメチル) - 1, 3 - ベンゾチアゾール (化合物 A 8) の合成

【化 114】



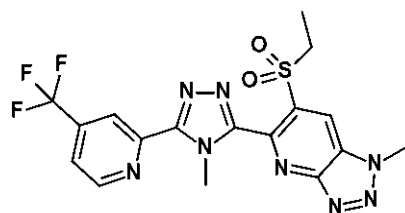
(A8)

0 で冷却した、6 - エチルスルファニル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 2 - (トリフルオロメチル) - 1, 3 - ベンゾチアゾール (化合物 A 7) (90 mg, 0.18 mmol) のジクロロメタン (10 ml) 中の溶液に 3 - クロロ過安息香酸 (87 mg, 0.39 mmol) を、温度を 5 未満に維持しながら複数回に分けて添加した。この反応混合物を 0 で 10 分間撹拌し、次いで室温で 3 時間撹拌した。反応が完了した後、混合物を 0 で冷却し、水で失活させた。水性相をジクロロメタン (3 × 15 ml) で抽出し、組み合わせた有機相を飽和炭酸水素ナトリウム溶液 (2 × 15 ml) で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。シクロヘキサン中の酢酸エチルで溶離するシリカゲルによるカラムクロマトグラフィによる精製、および選択した画分の蒸発で表題の化合物を得た。LCMS (方法 C) : 522 (M + H)⁺; 保持時間: 1.42 分間。

【0295】

実施例 P 5 : 1 - エチル - 6 - エチルスルホニル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル] トリアゾロ [4, 5 - b] ピリジン (化合物 A 13) の調製

【化 115】



(A13)

【0296】

ステップ P 5.1 : t - ブチル N - [5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 3 - ピリジル] カルバメートの合成

10

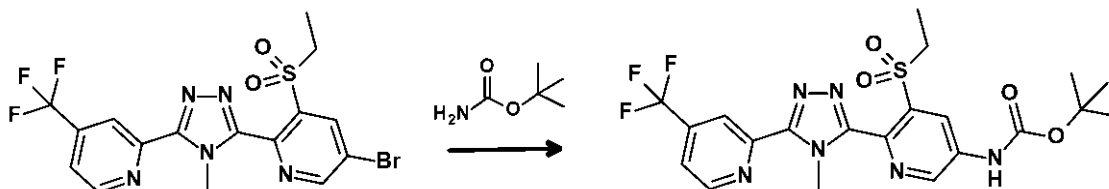
20

30

40

50

【化 1 1 6】



5 - ブロモ - 3 - エチルスルホニル - 2 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] ピリジン (国際公開第 2 0 1 7 / 0 1 6 9 1 0 号) (0 . 1 g 、 0 . 2 1 0 m m o l) の無水 1 , 4 - ジオキサ 10
ン (1 m L) 中の溶液に窒素雰囲気下で炭酸セシウム (0 . 0 9 6 g 、 0 . 2 9 4 m m o l) を添加し、続いて酢酸パラジウム (I I) (0 . 0 0 1 4 g 、 0 . 0 0 6 3 m m o l) および t - ブチルカルバメート (0 . 0 2 9 5 g 、 0 . 2 5 2 m m o l) を添加した。この反応混合物を窒素で 1 5 分間脱気した。2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2 ' , 4 ' , 6 ' - トリイソプロピルピフェニル X P h o s (0 . 0 0 9 2 g 、 0 . 0 1 9 m m o l) を添加し、反応混合物を、予熱した油浴中において 1 4 時間にわたり 1 1 0 で加熱した。混合物をセライトベッドでろ過し、ベッドを E t O A c (2 0 m l) で洗浄した。有機層を蒸発させ、そのままカラムクロマトグラフィ (勾配シクロヘキサン + 0 ~ 6 0 % E t O A c) に供して、t - ブチル N - [5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 3 - ピリジル] カルバメート (0 . 0 7 8 g) を得た。¹H N M R (4 0 0 M H z , C D C l 3) p p m 1 . 3 7 (t , 3 H) , 1 . 5 7 (s , 9 H) , 3 . 7 8 (q , 2 H) , 4 . 0 2 (s , 3 H) , 7 . 1 4 (s , 1 H) , 7 . 5 8 (d , 1 H) , 8 . 5 9 (d , 1 H) , 8 . 6 9 (s , 1 H) , 8 . 8 6 (d , 1 H) , 9 . 0 4 (d , 1 H) .

10

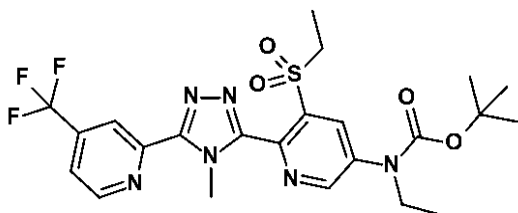
20

【 0 2 9 7 】

ステップ P 5 . 2 : t - ブチル N - エチル - N - [5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 3 - ピリジル] カルバメートの合成

【化 1 1 7】

30



水素化ナトリウム (0 . 9 3 6 g 、 2 3 . 4 1 m m o l 、 鉱油中の 6 0 % 分散体) のテトラヒドロフラン (1 0 m l) 中の懸濁液に 0 で t - ブチル N - [5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 3 - ピリジル] カルバメート (2 . 0 g 、 3 . 9 0 2 m m o l) のテトラヒドロフラン (5 0 m l) 中の溶液を滴下した。混合物を 3 0 分間攪拌し、次いでヨードエタン (3 . 6 5 g 、 2 3 . 4 1 m m o l) を滴下した。この反応混合物を 3 時間室温に温め、飽和塩化アンモニウム水溶液を用いて失活させた。水性層を酢酸エチル (3 x 3 0 m l) で抽出し、組み合わせた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧下で濃縮した。残渣を C o m b i F l a s h (シリカゲル、2 0 % E t O A c - シクロヘキサン) により精製して、t - ブチル N - エチル - N - [5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 3 - ピリジル] カルバメート (1 . 6 g) を得た。L C M S (方法 D) : 保持時間 1 . 1 4 分間 ; 5 4 1 (M + H) ⁺ .

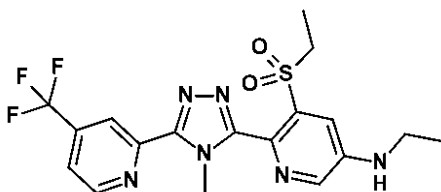
40

50

【0298】

ステップP5.3: N-エチル-5-エチルスルホニル-6-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]ピリジン-3-アミンの合成

【化118】



10

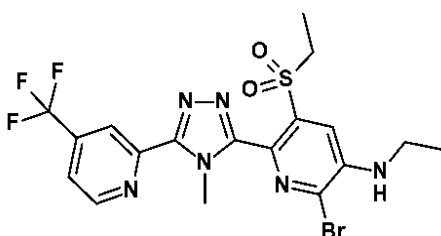
t-ブチル N-エチル-N-[5-エチルスルホニル-6-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]-3-ピリジル]カルバメート(1.60 g、2.960 mmol)の1,4-ジオキサン(10 ml)中の溶液に1,4-ジオキサン中の4 N塩化水素溶液(50 ml)を添加し、混合物を室温で3時間攪拌し、次いで乾燥するまで蒸発させた。水(10 ml)を残渣に添加し、混合物を飽和炭酸カリウム水溶液で中和した。水性相を酢酸エチル(3×20 ml)で抽出し、組み合わせた有機層を塩水(20 ml)で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧下で濃縮した。粗生成物をCombiflash(シリカゲル、40% EtOAc-シクロヘキサン)により精製して、N-エチル-5-エチルスルホニル-6-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]ピリジン-3-アミン(0.9 g)を得た。LCMS(方法D): 保持時間0.92分間; 441 (M+H)⁺. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) ppm 1.3-1.43 (m, 6H), 3.35 (q, J = 7.21 Hz, 2H), 3.73 (q, J = 7.38 Hz, 2H), 4.00 (s, 3H), 7.52-7.59 (m, 2H), 8.29 (d, J = 2.81 Hz, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.85 (d, J = 5.01 Hz, 1H).

20

【0299】

ステップP5.4: 2-ブロモ-N-エチル-5-エチルスルホニル-6-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]ピリジン-3-アミンの合成

【化119】



30

N-エチル-5-エチルスルホニル-6-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]ピリジン-3-アミン(850 mg、1.93 mmol)のN,N-ジメチルホルムアミド(20 ml)中の溶液にN-ブロモ-スクシンイミド(515 mg、2.90 mmol)を添加した。この反応混合物を室温で3時間攪拌した。混合物を冷水に注ぎ入れ、水性相を酢酸エチルで抽出した。組み合わせた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。粗生成物を、シクロヘキサン中の酢酸エチルで溶離するシリカゲルによるカラムクロマトグラフィにより精製し、選択した画分を蒸発させることで表題の化合物を得た。LCMS(方法D): 519/521 (M+H)⁺; 保持時間: 1.01分間。

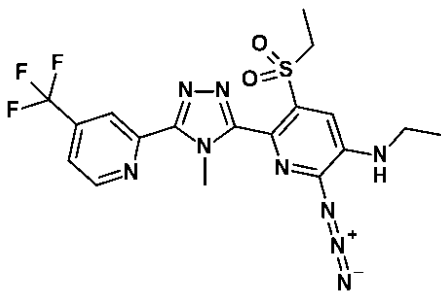
40

【0300】

ステップP5.5: 2-アジド-N-エチル-5-エチルスルホニル-6-[4-メチル

50

- 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] ピリジン - 3 - アミンの合成
【化 1 2 0】



10

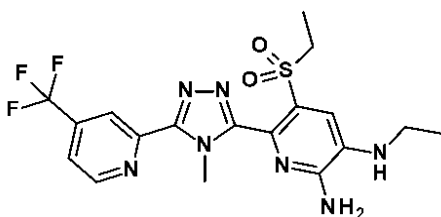
2 - ブロモ - N - エチル - 5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] ピリジン - 3 - アミン (9 0 0 m g 、 1 . 7 3 m m o l) の N , N - ジメチルホルムアミド (3 0 m l) 中の溶液にアルゴン雰囲気下でアジ化ナトリウム (2 0 3 m g 、 3 . 1 2 m m o l) を添加した。この反応混合物を 1 0 0 で 3 時間にわたり激しく攪拌しながら加熱した。室温に冷却した後、混合物を冷水に注ぎ入れ、水性相を酢酸エチルで抽出した。組み合わせた有機層を塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。シクロヘキサン中の酢酸エチルで溶離するシリカゲルによるカラムクロマトグラフィによる精製、および選択した画分の蒸発で所望の化合物を得た。LCMS (方法 D) : 4 8 2 (M + H) ⁺ ; 保持時間 : 0 . 9 5 分間。

20

【 0 3 0 1 】

ステップ P 5 . 6 : N 3 - エチル - 5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] ピリジン - 2 , 3 - ジアミンの合成

【化 1 2 1】



30

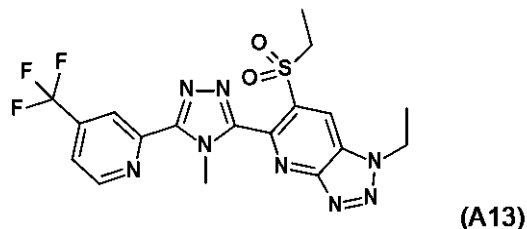
2 - アジド - N - エチル - 5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] ピリジン - 3 - アミン (7 5 0 m g 、 1 . 5 6 m m o l) のテトラヒドロフラン (3 0 m l) および水 (3 m l) 中の溶液にトリフェニルホスフィン (1 . 2 4 g 、 4 . 6 7 m m o l) を添加した。この反応混合物を 6 0 で 2 時間加熱し、室温に冷却し、溶剤を減圧下で蒸発させた。粗残渣を H C l (2 5 m l) で希釈し、混合物を再度 6 0 で 1 4 時間加熱した。室温に冷却した後、反応混合物を炭酸カリウム飽和溶液に慎重に注ぎ入れた。析出した固体をろ出し、ジエチルエーテルで洗浄し、減圧下で乾燥させて所望の生成物を得た。LCMS (方法 D) : 4 5 6 (M + H) ⁺ ; 保持時間 : 0 . 8 0 分間。

40

【 0 3 0 2 】

ステップ P 5 . 7 : 1 - エチル - 6 - エチルスルホニル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] トリアゾロ [4 , 5 - b] ピリジン (A 1 3) の合成

【化 1 2 2】



N 3 - エチル - 5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] ピリジン - 2 , 3 - ジアミン (6 6 0 m g 、 1 . 3 2 m m o l) の酢酸 (1 5 m l) 中の溶液に亜硝酸ナトリウム (4 5 4 m g 、 6 . 5 9 m m o l) の水 (5 m l) 中の溶液を添加した。この反応混合物を室温で 2 時間撹拌した。反応が完了した後、混合物を乾燥するまで蒸発させた。残渣を水中で希釈し、水性相を酢酸エチルで 2 回抽出し、組み合わせた有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。シクロヘキサン中の酢酸エチルで溶離するシリカゲルによるカラムクロマトグラフィによる精製、および選択した画分の蒸発で所望の化合物を得た。LCMS (方法 D) : 4 6 7 (M + H) ⁺ ; 保持時間 : 0 . 9 5 分間。

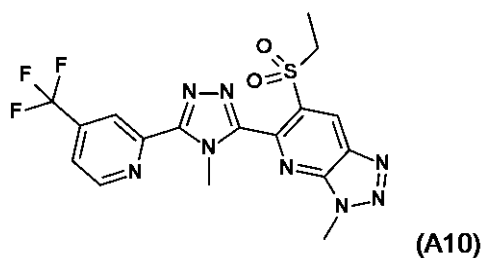
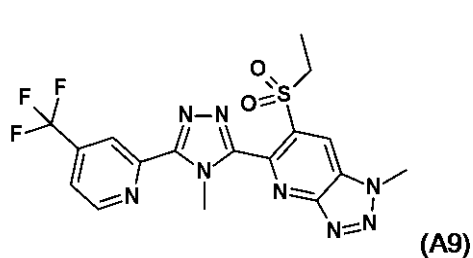
10

【 0 3 0 3】

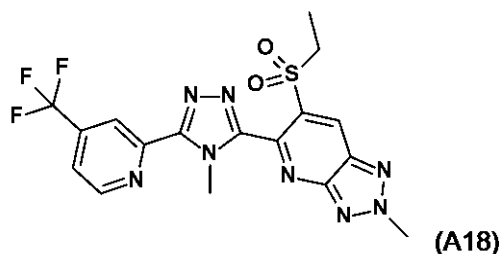
実施例 P 6 : 6 - エチルスルホニル - 1 - メチル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] トリアゾロ [4 , 5 - b] ピリジン (化合物 A 9) 、 6 - エチルスルホニル - 3 - メチル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] トリアゾロ [4 , 5 - b] ピリジン (化合物 A 1 0) および 6 - エチルスルホニル - 2 - メチル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] トリアゾロ [4 , 5 - b] ピリジン (化合物 A 1 8) の調製

20

【化 1 2 3】



30

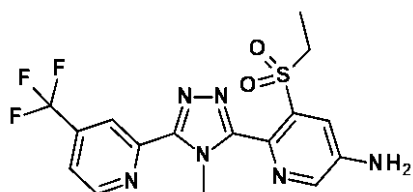


40

【 0 3 0 4】

ステップ P 6 . 1 : 5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] ピリジン - 3 - アミンの合成

【化 1 2 4】



粗 t - ブチル N - [5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフル
 オロメチル) - 2 - ピリジル] - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 3 - ピリジル
] カルバメートを 5 - ブロモ - 3 - エチルスルホニル - 2 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフル
 オロメチル) - 2 - ピリジル] - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル] ピリジン (国際公開第 2 0 1 7 / 0 1 6 9 1 0 号) (2 5 . 0 g、5 2 . 5 m m o l)、炭酸セ
 シウム (2 4 . 0 g、7 3 . 5 m m o l)、酢酸パラジウム (I I) (0 . 7 1 g、3 .
 1 5 m m o l)、t - ブチルカルバメート (7 . 3 8 g、6 3 . 0 m m o l) および 2 -
 ジシクロヘキシルホスフィノ - 2', 4', 6' - トリイソプロピルビフェニル X P h o
 s (4 . 5 9 g、9 . 4 5 m m o l) から無水 1, 4 - ジオキサン (2 5 0 m L) にお
 いて実施例 P 5、ステップ P 5 . 1 の手法に従って得た。この反応混合物を 1 0 0 で 1
 4 時間加熱し、セライトベッドを通してろ過し、減圧下で濃縮した。残渣を 1, 4 - ジオ
 キサン (3 6 0 m L) 中の 4 N 塩化水素溶液に複数回に分けて添加し、混合物を 2 4 で
 1 6 時間撹拌した。得られた懸濁液をろ過し、固体残渣を水に溶解し、固体重炭酸ナトリ
 ウムをゆっくりと添加することで中和した (p H 8)。水性層を C H₂ C l₂ (3 × 1 0 0
 m L) で抽出し、組み合わせた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧下で蒸発させて
 、5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 -
 ピリジル] - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル] ピリジン - 3 - アミン (1 3 . 6 g
) を得た。¹H NMR (4 0 0 M H z, D M S O - d₆) p p m 1 . 1 7 (t, 3 H)
 , 3 . 6 4 (d, 2 H), 3 . 8 1 (s, 3 H), 6 . 5 1 (s, 2 H), 7 . 5 8 (d
 , 1 H), 7 . 9 4 (d, 1 H), 8 . 3 1 (d, 1 H), 8 . 4 7 (s, 1 H), 9 .
 0 3 (d, 1 H)。この材料をさらに精製することなく用いた。

10

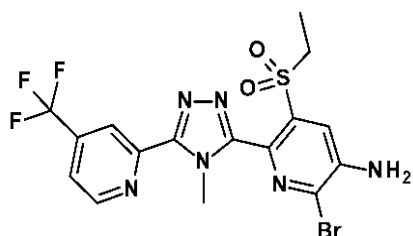
20

30

【0 3 0 5】

ステップ P 6 . 2 : 2 - ブロモ - 5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 -
 (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル] ピリ
 ジン - 3 - アミンの合成

【化 1 2 5】



40

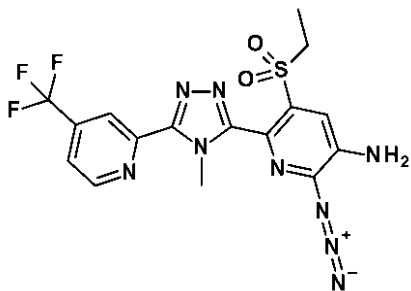
5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 -
 ピリジル] - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル] ピリジン - 3 - アミン (4 . 0 0 g
 、8 . 9 0 m m o l) の N, N - ジメチルホルムアミド (4 0 m l) 中の溶液に N - ブロ
 モスクシンイミド (2 . 5 9 g、1 4 . 6 m m o l) を添加した。この反応混合物を室温
 で 3 時間撹拌し、次いで冷水中に注ぎ入れた。水性相を酢酸エチルで抽出し、組み合わせ
 た有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。シクロヘキサン中の酢酸エチ
 ルで溶離するシリカゲルによるカラムクロマトグラフィによる精製、および選択した画分
 の蒸発で所望の化合物を固体 (m p 2 5 1 ~ 2 5 3) として得た。L C M S (方法 C)
 : 4 9 1 / 4 9 3 (M + H)⁺; 保持時間: 1 . 5 4 分間。

50

【0 3 0 6】

ステップ P 6 . 3 : 2 - アジド - 5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] ピリジン - 3 - アミンの合成

【化 1 2 6】



10

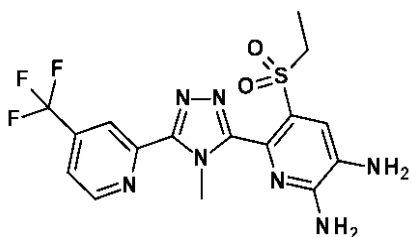
2 - ブロモ - 5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] ピリジン - 3 - アミン (3 3 0 m g 、 0 . 6 7 m m o l) の N , N - ジメチルホルムアミド (1 0 m l) 中の溶液にアルゴン雰囲気下でアジ化ナトリウム (7 9 m g 、 1 . 2 1 m m o l) を添加した。この反応混合物を 1 0 0 で激しく攪拌しながら 3 時間加熱した。室温に冷却した後、混合物を冷水に注ぎ入れ、水性相を酢酸エチルで抽出した。組み合わせた有機相を塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。粗材料を、シクロヘキサン中の酢酸エチルで溶離するシリカゲルによるカラムクロマトグラフィにより精製し、選択した画分を蒸発することで所望の化合物を得た。LCMS (方法 D) : 4 5 4 (M + H) ⁺ ; 保持時間 : 0 . 8 5 分間。

20

【 0 3 0 7 】

ステップ P 6 . 4 : 5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] ピリジン - 2 , 3 - ジアミンの合成

【化 1 2 7】



30

2 - アジド - 5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] ピリジン - 3 - アミン (1 . 0 0 g 、 2 . 2 1 m m o l) のテトラヒドロフラン (4 0 m l) および水 (4 . 0 m l) 中の溶液にトリフェニルホスフィン (1 . 7 5 g 、 6 . 6 2 m m o l) を添加した。この反応混合物を 6 0 で 2 時間加熱した。濃 H C l を複数回 (1 0 m l 、 1 0 m l および 5 m l) に分けて混合物に慎重に添加している間に加熱を停止した。次いで、得られた混合物を 6 0 で 1 4 時間さらに加熱した。室温に冷却した後、混合物を炭酸カリウム飽和溶液に慎重に注ぎ入れた。水性層を酢酸エチルで 3 回抽出し、組み合わせた有機層を水で 3 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。粗油を、ジクロロメタン中のメタノールで溶離するシリカゲルによるカラムクロマトグラフィにより精製し、選択した画分を蒸発させて所望の化合物を得た。LCMS (方法 D) : 4 2 8 (M + H) ⁺ ; 保持時間 : 0 . 6 4 分間。

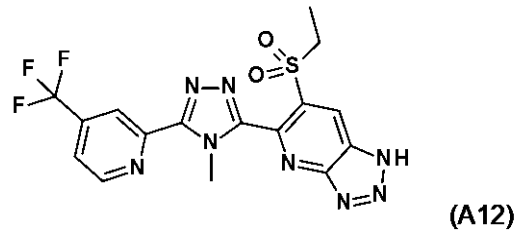
40

【 0 3 0 8 】

ステップ P 6 . 5 : 6 - エチルスルホニル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 1 H - トリアゾロ [4 , 5 - b] ピリジン (A 1 2) の合成

50

【化 1 2 8】

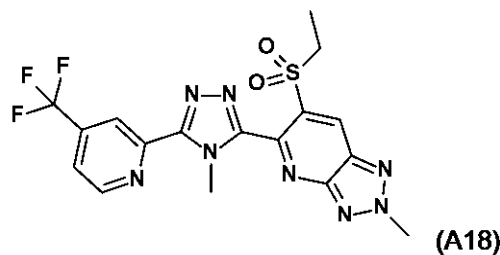
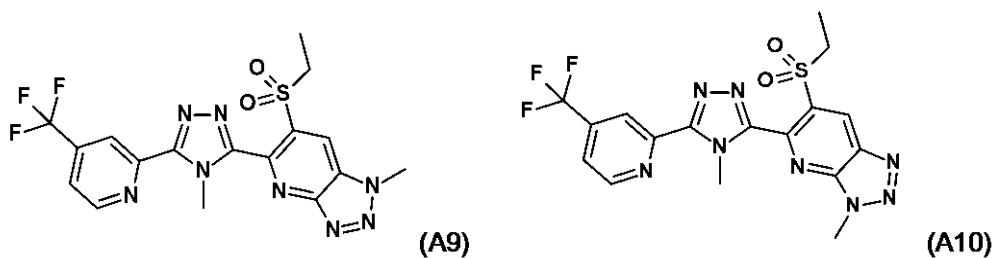


5 - エチルスルホニル - 6 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] ピリジン - 2 , 3 - ジアミン (4 5 0 m g 、 1 . 0 5 m m o l) の酢酸 (9 . 0 m l) 中の溶液に亜硝酸ナトリウム (3 6 3 m g 、 5 . 2 6 m m o l) の水 (3 . 0 m l) 中の溶液を添加した。この反応混合物を室温で 2 時間撹拌した。反応が完了した後、混合物を乾燥するまで濃縮し、残渣を水 (1 0 m l) で希釈し、水性相を酢酸エチル (2 × 1 0 m l) で抽出した。組み合わせた有機相を塩水 (1 0 m l) で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、濃縮した。粗材料をジクロロメタン中のメタノールで溶離するシリカゲルによるカラムクロマトグラフィにより精製し、選択した画分を蒸発させて所望の化合物を得た。LCMS (方法 C) : 4 3 9 (M + H) ⁺ ; 保持時間 : 1 . 4 2 分間。

【 0 3 0 9 】

ステップ P6 . 6 : 6 - エチルスルホニル - 1 - メチル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] トリアゾロ [4 , 5 - b] ピリジン (A 9) 、 6 - エチルスルホニル - 3 - メチル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] トリアゾロ [4 , 5 - b] ピリジン (A 1 0) および 6 - エチルスルホニル - 2 - メチル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] トリアゾロ [4 , 5 - b] ピリジン (A 1 8) の合成

【化 1 2 9】



6 - エチルスルホニル - 5 - [4 - メチル - 5 - [4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ピリジル] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル] - 1 H - トリアゾロ [4 , 5 - b] ピリジン (3 0 0 m g 、 0 . 6 8 m m o l) の N , N - ジメチルホルムアミド (8 . 0 m l) 中の溶液に炭酸セシウム (4 4 6 m g 、 1 . 3 7 m m o l) 、続いてヨウ化メチル (0 . 0 8 5 m l 、 1 9 4 m g 、 1 . 3 7 m m o l) を添加した。この反応混合物を室温で 3 時間撹拌した。反応が完了した後、混合物を冷水に注ぎ入れ、水性相を酢酸エチルで 3 回抽出した。組み合わせた有機層の塩水による洗浄、硫酸ナトリウムによる乾燥、濃縮、

シクロヘキサン中の酢酸エチルで溶離する（４０％、次いで３０％）シリカゲルによるカラムクロマトグラフィ（２回連続）による粗材料の精製、および選択した画分の蒸発で３種の所望される位置異性体を得た。

【０３１０】

（Ａ９）ＬＣＭＳ（方法Ｃ）：４５３（Ｍ＋Ｈ）⁺；保持時間：１．４８分間。

【０３１１】

（Ａ１０）ＬＣＭＳ（方法Ｄ）：４５３（Ｍ＋Ｈ）⁺；保持時間：０．９４分間。

【０３１２】

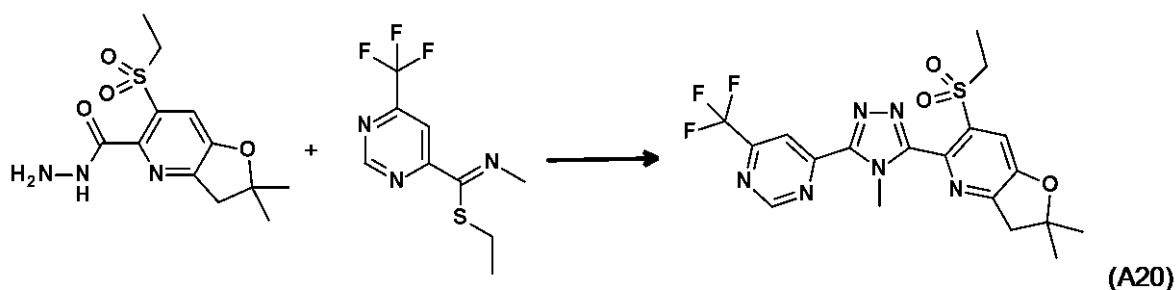
（Ａ１８）ＬＣＭＳ（方法Ｄ）：４５３（Ｍ＋Ｈ）⁺；保持時間：０．９２分間。

【０３１３】

実施例Ｐ７：６－エチルスルホニル－２，２－ジメチル－５－〔４－メチル－５－〔６－（トリフルオロメチル）ピリミジン－４－イル〕－１，２，４－トリアゾール－３－イル〕－３Ｈ－フロ〔３，２－ｂ〕ピリジン（化合物Ａ２０）の調製

【化１３０】

10



20

６－エチルスルホニル－２，２－ジメチル－３Ｈ－フロ〔３，２－ｂ〕ピリジン－５－カルボヒドラジド（Ｉ７）（８５ｍｇ、０．２８４ｍｍｏｌ）およびエチルＮ－メチル－６－（トリフルオロメチル）ピリミジン－４－カルボキシイミドチオエート（Ｉ４）（９９．９ｍｇ、８５％、０．３４１ｍｍｏｌ）の酢酸（１．５ｍｌ）中の溶液をアルゴン雰囲気下でマイクロ波中において１２０℃で１５分間加熱した。溶剤を減圧下で蒸発させ、残渣をＣｏｍｂｉＦｌａｓｈ（シリカゲル、０～３０％シクロヘキサン中の酢酸エチル）により精製して、６－エチルスルホニル－２，２－ジメチル－５－〔４－メチル－５－〔６－（トリフルオロメチル）ピリミジン－４－イル〕－１，２，４－トリアゾール－３－イル〕－３Ｈ－フロ〔３，２－ｂ〕ピリジン（Ａ２０）を固体（ｍｐ１８９～１９１℃）として得た。ＬＣＭＳ（方法Ａ）：保持時間０．９８分間；４６９（Ｍ＋Ｈ）⁺。^１H NMR（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ_３）ｐｐｍ １．３４（ｔ，Ｊ＝７．５Ｈｚ，３Ｈ），１．６３（ｓ，６Ｈ），３．２８（ｓ，２Ｈ），３．６０（ｑ，Ｊ＝７．５Ｈｚ，２Ｈ），４．０５（ｓ，３Ｈ），７．６８（ｓ，１Ｈ），８．７７（ｄ，Ｊ＝１．４Ｈｚ，１Ｈ），９．４４（ｄ，Ｊ＝１．４Ｈｚ，１Ｈ）。^{１⁹}F NMR（ＣＤＣｌ_３，４００ＭＨｚ）：－７０．０９（ｓ，３Ｆ）。

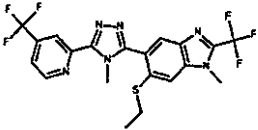
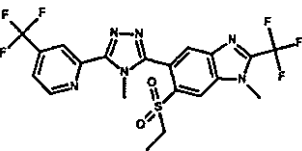
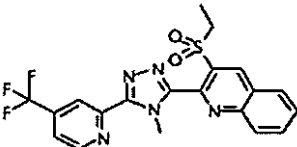
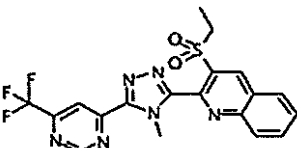
30

【０３１４】

40

【表 1 2】

表 2: 式(I)の化合物の例

No.	構造	分析結果	IUPAC 名
A1		実験の部を参照されたい	6-エチルスルファニル-1-メチル-5-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]-2-(トリフルオロメチル)ベンズイミダゾール
A2		実験の部を参照されたい	6-エチルスルホニル-1-メチル-5-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]-2-(トリフルオロメチル)ベンズイミダゾール
A3		LC-MS (方法 A) Rt= 0.98 min, 448 (M+H) ⁺ - 中間体 I1 および中間体 I3 を用いて、化合物 A1 に係る実施例 P1 において用いたものと同一の方法によって調製した。	3-エチルスルホニル-2-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]キノリン
A4		LC-MS (方法 A) Rt= 0.97 min, 449 (M+H) ⁺ - 中間体 I4 および中間体 I3 を用いて、化合物 A1 に係る実施例 P1 において用いたものと同一の方法によって調製した。	3-エチルスルホニル-2-[4-メチル-5-[6-(トリフルオロメチル)ピリミジン-4-イル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]キノリン

10

20

30

【表 13 - 1】

表 3: 式(I)の化合物の例(続き)

No.	構造	LCMS			Mp (°C)	IUPAC 名
		R _t (分)	[M+H] ⁺ (実測値)	方法		
A5		0.74	519	D	218 - 220	6-エチルスルホニル-1-メ チル -5-[4- メチル -5-[6-(トリフルオロメチ ル)-3-ピリジル]-1,2,4-ト リアゾール -3- イ ル]-2-(トリフルオロメチ ル)ベンズイミダゾール
A6		1.04	522	D	245 - 247	5- エチルスルホニル -6-[4-メチル-5-[4-(トリ フルオロメチル)-2-ピリ ジル]-1,2,4- トリアゾー ル-3-イル]-2-(トリフル オロメチル)-1,3-ベンゾ チアゾール
A7		1.69	490	C	180 - 182	6-エチルスルファニル -5-[4-メチル-5-[4-(トリ フルオロメチル)-2-ピリ ジル]-1,2,4- トリアゾー ル-3-イル]-2-(トリフル オロメチル)-1,3-ベンゾ チアゾール
A8		1.42	522	C		6- エチルスルホニル -5-[4-メチル-5-[4-(トリ フルオロメチル)-2-ピリ ジル]-1,2,4- トリアゾー ル-3-イル]-2-(トリフル オロメチル)-1,3-ベンゾ チアゾール
A9		1.48	453	C	176 - 178	6-エチルスルホニル-1-メ チル -5-[4- メチル -5-[4-(トリフルオロメチ ル)-2-ピリジル]-1,2,4-ト リアゾール-3-イル]トリ アゾロ[4,5-b]ピリジン
A10		0.94	453	D	201 - 203	6-エチルスルホニル-3-メ チル -5-[4- メチル -5-[4-(トリフルオロメチ ル)-2-ピリジル]-1,2,4-ト リアゾール-3-イル]トリ アゾロ[4,5-b]ピリジン

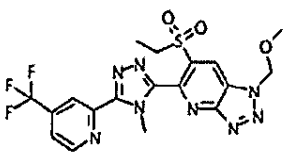
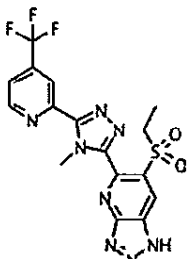
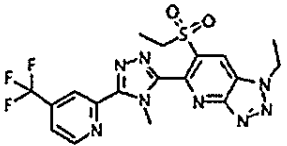
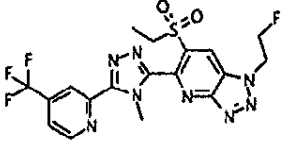
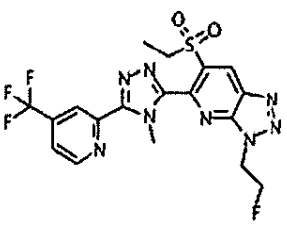
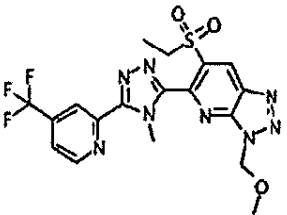
10

20

30

40

【表 1 3 - 2】

No.	構造	LCMS			Mp (°C)	IUPAC 名
		R _t (分)	[M+H] ⁺ (実測値)	方法		
A11		0.90	483	D	176 - 178	6-エチルスルホニル-1-(メトキシメチル)-5-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]トリアゾロ[4,5-b]ピリジン
A12		1.42	439	C	303 - 305	6-エチルスルホニル-5-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]-1H-トリアゾロ[4,5-b]ピリジン
A13		0.95	467	D	238 - 240	1-エチル-6-エチルスルホニル-5-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]トリアゾロ[4,5-b]ピリジン
A14		0.90	485	D	194 - 196	6-エチルスルホニル-1-(2-フルオロエチル)-5-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]トリアゾロ[4,5-b]ピリジン
A15		0.91	485	D	172 - 174	6-エチルスルホニル-3-(2-フルオロエチル)-5-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]トリアゾロ[4,5-b]ピリジン
A16		0.95	483	D	198 - 200	6-エチルスルホニル-3-(メトキシメチル)-5-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]トリアゾロ[4,5-b]ピリジン

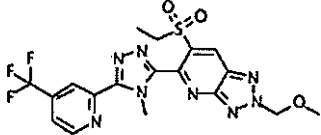
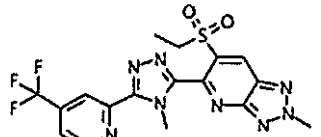
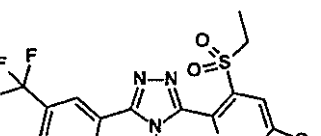
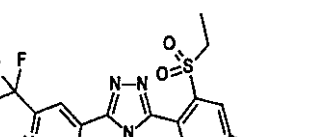
10

20

30

40

【表 13 - 3】

No.	構造	LCMS			Mp (°C)	IUPAC 名
		R _t (分)	[M+H] ⁺ (実測値)	方法		
A17		0.96	483	D	197 - 199	6-エチルスルホニル-2-(メトキシメチル)-5-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]トリアゾロ[4,5-b]ピリジン
A18		0.92	453	D	269 - 271	6-エチルスルホニル-2-メチル-5-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]トリアゾロ[4,5-b]ピリジン
A19		1.00	468	A	254 - 255	6-エチルスルホニル-2,2-ジメチル-5-[4-メチル-5-[4-(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]-3H-フロ[3,2-b]ピリジン
A20		0.98	469	A	189 - 191	6-エチルスルホニル-2,2-ジメチル-5-[4-メチル-5-[6-(トリフルオロメチル)ピリミジン-4-イル]-1,2,4-トリアゾール-3-イル]-3H-フロ[3,2-b]ピリジン

【0316】

本発明に係る組成物の活性は、他の殺虫的に、殺ダニ的に、および/または殺真菌的に活性な成分を加えることによってかなり範囲が拡大され、一般的な状況に適合され得る。式 I の化合物と、他の殺虫的に、殺ダニ的に、および/または殺真菌的に活性な成分との混合物が、より広い意味で相乗活性として記載されることもあるさらなる意外な利点も有し得る。例えば、植物によるより良好な耐容性、減少した植物毒性、昆虫がそれらの異なる発育段階で防除され得ること、あるいはそれらの製造中、例えば粉碎または混合中、それらの貯蔵中またはそれらの使用中におけるより良好な挙動がある。

【0317】

本明細書における活性成分への好適な添加剤は、例えば、以下の種類の活性成分が代表例である：有機リン化合物、ニトロフェノール誘導体、チオ尿素、幼若ホルモン、ホルムアミジン、ベンゾフェノン誘導体、尿素、ピロール誘導体、カルバメート、ピレスロイド、塩素化炭化水素、アシル尿素、ピリジルメチレンアミノ誘導体、マクロライド、ネオニコチノイドおよびバチルス・チューリングエンシス (*Bacillus thuringiensis*) 調製物。

【 0 3 1 8 】

式 I の化合物と、活性成分との以下の混合物が好ましい（「TX」という略語は、「本発明の表 1、2 および 3 に記載される化合物からなる群から選択される 1 つの化合物」を意味する）：

石油（628）+ TX からなる物質の群から選択される補助剤、

1, 1 - ビス（4 - クロロフェニル）- 2 - エトキシエタノール（IUPAC 名）（910）+ TX、2, 4 - ジクロロフェニルベンゼンスルホネート（IUPAC / ケミカルアブストラクト名）（1059）+ TX、2 - フルオロ - N - メチル - N - 1 - ナフチルアセドアミド（IUPAC 名）（1295）+ TX、4 - クロロフェニルフェニルスルホン（IUPAC 名）（981）+ TX、アバメクチン（1）+ TX、アセキノシル（3）+ TX、アセトプロール [CCN] + TX、アクリナトリン（9）+ TX、アルジカルブ（16）+ TX、アルドキシカルブ（863）+ TX、- シベルメトリン（202）+ TX、アミジチオン（870）+ TX、アミドフルメト [CCN] + TX、アミドチオエート（872）+ TX、アミトン（875）+ TX、アミトンシュウ酸水素塩（875）+ TX、アミトラズ（24）+ TX、アラマイト（881）+ TX、三酸化二ヒ素（882）+ TX、AVI 382（化合物コード）+ TX、AZ 60541（化合物コード）+ TX、アジンホス - エチル（44）+ TX、アジンホス - メチル（45）+ TX、アゾベンゼン（IUPAC 名）（888）+ TX、アゾシクロチン（46）+ TX、アゾトエート（889）+ TX、ベノミル（62）+ TX、ベノキサホス [CCN] + TX、ベンゾキシメート（71）+ TX、安息香酸ベンジル（IUPAC 名）[CCN] + TX、ピフェナゼート（74）+ TX、ピフェントリン（76）+ TX、ピナバクリル（907）+ TX、プロフェンバレレート + TX、プロモシクレン（918）+ TX、プロモホス（920）+ TX、プロモホス - エチル（921）+ TX、プロモプロピレート（94）+ TX、ブプロフェジン（99）+ TX、ブトカルボキシム（103）+ TX、ブトキシカルボキシム（104）+ TX、ブチルピリダベン + TX、多硫化カルシウム（IUPAC 名）（111）+ TX、カンフェクロル（941）+ TX、カーバノレート（943）+ TX、カルバリル（115）+ TX、カルボフラン（118）+ TX、カルボフェノチオン（947）+ TX、CGA 50'439（開発コード）（125）+ TX、キノメチオナト（126）+ TX、クロルベンシド（959）+ TX、クロルジメホルム（964）+ TX、クロルジメホルム塩酸塩（964）+ TX、クロルフェナピル（130）+ TX、クロルフェネトール（968）+ TX、クロルフェンソン（970）+ TX、クロルフェンスルフィド（971）+ TX、クロルフェンピンホス（131）+ TX、クロロベンジレート（975）+ TX、クロロメブホルム（977）+ TX、クロロメチウロン（978）+ TX、クロロプロピレート（983）+ TX、クロルピリホス（145）+ TX、クロルピリホス - メチル（146）+ TX、クロルチオホス（994）+ TX、シネリン I（696）+ TX、シネリン II（696）+ TX、シネリン（696）+ TX、クロフェンテジン（158）+ TX、クロサンテル [CCN] + TX、クマホス（174）+ TX、クロタミトン [CCN] + TX、クロトキシホス（1010）+ TX、クフラネブ（1013）+ TX、シアントエート（1020）+ TX、シフルメトフェン（CAS 登録番号：400882 - 07 - 7）+ TX、シハロトリン（196）+ TX、シヘキサチン（199）+ TX、シベルメトリン（201）+ TX、DCPM（1032）+ TX、DDT（219）+ TX、デメフィオン（1037）+ TX、デメフィオン - O（1037）+ TX、デメフィオン - S（1037）+ TX、デメトン（1038）+ TX、デメトン - メチル（224）+ TX、デメトン - O（1038）+ TX、デメトン - O - メチル（224）+ TX、デメトン - S（1038）+ TX、デメトン - S - メチル（224）+ TX、デメトン - S - メチルスルホン（1039）+ TX、ジアフェンチウロン（226）+ TX、ジアリホス（1042）+ TX、ジアジノン（227）+ TX、ジクロフルアニド（230）+ TX、ジクロルボス（236）+ TX、ジクリホス + TX、ジコホル（242）+ TX、ジクロトホス（243）+ TX、ジエノクロル（1071）+ TX、ジメホックス（1081）+ TX、ジメトエート（262）+ TX、ジナクチン

10

20

30

40

50

(6 5 3) + T X、ジネクス (1 0 8 9) + T X、ジネクス - ジクレキシ (1 0 8 9) + T X、ジノブトン (2 6 9) + T X、ジノカップ (2 7 0) + T X、ジノカップ - 4 [C C N] + T X、ジノカップ - 6 [C C N] + T X、ジノクトン (1 0 9 0) + T X、ジノペントン (1 0 9 2) + T X、ジノスルホン (1 0 9 7) + T X、ジノテルボン (1 0 9 8) + T X、ジオキサチオン (1 1 0 2) + T X、ジフェニルスルホン (I U P A C 名) (1 1 0 3) + T X、ジスルフィラム [C C N] + T X、ジスルホトン (2 7 8) + T X、D N O C (2 8 2) + T X、ドフェナピン (1 1 1 3) + T X、ドラメクチン [C C N] + T X、エンドスルファン (2 9 4) + T X、エンドチオン (1 1 2 1) + T X、E P N (2 9 7) + T X、エプリノメクチン [C C N] + T X、エチオン (3 0 9) + T X、エトエート - メチル (1 1 3 4) + T X、エトキサゾール (3 2 0) + T X、エトリム 10
ホス (1 1 4 2) + T X、フェナザフロル (1 1 4 7) + T X、フェナザキン (3 2 8) + T X、酸化フェンブタズ (3 3 0) + T X、フェノチオカルブ (3 3 7) + T X、フェンプロパトリン (3 4 2) + T X、フェンピラド + T X、フェンピロキシメート (3 4 5) + T X、フェンゾン (1 1 5 7) + T X、フェントリファニル (1 1 6 1) + T X、フェンバレート (3 4 9) + T X、フィブロン (3 5 4) + T X、フルアクリピリム (3 6 0) + T X、フルアズロン (1 1 6 6) + T X、フルベンジミン (1 1 6 7) + T X、フルシクロクスロン (3 6 6) + T X、フルシトリネート (3 6 7) + T X、フルエネチル (1 1 6 9) + T X、フルフェノクスロン (3 7 0) + T X、フルメトリン (3 7 2) + T X、フルオルベンシド (1 1 7 4) + T X、フルバリネート (1 1 8 4) + T X、F M C 1 1 3 7 (開発コード) (1 1 8 5) + T X、ホルメタネート (4 0 5) + T X、塩酸ホルメタネート (4 0 5) + T X、ホルモチオン (1 1 9 2) + T X、ホルムバ 20
ラネート (1 1 9 3) + T X、 - H C H (4 3 0) + T X、グリオジン (1 2 0 5) + T X、ハルフェンプロックス (4 2 4) + T X、ヘプテノホス (4 3 2) + T X、ヘキサデシルシクロプロパンカルボキシレート (I U P A C / ケミカルアブストラクト名) (1 2 1 6) + T X、ヘキシチアゾクス (4 4 1) + T X、ヨードメタン (I U P A C 名) (5 4 2) + T X、イソカルボホス (4 7 3) + T X、イソプロピル O - (メトキシアミノチオホスホリル) サリチレート (I U P A C 名) (4 7 3) + T X、イベルメクチン [C C N] + T X、ジャスモリン I (6 9 6) + T X、ジャスモリン I I (6 9 6) + T X、ヨードフェンホス (1 2 4 8) + T X、リンダン (4 3 0) + T X、ルフェヌロン (4 9 0) + T X、マラチオン (4 9 2) + T X、マロノベン (1 2 5 4) + T X、メカルバム 30
(5 0 2) + T X、メホスホラン (1 2 6 1) + T X、メスルフェン [C C N] + T X、メタクリホス (1 2 6 6) + T X、メタミドホス (5 2 7) + T X、メチダチオン (5 2 9) + T X、メチオカルブ (5 3 0) + T X、メトミル (5 3 1) + T X、臭化メチル (5 3 7) + T X、メトルカルブ (5 5 0) + T X、メビンホス (5 5 6) + T X、メキサカルベート (1 2 9 0) + T X、ミルベメクチン (5 5 7) + T X、ミルベマイシンオキシム [C C N] + T X、ミパホックス (1 2 9 3) + T X、モノクロトホス (5 6 1) + T X、モルホチオン (1 3 0 0) + T X、モキシデクチン [C C N] + T X、ナレド (5 6 7) + T X、N C - 1 8 4 (化合物コード) + T X、N C - 5 1 2 (化合物コード) + T X、ニフルリジド (1 3 0 9) + T X、ニコマイシン [C C N] + T X、ニトリラカルブ (1 3 1 3) + T X、ニトリラカルブ 1 : 1 塩化亜鉛錯体 (1 3 1 3) + T X、N N I 40
- 0 1 0 1 (化合物コード) + T X、N N I - 0 2 5 0 (化合物コード) + T X、オメトエート (5 9 4) + T X、オキサミル (6 0 2) + T X、オキシデプロホス (1 3 2 4) + T X、オキシジスルホトン (1 3 2 5) + T X、p p ' - D D T (2 1 9) + T X、パラチオン (6 1 5) + T X、ペルメトリン (6 2 6) + T X、石油 (6 2 8) + T X、フェンカプトン (1 3 3 0) + T X、フェントエート (6 3 1) + T X、ホレート (6 3 6) + T X、ホサロン (6 3 7) + T X、ホスホラン (1 3 3 8) + T X、ホスメット (6 3 8) + T X、ホスファミドン (6 3 9) + T X、ホキシム (6 4 2) + T X、ピリミホス - メチル (6 5 2) + T X、ポリクロロテルペン (慣用名) (1 3 4 7) + T X、ポリナクチン (6 5 3) + T X、プロクロノール (1 3 5 0) + T X、プロフェノホス (6 6 2) + T X、プロマシル (1 3 5 4) + T X、プロバルギット (6 7 1) + T X、プロペ 50

タンホス (6 7 3) + T X、プロボクサー (6 7 8) + T X、プロチダチオン (1 3 6 0) + T X、プロトエート (1 3 6 2) + T X、ピレトリン I (6 9 6) + T X、ピレトリン II (6 9 6) + T X、ピレトリン (6 9 6) + T X、ピリダベン (6 9 9) + T X、ピリダフェンチオン (7 0 1) + T X、ピリミジフェン (7 0 6) + T X、ピリミテート (1 3 7 0) + T X、キナルホス (7 1 1) + T X、キンチオホス (q u i n t i o f o s) (1 3 8 1) + T X、R - 1 4 9 2 (開発コード) (1 3 8 2) + T X、R A - 1 7 (開発コード) (1 3 8 3) + T X、ロテノン (7 2 2) + T X、シュラーダン (1 3 8 9) + T X、セブホス + T X、セラメクチン [C C N] + T X、S I - 0 0 0 9 (化合物コード) + T X、ソファミド (1 4 0 2) + T X、スピロジクロフェン (7 3 8) + T X、スピロメシフェン (7 3 9) + T X、S S I - 1 2 1 (開発コード) (1 4 0 4) + T X、スルフィラム [C C N] + T X、スルフルアミド (7 5 0) + T X、スルホテップ (7 5 3) + T X、硫黄 (7 5 4) + T X、S Z I - 1 2 1 (開発コード) (7 5 7) + T X、 - フルバリネート (3 9 8) + T X、テブフェンピラド (7 6 3) + T X、T E P P (1 4 1 7) + T X、テルバム + T X、テトラクロロルピンホス (7 7 7) + T X、テトラジホン (7 8 6) + T X、テトラナクチン (6 5 3) + T X、テトラスル (1 4 2 5) + T X、チアフェノックス + T X、チオカルボキシム (1 4 3 1) + T X、チオフアノックス (8 0 0) + T X、チオメトン (8 0 1) + T X、チオキノックス (1 4 3 6) + T X、ツリングエンシン [C C N] + T X、トリアミホス (1 4 4 1) + T X、トリアラテン (1 4 4 3) + T X、トリアゾホス (8 2 0) + T X、トリアズロン + T X、トリクロロホン (8 2 4) + T X、トリフェノホス (1 4 5 5) + T X、トリナクチン (6 5 3) + T X、バミドチオン (8 4 7) + T X、バニリプロール [C C N] および Y I - 5 3 0 2 (化合物コード) + T X からなる物質の群から選択される殺ダニ剤、

10

20

ベトキサジン [C C N] + T X、ジオクタン酸銅 (I U P A C 名) (1 7 0) + T X、硫酸銅 (1 7 2) + T X、シブトリン [C C N] + T X、ジクロロン (1 0 5 2) + T X、ジクロロフェン (2 3 2) + T X、エンドタール (2 9 5) + T X、フェンチン (3 4 7) + T X、消石灰 [C C N] + T X、ナーバム (5 6 6) + T X、キノクラミン (7 1 4) + T X、キノナミド (1 3 7 9) + T X、シマジン (7 3 0) + T X、酢酸トリフェニルスズ (I U P A C 名) (3 4 7) および水酸化トリフェニルスズ (I U P A C 名) (3 4 7) + T X からなる物質の群から選択される殺藻剤、

アバメクチン (1) + T X、クルホマート (1 0 1 1) + T X、ドラメクチン [C C N] + T X、エマメクチン (2 9 1) + T X、エマメクチン安息香酸塩 (2 9 1) + T X、エブリノメクチン [C C N] + T X、イベルメクチン [C C N] + T X、ミルベマイシンオキシム [C C N] + T X、モキシデクチン [C C N] + T X、ビペラジン [C C N] + T X、セラメクチン [C C N] + T X、スピノサド (7 3 7) およびチオフアネート (1 4 3 5) + T X からなる物質の群から選択される駆虫剤、

30

クロラロース (1 2 7) + T X、エンドリン (1 1 2 2) + T X、フェンチオン (3 4 6) + T X、ピリジン - 4 - アミン (I U P A C 名) (2 3) およびストリキニーネ (7 4 5) + T X からなる物質の群から選択される殺鳥剤、

1 - ヒドロキシ - 1 H - ピリジン - 2 - チオン (I U P A C 名) (1 2 2 2) + T X、4 - (キノキサリン - 2 - イルアミノ) ベンゼンスルホンアミド (I U P A C 名) (7 4 8) + T X、8 - ヒドロキシキノリン硫酸塩 (4 4 6) + T X、プロノポール (9 7) + T X、ジオクタン酸銅 (I U P A C 名) (1 7 0) + T X、水酸化銅 (I U P A C 名) (1 6 9) + T X、クレゾール [C C N] + T X、ジクロロフェン (2 3 2) + T X、ジピリチオン (1 1 0 5) + T X、ドジシン (1 1 1 2) + T X、フェナミノスルフ (1 1 4 4) + T X、ホルムアルデヒド (4 0 4) + T X、ヒドラルガフェン [C C N] + T X、カスガマイシン (4 8 3) + T X、塩酸カスガマイシン水和物 (4 8 3) + T X、ニッケルビス (ジメチルジチオカルバメート) (I U P A C 名) (1 3 0 8) + T X、ニトラピリン (5 8 0) + T X、オクチリノン (5 9 0) + T X、オキシリン酸 (6 0 6) + T X、オキシテトラサイクリン (6 1 1) + T X、カリウムヒドロキシキノリン硫酸塩 (4 4 6) + T X、プロベナゾール (6 5 8) + T X、ストレプトマイシン (7 4 4) + T X、

40

50

セスキ硫酸ストレプトマイシン(744)+TX、テクロフタラム(766)+TX、およびチオメルサル[CCN]+TXからなる物質の群から選択される殺菌剤、

コカクモンハマキ(*Adoxophyes orana*)GV(12)+TX、アグロバクテリウム・ラジオバクター(*Agrobacterium radiobacter*)(13)+TX、ムチカブリダニ属(*Amblyseius spp.*)(19)+TX、アナグラファ・ファルシフェラ(*Anagrapa falcifera*)NPV(28)+TX、アナグルス・アトムス(*Anagrus atomus*)(29)+TX、アフエリヌス・アブドミナリス(*Aphelinus abdominalis*)(33)+TX、アフイジウス・コレマニ(*Aphidius colemani*)(34)+TX、アフイドレテス・アフイジミザ(*Aphidoletes aphidimyza*)(35)+TX、オートグラファ・カリフォルニカ(*Autographa californica*)NPV(38)+TX、バチルス・フィルムス(*Bacillus firmus*)(48)+TX、バチルス・スフェリクス・ネイデ(*Bacillus sphaericus Neide*)(学名)(49)+TX、バチルス・チューリングゲンシス・ベルリナー(*Bacillus thuringiensis Berliner*)(学名)(51)+TX、バチルス・チューリングゲンシス亜種アイザワイ(*Bacillus thuringiensis subsp. aizawai*)(学名)(51)+TX、バチルス・チューリングゲンシス亜種イスラエンシス(*Bacillus thuringiensis subsp. israelensis*)(学名)(51)+TX、バチルス・チューリングゲンシス亜種ジャポネンシス(*Bacillus thuringiensis subsp. japonensis*)(学名)(51)+TX、バチルス・チューリングゲンシス亜種クルスターキ(*Bacillus thuringiensis subsp. kurstaki*)(学名)(51)+TX、バチルス・チューリングゲンシス亜種テネブリオニス(*Bacillus thuringiensis subsp. tenebrionis*)(学名)(51)+TX、ビューベリア・バシアナ(*Beauveria bassiana*)(53)+TX、ビューベリア・ブロングニアルティ(*Beauveria brongniartii*)(54)+TX、クリソペラ・カルネア(*Chrysoperla carnea*)(151)+TX、ツマアカオオテントウムシ(*Cryptolaemus montrouzieri*)(178)+TX、コドリングア(*Cydia pomonella*)GV(191)+TX、ハモグリコマユバチ(*Dacnusa sibirica*)(212)+TX、イサエアヒメコバチ(*Diglyphus isaea*)(254)+TX、オンシツツヤコバチ(*Encarsia formosa*)(学名)(293)+TX、サバクツヤコバチ(*Eretmocerus eremicus*)(300)+TX、アメリカタバコガ(*Helicoverpa zea*)NPV(431)+TX、ヘテロラブディティス・バクテリオフォラ(*Heterorhabditis bacteriophora*)およびH.メギディス(*H. megidis*)(433)+TX、サカハチテントウ(*Hippodamia convergens*)(442)+TX、レプトマスティクス・ダクチロピイ(*Leptomastix dactylopii*)(488)+TX、マクロロフス・カリギノス(*Macrolophus caliginosus*)(491)+TX、ヨトウガ(*Mamestra brassicae*)NPV(494)+TX、メタフィカス・ヘルボルス(*Metaphycus helvolus*)(522)+TX、メタリジウム・アニソプリエ変種アクリズム(*Metarhizium anisopliae var. acridum*)(学名)(523)+TX、メタリジウム・アニソプリエ変種アニソプリエ(*Metarhizium anisopliae var. anisopliae*)(学名)(523)+TX、マツノキハバチ(*Neodiprion sertifer*)NPVおよびN.レコンティ(*N. lecontei*)NPV(575)+TX、オリウス属(*Orius spp.*)(596)+TX、ペシロマイセス・フモソロセウス(*Paecilomyces fumosoroseus*)(613)+TX、チリカブリダニ(*Phytoseiulus persimilis*)(644)+T

10

20

30

40

50

X、シロイチモジヨトウ (*Spodoptera exigua*) 多カブシド核多角体病ウイルス (学名) (741) + TX、スタイナーネマ・ビビオニス (*Steinernema bibionis*) (742) + TX、スタイナーネマ・カルボカプサエ (*Steinernema carpocapsae*) (742) + TX、スタイナーネマ・フェルチアエ (*Steinernema feltiae*) (742) + TX、スタイナーネマ・グラッセリ (*Steinernema glaseri*) (742) + TX、スタイナーネマ・リオブラベ (*Steinernema riobrave*) (742) + TX、スタイナーネマ・リオブラビス (*Steinernema riobravis*) (742) + TX、スタイナーネマ・スカプテリシ (*Steinernema scaptetris*) (742) + TX、スタイナーネマ属 (*Steinernema* spp.) (742) + TX、トリコグラムマ属 (*Trichogramma* spp.) (826) + TX、チフロドロムス・オシデンタリス (*Typhlodromus occidentalis*) (844) およびパーティシリウム・レカニ (*Verticillium lecanii*) (848) + TX からなる物質の群から選択される生物剤、

ヨードメタン (IUPAC 名) (542) および臭化メチル (537) + TX からなる物質の群から選択される土壌滅菌剤、

アフォレート [CCN] + TX、ピサジル [CCN] + TX、ブスルファン [CCN] + TX、ジフルベンズロン (250) + TX、ジマチフ [CCN] + TX、ヘメル [CCN] + TX、ヘンバ [CCN] + TX、メテバ [CCN] + TX、メチオテバ [CCN] + TX、メチルアフォレート [CCN] + TX、モルジド [CCN] + TX、ペンフルロン [CCN] + TX、テバ [CCN] + TX、チオヘンバ [CCN] + TX、チオテバ [CCN] + TX、トレタミン [CCN] およびウレデバ [CCN] + TX からなる物質の群から選択される不妊化剤、

(E) - デカ - 5 - エン - 1 - イルアセテートおよび (E) - デカ - 5 - エン - 1 - オール (IUPAC 名) (222) + TX、(E) - トリデカ - 4 - エン - 1 - イルアセテート (IUPAC 名) (829) + TX、(E) - 6 - メチルヘプタ - 2 - エン - 4 - オール (IUPAC 名) (541) + TX、(E, Z) - テトラデカ - 4, 10 - ジエン - 1 - イルアセテート (IUPAC 名) (779) + TX、(Z) - ドデカ - 7 - エン - 1 - イルアセテート (IUPAC 名) (285) + TX、(Z) - ヘキサデカ - 11 - エナール (IUPAC 名) (436) + TX、(Z) - ヘキサデカ - 11 - エン - 1 - イルアセテート (IUPAC 名) (437) + TX、(Z) - ヘキサデカ - 13 - エン - 11 - イン - 1 - イルアセテート (IUPAC 名) (438) + TX、(Z) - イコサ - 13 - エン - 10 - オン (IUPAC 名) (448) + TX、(Z) - テトラデカ - 7 - エン - 1 - アール (IUPAC 名) (782) + TX、(Z) - テトラデカ - 9 - エン - 1 - オール (IUPAC 名) (783) + TX、(Z) - テトラデカ - 9 - エン - 1 - イルアセテート (IUPAC 名) (784) + TX、(7E, 9Z) - ドデカ - 7, 9 - ジエン - 1 - イルアセテート (IUPAC 名) (283) + TX、(9Z, 11E) - テトラデカ - 9, 11 - ジエン - 1 - イルアセテート (IUPAC 名) (780) + TX、(9Z, 12E) - テトラデカ - 9, 12 - ジエン - 1 - イルアセテート (IUPAC 名) (781) + TX、14 - メチルオクタデカ - 1 - エン (IUPAC 名) (545) + TX、4 - メチルノナン - 5 - オールおよび 4 - メチルノナン - 5 - オン (IUPAC 名) (544) + TX、 - マルチストリアチン [CCN] + TX、プレビコミン [CCN] + TX、コドレルア [CCN] + TX、コドレモン (167) + TX、キュールア (179) + TX、ディスパールア (277) + TX、ドデカ - 8 - エン - 1 - イルアセテート (IUPAC 名) (286) + TX、ドデカ - 9 - エン - 1 - イルアセテート (IUPAC 名) (287) + TX、ドデカ - 8 + TX、10 - ジエン - 1 - イルアセテート (IUPAC 名) (284) + TX、ドミニカルア [CCN] + TX、4 - メチルオクタン酸エチル (IUPAC 名) (317) + TX、オイゲノール [CCN] + TX、フロンタリン [CCN] + TX、ゴシップルア (420) + TX、グランドルア (421) + TX、グランドルア I (421) + TX、グランドルア II (421) + TX、グランドルア III (42

10

20

30

40

50

1) + TX、グランドルア IV (421) + TX、ヘキサルア [CCN] + TX、イブス
 ジエノール [CCN] + TX、イブセノール [CCN] + TX、ジャボニルア (481)
 + TX、リネアチン [CCN] + TX、リトルア [CCN] + TX、ルーブルア [CCN]
 + TX、メドルア [CCN] + TX、メガトモ酸 [CCN] + TX、メチルオイゲノール
 (540) + TX、ムスカルア (563) + TX、オクタデカ - 2, 13 - ジエン - 1
 - イルアセテート (IUPAC 名) (588) + TX、オクタデカ - 3, 13 - ジエン -
 1 - イルアセテート (IUPAC 名) (589) + TX、オルフルアルア [CCN] + TX
 、オリクタールア (317) + TX、オストラモン [CCN] + TX、シグルア [CCN]
 + TX、ソルジジン (736) + TX、スルカトール [CCN] + TX、テトラデカ - 1
 1 - エン - 1 - イルアセテート (IUPAC 名) (785) + TX、トリメドルア (83
 9) + TX、トリメドルア A (839) + TX、トリメドルア B₁ (839) + TX、ト
 リメドルア B₂ (839) + TX、トリメドルア C (839) およびトランク - コール (
 trunc - call) [CCN] + TX からなる物質の群から選択される昆虫フェロモ
 ン、

2 - (オクチルチオ) エタノール (IUPAC 名) (591) + TX、ブトピロノキシ
 ル (933) + TX、ブトキシ (ポリプロピレングリコール) (936) + TX、アジピ
 ン酸ジブチル (IUPAC 名) (1046) + TX、フタル酸ジブチル (1047) + TX
 、コハク酸ジブチル (IUPAC 名) (1048) + TX、ジエチルトルアミド [CC
 N] + TX、ジメチルカルベート [CCN] + TX、フタル酸ジメチル [CCN] + TX
 、エチルヘキサンジオール (1137) + TX、ヘキサアミド [CCN] + TX、メトキ
 ン - ブチル (1276) + TX、メチルネオデカンアミド [CCN] + TX、オキサメー
 ト [CCN] およびピカリジン [CCN] + TX からなる物質の群から選択される昆虫忌
 避剤、

1 - ジクロロ - 1 - ニトロエタン (IUPAC / ケミカルアブストラクツ名) (105
 8) + TX、1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ビス (4 - エチルフェニル) エタン (IUPA
 C 名) (1056) + TX、1, 2 - ジクロロプロパン (IUPAC / ケミカルアブス
 トラクツ名) (1062) + TX、1, 2 - ジクロロプロパンおよび 1, 3 - ジクロロプ
 ロペン (IUPAC 名) (1063) + TX、1 - プロモ - 2 - クロロエタン (IUPA
 C / ケミカルアブストラクツ名) (916) + TX、2, 2, 2 - トリクロロ - 1 - (3
 , 4 - ジクロロフェニル) エチルアセテート (IUPAC 名) (1451) + TX、2,
 2 - ジクロロビニル 2 - エチルスルフィニルエチルメチルルホスフェート (IUPAC 名)
 (1066) + TX、2 - (1, 3 - ジチオラン - 2 - イル) フェニルジメチルカルバ
 メート (IUPAC / ケミカルアブストラクツ名) (1109) + TX、2 - (2 - ブト
 キシエトキシ) エチルチオシアネート (IUPAC / ケミカルアブストラクツ名) (93
 5) + TX、2 - (4, 5 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - イル) フェニルメチ
 ルカルバメート (IUPAC / ケミカルアブストラクツ名) (1084) + TX、2 - (4
 - クロロ - 3, 5 - キシリルオキシ) エタノール (IUPAC 名) (986) + TX、
 2 - クロロビニルジエチルホスフェート (IUPAC 名) (984) + TX、2 - イミダ
 ゴリドン (IUPAC 名) (1225) + TX、2 - イソバレリルインダン - 1, 3 - ジ
 オン (IUPAC 名) (1246) + TX、2 - メチル (プロパ - 2 - イニル) アミノフ
 ェニルメチルカルバメート (IUPAC 名) (1284) + TX、2 - チオシアナトエチ
 ルラウレート (IUPAC 名) (1433) + TX、3 - プロモ - 1 - クロロプロパ - 1
 - エン (IUPAC 名) (917) + TX、3 - メチル - 1 - フェニルピラゾール - 5 -
 イルジメチルカルバメート (IUPAC 名) (1283) + TX、4 - メチル (プロパ -
 2 - イニル) アミノ - 3, 5 - キシリルメチルカルバメート (IUPAC 名) (1285)
 + TX、5, 5 - ジメチル - 3 - オキソシクロヘキサ - 1 - エニルジメチルカルバメ
 ート (IUPAC 名) (1085) + TX、アバメクチン (1) + TX、アセフェート (2)
 + TX、アセタミプリド (4) + TX、アセチオン [CCN] + TX、アセトプロール
 [CCN] + TX、アクリナトリン (9) + TX、アクリロニトリル (IUPAC 名) (8
 61) + TX、アラニカルブ (15) + TX、アルジカルブ (16) + TX、アルドキ

10

20

30

40

50

シカルブ(863) + TX、アルドリン(864) + TX、アレスリン(17) + TX、アロサミジン[CCN] + TX、アリキシカルブ(866) + TX、 - シペルメトリン(202) + TX、 - エクジソン[CCN] + TX、リン化アルミニウム(640) + TX、アミジチオン(870) + TX、アミドチオエート(872) + TX、アミノカルブ(873) + TX、アミトン(875) + TX、アミトンシュウ酸水素塩(875) + TX、アミトラズ(24) + TX、アナバシン(877) + TX、アチダチオン(883) + TX、AVI 382(化合物コード) + TX、AZ 60541(化合物コード) + TX、アザジラクチン(41) + TX、アザメチホス(42) + TX、アジンホス - エチル(44) + TX、アジンホス - メチル(45) + TX、アゾトエート(889) + TX、パチルス・チューリゲンシス(*Bacillus thuringiensis*) デルタエンドトキシン(52) + TX、ヘキサフルオロケイ酸バリウム[CCN] + TX、多硫化バリウム(IUPAC/ケミカルアブストラクツ名)(892) + TX、バルトリン[CCN] + TX、Bayer 22/190(開発コード)(893) + TX、Bayer 22408(開発コード)(894) + TX、ベンジオカルブ(58) + TX、ベンフラカルブ(60) + TX、ベンスルタップ(66) + TX、 - シフルトリン(194) + TX、 - シペルメトリン(203) + TX、ピフェントリン(76) + TX、ピオアレトリン(78) + TX、ピオアレトリンS - シクロペンテニル異性体(79) + TX、ピオエタノメトリン[CCN] + TX、ピオペルメトリン(908) + TX、ピオレスメトリン(80) + TX、ビス(2 - クロロエチル)エーテル(IUPAC名)(909) + TX、ビストリフルロン(83) + TX、ハウ砂(86) + TX、プロフェンバレレート + TX、プロムフェンビンホス(914) + TX、プロモシクレン(918) + TX、プロモ - DDT[CCN] + TX、プロモホス(920) + TX、プロモホス - エチル(921) + TX、プフェンカルブ(924) + TX、ププロフェジン(99) + TX、ブタカルブ(926) + TX、ブタチオホス(927) + TX、ブトカルボキシム(103) + TX、ブトネート(932) + TX、ブトキシカルボキシム(104) + TX、ブチルピリダベン + TX、カズサホス(109) + TX、ヒ酸カルシウム[CCN] + TX、シアン化カルシウム(444) + TX、多硫化カルシウム(IUPAC名)(111) + TX、カンフェクロル(941) + TX、カーバノレート(943) + TX、カルバリル(115) + TX、カルボフラン(118) + TX、二硫化炭素(IUPAC/ケミカルアブストラクツ名)(945) + TX、四塩化炭素(IUPAC名)(946) + TX、カルボフェノチオン(947) + TX、カルボスルファン(119) + TX、カルタップ(123) + TX、カルタップ塩酸塩(123) + TX、セバジン(725) + TX、クロルビシクレン(960) + TX、クロルダン(128) + TX、クロルデコン(963) + TX、クロルジメホルム(964) + TX、クロルジメホルム塩酸塩(964) + TX、クロルエトキシホス(129) + TX、クロルフェナビル(130) + TX、クロルフェンビンホス(131) + TX、クロルフルアズロン(132) + TX、クロルメホス(136) + TX、クロロホルム[CCN] + TX、クロロピクリン(141) + TX、クロルホキシム(989) + TX、クロルブラゾホス(990) + TX、クロルピリホス(145) + TX、クロルピリホス - メチル(146) + TX、クロルチオホス(994) + TX、クロマフェノジド(150) + TX、シネリンI(696) + TX、シネリンII(696) + TX、シネリン(696) + TX、シス - レスメトリン + TX、シスメトリン(80) + TX、クロシトリン + TX、クロエトカルブ(999) + TX、クロサンテル[CCN] + TX、クロチアニジン(165) + TX、アセト亜ヒ酸銅[CCN] + TX、ヒ酸銅[CCN] + TX、オレイン酸銅[CCN] + TX、クマホス(174) + TX、クミトエート(1006) + TX、クロタミトン[CCN] + TX、クロトキシホス(1010) + TX、クルホマー(1011) + TX、氷晶石(177) + TX、CS 708(開発コード)(1012) + TX、シアノフェンホス(1019) + TX、シアノホス(184) + TX、シアントエート(1020) + TX、シクレトリン[CCN] + TX、シクロプロトリン(188) + TX、シフルトリン(193) + TX、シハロトリン(196) + TX、シペルメトリン(201) + TX、シフェノトリン

(206) + TX、シロマジン(209) + TX、サイチオアート[CCN] + TX、d-リモネン[CCN] + TX、d-テトラメトリン(788) + TX、DAEP(1031) + TX、ダゾメット(216) + TX、DDT(219) + TX、デカルボフラン(1034) + TX、デルタメトリン(223) + TX、デメフィオン(1037) + TX、デメフィオン-O(1037) + TX、デメフィオン-S(1037) + TX、デメトン(1038) + TX、デメトン-メチル(224) + TX、デメトン-O(1038) + TX、デメトン-O-メチル(224) + TX、デメトン-S(1038) + TX、デメトン-S-メチル(224) + TX、デメトン-S-メチルスルホン(1039) + TX、ジアフェンチウロン(226) + TX、ジアリホス(1042) + TX、ジアミダホス(1044) + TX、ジアジノン(227) + TX、ジカブトン(1050) + TX、ジクロフェンチオン(1051) + TX、ジクロルボス(236) + TX、ジクリホス + TX、ジクレシル[CCN] + TX、ジクロトホス(243) + TX、ジシクラニル(244) + TX、ジエルドリン(1070) + TX、ジエチル5-メチルピラゾール-3-イルホスフェート(IUPAC名)(1076) + TX、ジフルベンズロン(250) + TX、ジロール[CCN] + TX、ジメフルトリン[CCN] + TX、ジメホックス(1081) + TX、ジメタン(1085) + TX、ジメトエート(262) + TX、ジメトリン(1083) + TX、ジメチルピンホス(265) + TX、ジメチラン(1086) + TX、ジネクス(1089) + TX、ジネクス-ジクレキシ(1089) + TX、ジノプロブ(1093) + TX、ジノサム(1094) + TX、ジノセブ(1095) + TX、ジノテフラン(271) + TX、ジオフェノラン(1099) + TX、ジオキサベンゾホス(1100) + TX、ジオキサカルブ(1101) + TX、ジオキサチオン(1102) + TX、ジスルホトン(278) + TX、ジチクロホス(1108) + TX、DNOC(282) + TX、ドラメクチン[CCN] + TX、DSP(1115) + TX、エクジステロン[CCN] + TX、EI 1642(開発コード)(1118) + TX、エマメクチン(291) + TX、エマメクチン安息香酸塩(291) + TX、EMPC(1120) + TX、エンベントリン(292) + TX、エンドスルファン(294) + TX、エンドチオン(1121) + TX、エンドリン(1122) + TX、EPBP(1123) + TX、EPN(297) + TX、エポフェノナン(1124) + TX、エプリノメクチン[CCN] + TX、エスフェンバレート(302) + TX、エタホス[CCN] + TX、エチオフエンカルブ(308) + TX、エチオン(309) + TX、エチプロール(310) + TX、エトエート-メチル(1134) + TX、エトプロホス(312) + TX、ギ酸エチル(IUPAC名)[CCN] + TX、エチル-DDD(1056) + TX、二臭化エチレン(316) + TX、二塩化エチレン(化学名)(1136) + TX、エチレンオキシド[CCN] + TX、エトフェンブロックス(319) + TX、エトリムホス(1142) + TX、EXD(1143) + TX、ファンファー(323) + TX、フェナミホス(326) + TX、フェナザフロル(1147) + TX、フェンクロルホス(1148) + TX、フェネタカルブ(1149) + TX、フェンフルトリン(1150) + TX、フェニトロチオン(335) + TX、フェノブカルブ(336) + TX、フェノキサクリム(1153) + TX、フェノキシカルブ(340) + TX、フェンピリトリン(1155) + TX、フェンプロパトリン(342) + TX、フェンピラド + TX、フェンスルホチオン(1158) + TX、フェンチオン(346) + TX、フェンチオン-エチル[CCN] + TX、フェンバレート(349) + TX、フィプロニル(354) + TX、フロニカミド(358) + TX、フルベンジアミド(CAS.登録番号:272451-65-7) + TX、フルコフロ(1168) + TX、フルシクロクスロン(366) + TX、フルシトリネート(367) + TX、フルエネチル(1169) + TX、フルフェネリム[CCN] + TX、フルフェノクスロン(370) + TX、フルフェンブロックス(1171) + TX、フルメトリン(372) + TX、フルバリネート(1184) + TX、FMC 1137(開発コード)(1185) + TX、ホノホス(1191) + TX、ホルメタネート(405) + TX、塩酸ホルメタネート(405) + TX、ホルモチオン(1192) + TX、ホルムバラネート(1193) + TX、ホスメチラン

10

20

30

40

50

(1 1 9 4) + T X、ホスピレート (1 1 9 5) + T X、ホスチアゼート (4 0 8) + T X、ホスチエタン (1 1 9 6) + T X、フラチオカルブ (4 1 2) + T X、フレトリン (1 2 0 0) + T X、 - シハロトリン (1 9 7) + T X、 - H C H (4 3 0) + T X、グアザチン (4 2 2) + T X、酢酸グアザチン (4 2 2) + T X、G Y - 8 1 (開発コード) (4 2 3) + T X、ハルフェンブロックス (4 2 4) + T X、ハロフェノジド (4 2 5) + T X、H C H (4 3 0) + T X、H E O D (1 0 7 0) + T X、ヘブタクロル (1 2 1 1) + T X、ヘプテノホス (4 3 2) + T X、ヘテロホス [C C N] + T X、ヘキサフルムロン (4 3 9) + T X、H H D N (8 6 4) + T X、ヒドラメチルノン (4 4 3) + T X、シアン化水素 (4 4 4) + T X、ハイドロブレン (4 4 5) + T X、ヒキンカルブ (1 2 2 3) + T X、イミダクロブリド (4 5 8) + T X、イミプロトリン (4 6 0) + T X、インドキサカルブ (4 6 5) + T X、ヨードメタン (I U P A C 名) (5 4 2) + T X、I P S P (1 2 2 9) + T X、イサゾホス (1 2 3 1) + T X、イソベンザン (1 2 3 2) + T X、イソカルボホス (4 7 3) + T X、イソドリン (1 2 3 5) + T X、イソフェンホス (1 2 3 6) + T X、イソラン (1 2 3 7) + T X、イソプロカルブ (4 7 2) + T X、イソプロピル O - (メトキシアミノチオホスホリル) サリチレート (I U P A C 名) (4 7 3) + T X、イソプロチオラン (4 7 4) + T X、イソチオエート (1 2 4 4) + T X、イソキサチオン (4 8 0) + T X、イベルメクチン [C C N] + T X、ジャスモリン I (6 9 6) + T X、ジャスモリン I I (6 9 6) + T X、ヨードフェンホス (1 2 4 8) + T X、幼若ホルモン I [C C N] + T X、幼若ホルモン I I [C C N] + T X、幼若ホルモン I I I [C C N] + T X、ケレバン (1 2 4 9) + T X、キノブレン (4 8 4) + T X、 - シハロトリン (1 9 8) + T X、ヒ酸鉛 [C C N] + T X、レピメクチン (C C N) + T X、レプトホス (1 2 5 0) + T X、リンダン (4 3 0) + T X、リリムホス (1 2 5 1) + T X、ルフエヌロン (4 9 0) + T X、リチダチオン (1 2 5 3) + T X、m - クメニルメチルカルバメート (I U P A C 名) (1 0 1 4) + T X、リン化マグネシウム (I U P A C 名) (6 4 0) + T X、マラチオン (4 9 2) + T X、マロノベン (1 2 5 4) + T X、マジドックス (1 2 5 5) + T X、メカルバム (5 0 2) + T X、メカルフォン (1 2 5 8) + T X、メナゾン (1 2 6 0) + T X、メホスホラン (1 2 6 1) + T X、塩化第一水銀 (5 1 3) + T X、メスルフエンホス (1 2 6 3) + T X、メタフルミゾン (C C N) + T X、メタム (5 1 9) + T X、メタム - カリウム (5 1 9) + T X、メタム - ナトリウム (5 1 9) + T X、メタクリホス (1 2 6 6) + T X、メタミドホス (5 2 7) + T X、フッ化メタンスルホニル (I U P A C / ケミカルアブストラクツ名) (1 2 6 8) + T X、メチダチオン (5 2 9) + T X、メチオカルブ (5 3 0) + T X、メトクロトホス (1 2 7 3) + T X、メトミル (5 3 1) + T X、メトブレン (5 3 2) + T X、メトキン - ブチル (1 2 7 6) + T X、メトトリン (5 3 3) + T X、メトキシクロル (5 3 4) + T X、メトキシフェノジド (5 3 5) + T X、臭化メチル (5 3 7) + T X、メチルイソチオシアネート (5 4 3) + T X、メチルクロロホルム [C C N] + T X、塩化メチレン [C C N] + T X、メトフルトリン [C C N] + T X、メトルカルブ (5 5 0) + T X、メトキサジアゾン (1 2 8 8) + T X、メビンホス (5 5 6) + T X、メキサカルベート (1 2 9 0) + T X、ミルベメクチン (5 5 7) + T X、ミルベマイシンオキシム [C C N] + T X、ミバホックス (1 2 9 3) + T X、ミレックス (1 2 9 4) + T X、モノクロトホス (5 6 1) + T X、モルホチオン (1 3 0 0) + T X、モキシデクチン [C C N] + T X、ナフタロホス [C C N] + T X、ナレド (5 6 7) + T X、ナフタレン (I U P A C / ケミカルアブストラクツ名) (1 3 0 3) + T X、N C - 1 7 0 (開発コード) (1 3 0 6) + T X、N C - 1 8 4 (化合物コード) + T X、ニコチン (5 7 8) + T X、硫酸ニコチン (5 7 8) + T X、ニフルリジド (1 3 0 9) + T X、ニテンピラム (5 7 9) + T X、ニチアジン (1 3 1 1) + T X、ニトリラカルブ (1 3 1 3) + T X、ニトリラカルブ 1 : 1 塩化亜鉛錯体 (1 3 1 3) + T X、N N I - 0 1 0 1 (化合物コード) + T X、N N I - 0 2 5 0 (化合物コード) + T X、ノルニコチン (慣用名) (1 3 1 9) + T X、ノバルロン (5 8 5) + T X、ノビフルムロン (5 8 6) + T X、O - 5 - ジクロロ - 4 - ヨードフェニル O - エチルエチ

10

20

30

40

50

ルホスホノチオエート (IUPAC 名) (1057) + TX、O, O - ジエチル O - 4 -
 メチル - 2 - オキソ - 2 H - クロメン - 7 - イルホスホロチオエート (IUPAC 名) (1074) + TX、O, O - ジエチル O - 6 - メチル - 2 - プロビルピリミジン - 4 - イ
 ルホスホロチオエート (IUPAC 名) (1075) + TX、O, O, O', O' - テト
 ラプロビルジチオピロホスフェート (IUPAC 名) (1424) + TX、オレイン酸 (IUPAC 名) (593) + TX、オメトエート (594) + TX、オキサミル (602)
 + TX、オキシデメトン - メチル (609) + TX、オキシデプロホス (1324) +
 TX、オキシジスルホトン (1325) + TX、pp' - DDT (219) + TX、パラ
 - ジクロロベンゼン [CCN] + TX、パラチオン (615) + TX、パラチオン - メチ
 ル (616) + TX、ペンフルロン [CCN] + TX、ペンタクロロフェノール (623) 10
 + TX、ラウリン酸ペンタクロロフェニル (IUPAC 名) (623) + TX、ペルメ
 トリン (626) + TX、石油 (628) + TX、PH 60 - 38 (開発コード) (1
 328) + TX、フェンカプトン (1330) + TX、フェノトリン (630) + TX、
 フェントエート (631) + TX、ホレート (636) + TX、ホサロン (637) + T
 X、ホスホラン (1338) + TX、ホスメット (638) + TX、ホスニクロール (1
 339) + TX、ホスファミドン (639) + TX、ホスフィン (IUPAC 名) (64
 0) + TX、ホキシム (642) + TX、ホキシム - メチル (1340) + TX、ピリメ
 タホス (1344) + TX、ピリミカルブ (651) + TX、ピリミホス - エチル (13
 45) + TX、ピリミホス - メチル (652) + TX、ポリクロロジシクロペンタジエン
 異性体 (IUPAC 名) (1346) + TX、ポリクロロテルペン (慣用名) (1347) 20
 + TX、亜ヒ酸カリウム [CCN] + TX、カリウムチオシアネート [CCN] + TX
 、ブラレトリン (655) + TX、プレコセン I [CCN] + TX、プレコセン II [C
 CN] + TX、プレコセン III [CCN] + TX、プリミドホス (1349) + TX、
 プロフェノホス (662) + TX、プロフルトリン [CCN] + TX、プロマシル (13
 54) + TX、プロメカルブ (1355) + TX、プロバホス (1356) + TX、プロ
 ベタンホス (673) + TX、プロボクサー (678) + TX、プロチダチオン (136
 0) + TX、プロチオホス (686) + TX、プロトエート (1362) + TX、プロト
 リフェンピュート [CCN] + TX、ピメトロジン (688) + TX、ピラクロホス (6
 89) + TX、ピラゾホス (693) + TX、ピレスメトリン (1367) + TX、ピレ
 トリン I (696) + TX、ピレトリン II (696) + TX、ピレトリン (696) + 30
 TX、ピリダベン (699) + TX、ピリダリル (700) + TX、ピリダフェンチオン
 (701) + TX、ピリミジフェン (706) + TX、ピリミテート (1370) + TX
 、ピリプロキシフェン (708) + TX、クアッシア [CCN] + TX、キナルホス (7
 11) + TX、キナルホス - メチル (1376) + TX、キノチオン (1380) + TX
 、キンチオホス (1381) + TX、R - 1492 (開発コード) (1382) + TX、
 ラフォキサニド [CCN] + TX、レスメトリン (719) + TX、ロテノン (722)
 + TX、RU 15525 (開発コード) (723) + TX、RU 25475 (開発コ
 ード) (1386) + TX、リアニア (1387) + TX、リアノジン (慣用名) (13
 87) + TX、サバジラ (725) + TX、シュラーダン (1389) + TX、セブホス
 + TX、セラメクチン [CCN] + TX、SI - 0009 (化合物コード) + TX、SI 40
 - 0205 (化合物コード) + TX、SI - 0404 (化合物コード) + TX、SI - 0
 405 (化合物コード) + TX、シラフルオフエン (728) + TX、SN 72129
 (開発コード) (1397) + TX、亜ヒ酸ナトリウム [CCN] + TX、シアン化ナト
 リウム (444) + TX、フッ化ナトリウム (IUPAC / ケミカルアブストラクツ名)
 (1399) + TX、ヘキサフルオロケイ酸ナトリウム (1400) + TX、ナトリウム
 ペンタクロロフェノキシド (623) + TX、セレン酸ナトリウム (IUPAC 名) (1
 401) + TX、ナトリウムチオシアネート [CCN] + TX、ソファミド (1402)
 + TX、スピノサド (737) + TX、スピロメシフェン (739) + TX、スピロテト
 ラマト (CCN) + TX、スルコフロソ (746) + TX、スルコフロソ - ナトリウム (746)
 + TX、スルフルアミド (750) + TX、スルホテップ (753) + TX、フ 50

ッ化スルフリル (7 5 6) + T X、スルプロオス (1 4 0 8) + T X、タール油 (7 5 8) + T X、
 - フルバリネート (3 9 8) + T X、タジムカルブ (1 4 1 2) + T X、T
 D E (1 4 1 4) + T X、テブフェノジド (7 6 2) + T X、テブフェンピラド (7 6 3)
 + T X、テブピリムホス (7 6 4) + T X、テフルベンズロン (7 6 8) + T X、テフ
 ルトリン (7 6 9) + T X、テメホス (7 7 0) + T X、T E P P (1 4 1 7) + T X、
 テラレトリン (1 4 1 8) + T X、テルバム + T X、テルブホス (7 7 3) + T X、テト
 ラクロロエタン [C C N] + T X、テトラクロルピンホス (7 7 7) + T X、テトラメト
 リン (7 8 7) + T X、
 - シペルメトリン (2 0 4) + T X、チアクロブリド (7 9 1)
 + T X、チアフエノックス + T X、チアメトキサム (7 9 2) + T X、チクロホス (1
 4 2 8) + T X、チオカルボキシム (1 4 3 1) + T X、チオシクラム (7 9 8) + T X
 10
 、チオシクラムシュウ酸水素塩 (7 9 8) + T X、チオジカルブ (7 9 9) + T X、チオ
 ファノックス (8 0 0) + T X、チオメトン (8 0 1) + T X、チオナジン (1 4 3 4)
 + T X、チオスルタップ (8 0 3) + T X、チオスルタップ - ナトリウム (8 0 3) + T
 X、ツリンギエンシン [C C N] + T X、トルフェンピラド (8 0 9) + T X、トラロメ
 トリン (8 1 2) + T X、トランスフルトリン (8 1 3) + T X、トランスペルメトリン
 (1 4 4 0) + T X、トリアミホス (1 4 4 1) + T X、トリアザメート (8 1 8) + T
 X、トリアゾホス (8 2 0) + T X、トリアズロン + T X、トリクロルホン (8 2 4) +
 T X、トリクロルメタホス - 3 [C C N] + T X、トリクロロナート (1 4 5 2) + T X
 、トリフェノホス (1 4 5 5) + T X、トリフルムロン (8 3 5) + T X、トリメタカル
 ブ (8 4 0) + T X、トリプレン (1 4 5 9) + T X、バミドチオン (8 4 7) + T X、
 20
 バニリプロール [C C N] + T X、ベラトリジン (7 2 5) + T X、ベラトリン (7 2 5)
 + T X、X M C (8 5 3) + T X、キシリルカルブ (8 5 4) + T X、Y I - 5 3 0 2
 (化合物コード) + T X、
 - シペルメトリン (2 0 5) + T X、ゼタメトリン (z e t
 a m e t h r i n) + T X、リン化亜鉛 (6 4 0) + T X、ゾラプロホス (1 4 6 9) お
 よび Z X I 8 9 0 1 (開発コード) (8 5 8) + T X、シアントラニリプロール [7 3
 6 9 9 4 - 6 3 - 1 9] + T X、クロラントラニリプロール [5 0 0 0 0 8 - 4 5 - 7]
 + T X、シエノピラフェン [5 6 0 1 2 1 - 5 2 - 0] + T X、シフルメトフェン [4 0
 0 8 8 2 - 0 7 - 7] + T X、ピリフルキナゾン [3 3 7 4 5 8 - 2 7 - 2] + T X、ス
 ピネトラム [1 8 7 1 6 6 - 4 0 - 1 + 1 8 7 1 6 6 - 1 5 - 0] + T X、スピロテトラ
 マト [2 0 3 3 1 3 - 2 5 - 1] + T X、スルホキサフロール [9 4 6 5 7 8 - 0 0 - 3
 30
] + T X、フルフィプロール [7 0 4 8 8 6 - 1 8 - 0] + T X、メベルフルトリン [9
 1 5 2 8 8 - 1 3 - 0] + T X、テトラメチルフルトリン [8 4 9 3 7 - 8 8 - 2] + T
 X、トリフルメゾピリム (国際公開第 2 0 1 2 / 0 9 2 1 1 5 号に開示される) + T X、
 フルクサメタミド (国際公開第 2 0 0 7 / 0 2 6 9 6 5 号) + T X、
 - メトフルトリン
 [2 4 0 4 9 4 - 7 1 - 7] + T X、
 - モンフルオロトリン [1 0 6 5 1 2 4 - 6 5 -
 3] + T X、フルアザインドリジン [1 2 5 4 3 0 4 - 2 2 - 7] + T X、クロロブラレ
 トリン [3 9 9 5 7 2 - 8 7 - 3] + T X、フルキサメタミド [9 2 8 7 8 3 - 2 9 - 3
] + T X、シハロジアミド (c y h a l o d i a m i d e) [1 2 6 2 6 0 5 - 5 3 - 7
] + T X、チオキサザフェン [3 3 0 4 5 9 - 3 1 - 9] + T X、プロフラニリド [1 2
 0 7 7 2 7 - 0 4 - 5] + T X、フルフィプロール [7 0 4 8 8 6 - 1 8 - 0] + T X、
 40
 シクラニリプロール [1 0 3 1 7 5 6 - 9 8 - 5] + T X、テトラニリプロール [1 2 2
 9 6 5 4 - 6 6 - 3] + T X、グアジピル (g u a d i p y r) (国際公開第 2 0 1 0 /
 0 6 0 2 3 1 号に記載される) + T X、シクロキサブリド (国際公開第 2 0 0 5 / 0 7 7
 9 3 4 号に記載される) + T X からなる物質の群から選択される殺虫剤、
 ビス (トリブチルスズ) オキシド (I U P A C 名) (9 1 3) + T X、プロモアセトア
 ミド [C C N] + T X、ヒ酸カルシウム [C C N] + T X、クロエトカルブ (9 9 9) +
 T X、アセト亜ヒ酸銅 [C C N] + T X、硫酸銅 (1 7 2) + T X、フェンチン (3 4 7)
 + T X、リン酸第二鉄 (I U P A C 名) (3 5 2) + T X、メタルデヒド (5 1 8)
 + T X、メチオカルブ (5 3 0) + T X、ニクロサミド (5 7 6) + T X、ニクロサミド
 - オールアミン (5 7 6) + T X、ペンタクロロフェノール (6 2 3) + T X、ナトリウ
 50

ムペンタクロロフェノキシド (6 2 3) + T X、タジムカルブ (1 4 1 2) + T X、チオジカルブ (7 9 9) + T X、酸化トリブチルスズ (9 1 3) + T X、トリフェンモルフ (1 4 5 4) + T X、トリメタカルブ (8 4 0) + T X、酢酸トリフェニルスズ (I U P A C 名) (3 4 7) および水酸化トリフェニルスズ (I U P A C 名) (3 4 7) + T X、ピリプロール [3 9 4 7 3 0 - 7 1 - 3] + T X からなる物質の群から選択される殺軟体動物剤、

A K D - 3 0 8 8 (化合物コード) + T X、1, 2 - ジブロモ - 3 - クロロプロパン (I U P A C / ケミカルアブストラクツ名) (1 0 4 5) + T X、1, 2 - ジクロロプロパン (I U P A C / ケミカルアブストラクツ名) (1 0 6 2) + T X、1, 2 - ジクロロプロパンおよび 1, 3 - ジクロロプロパン (I U P A C 名) (1 0 6 3) + T X、1, 3 - ジクロロプロパン (2 3 3) + T X、3, 4 - ジクロロテトラヒドロチオフエン 1, 1 - ジオキシド (I U P A C / ケミカルアブストラクツ名) (1 0 6 5) + T X、3 - (4 - クロロフェニル) - 5 - メチルローダニン (I U P A C 名) (9 8 0) + T X、5 - メチル - 6 - チオキソ - 1, 3, 5 - チアジアジナン - 3 - イル酢酸 (I U P A C 名) (1 2 8 6) + T X、6 - イソペンテニルアミノプリン (2 1 0) + T X、アバメクチン (1) + T X、アセトプロール [C C N] + T X、アラニカルブ (1 5) + T X、アルジカルブ (1 6) + T X、アルドキシカルブ (8 6 3) + T X、A Z 6 0 5 4 1 (化合物コード) + T X、ベンクロチアズ [C C N] + T X、ベノミル (6 2) + T X、ブチルピリダベン + T X、カズサホス (1 0 9) + T X、カルボフラン (1 1 8) + T X、二硫化炭素 (9 4 5) + T X、カルボスルファン (1 1 9) + T X、クロロピクリン (1 4 1) + T X、クロルピリホス (1 4 5) + T X、クロエトカルブ (9 9 9) + T X、サイトカニン (2 1 0) + T X、ダゾメット (2 1 6) + T X、D B C P (1 0 4 5) + T X、D C I P (2 1 8) + T X、ジアミダホス (1 0 4 4) + T X、ジクロフェンチオン (1 0 5 1) + T X、ジクリホス + T X、ジメトエート (2 6 2) + T X、ドラメクチン [C C N] + T X、エマメクチン (2 9 1) + T X、エマメクチン安息香酸塩 (2 9 1) + T X、エプリノメクチン [C C N] + T X、エトプロホス (3 1 2) + T X、二臭化エチレン (3 1 6) + T X、フェナミホス (3 2 6) + T X、フェンピラド + T X、フェンスルホチオン (1 1 5 8) + T X、ホスチアゼート (4 0 8) + T X、ホスチエタン (1 1 9 6) + T X、フルフラール [C C N] + T X、G Y - 8 1 (開発コード) (4 2 3) + T X、ヘテロホス [C C N] + T X、ヨードメタン (I U P A C 名) (5 4 2) + T X、イサミドホス (1 2 3 0) + T X、イサゾホス (1 2 3 1) + T X、イベルメクチン [C C N] + T X、キネチン (2 1 0) + T X、メカルフォン (1 2 5 8) + T X、メタム (5 1 9) + T X、メタム - カリウム (5 1 9) + T X、メタム - ナトリウム (5 1 9) + T X、臭化メチル (5 3 7) + T X、メチルイソチオシアネート (5 4 3) + T X、ミルベマイシンオキシム [C C N] + T X、モキシデクチン [C C N] + T X、クワ暗斑病菌 (*Myrothecium verrucaria*) 組成物 (5 6 5) + T X、N C - 1 8 4 (化合物コード) + T X、オキサミル (6 0 2) + T X、ホレート (6 3 6) + T X、ホスファミドン (6 3 9) + T X、ホスホカルブ [C C N] + T X、セブホス + T X、セラメクチン [C C N] + T X、スピノサド (7 3 7) + T X、テルバム + T X、テルブホス (7 7 3) + T X、テトラクロロチオフエン (I U P A C / ケミカルアブストラクツ名) (1 4 2 2) + T X、チアフエノックス + T X、チオナジン (1 4 3 4) + T X、トリアゾホス (8 2 0) + T X、トリアズロン + T X、キシレノール [C C N] + T X、Y I - 5 3 0 2 (化合物コード) およびゼアチン (2 1 0) + T X、フルエンシルホン [3 1 8 2 9 0 - 9 8 - 1] + T X からなる物質の群から選択される殺線虫剤、

エチルキサントゲン酸カリウム [C C N] およびニトラピリン (5 8 0) + T X からなる物質の群から選択される硝化阻害剤、

アシベンゾラル (6) + T X、アシベンゾラル - S - メチル (6) + T X、プロベナゾール (6 5 8) およびオオイタドリ (*Reynoutria sachalinensis*) 抽出物 (7 2 0) + T X からなる物質の群から選択される植物活性化剤、

2 - イソバレリルインダン - 1, 3 - ジオン (I U P A C 名) (1 2 4 6) + T X、4

10

20

30

40

50

- (キノキサリン - 2 - イルアミノ) ベンゼンスルホンアミド (IUPAC 名) (748) + TX、
 - クロロヒドリン [CCN] + TX、リン化アルミニウム (640) + TX、
 アンチュ (ant u) (880) + TX、三酸化ニヒ素 (882) + TX、炭酸バリウム (891) + TX、
 ビスチオセミ (912) + TX、プロディファコウム (89) + TX、プロマジオロン (91) + TX、
 プロメタリン (92) + TX、シアン化カルシウム (444) + TX、クロラロース (127) + TX、
 クロロファシノン (140) + TX、コレカルシフェロール (850) + TX、クマクロール (1004) + TX、
 クマフリル (1005) + TX、クマテトラリル (175) + TX、クリミジン (1009) + TX、
 ジフェナコウム (246) + TX、ジフェチアロン (249) + TX、ジファシノン (273) + TX、
 エルゴカルシフェロール (301) + TX、フロクマフェン (357) + TX、フルオロアセトアミド (379) + TX、
 フルプロバダイン (1183) + TX、フルプロバダイン塩酸塩 (1183) + TX、
 - HCH (430) + TX、HCH (430) + TX、シアン化水素 (444) + TX、ヨードメタン (IUPAC 名) (542) + TX、
 リンダン (430) + TX、リン化マグネシウム (IUPAC 名) (640) + TX、臭化メチル (537) + TX、
 ノルボルミド (1318) + TX、ホサセチム (1336) + TX、ホスフィン (IUPAC 名) (640) + TX、
 リン [CCN] + TX、ピンドン (1341) + TX、亜ヒ酸カリウム [CCN] + TX、
 ピリヌロン (1371) + TX、シリロシド (1390) + TX、亜ヒ酸ナトリウム [CCN] + TX、
 シアン化ナトリウム (444) + TX、フルオロ酢酸ナトリウム (735) + TX、ストリキニーネ (745) + TX、
 硫酸タリウム [CCN] + TX、ワルファリン (851) + TX、
 およびリン化亜鉛 (640) + TX からなる物質の群から選択される殺鼠剤、

10

20

2 - (2 - ブトキシエトキシ) エチルピペロニレート (IUPAC 名) (934) + TX、
 5 - (1, 3 - ベンゾジオキソール - 5 - イル) - 3 - ヘキシルシクロヘキサ - 2 - エノン (IUPAC 名) (903) + TX、
 ファルネソールおよびネロリドール (324) + TX、MB - 599 (開発コード) (498) + TX、MGK 264 (開発コード) (296) + TX、
 ピペロニルブトキシド (649) + TX、ピプロタル (1343) + TX、プロピル異性体 (1358) + TX、
 S421 (開発コード) (724) + TX、セサメクス (1393) + TX、セサモリン (1394) およびスルホキシド (1406) + TX
 からなる物質の群から選択される共力剤、

アントラキノ (32) + TX、クロラロース (127) + TX、ナフテン酸銅 [CCN] + TX、
 オキシ塩化銅 (171) + TX、ジアジノン (227) + TX、ジシクロペンタジエン (化学名) (1069) + TX、
 グアザチン (422) + TX、酢酸グアザチン (422) + TX、メチオカルブ (530) + TX、
 ピリジン - 4 - アミン (IUPAC 名) (23) + TX、チラム (804) + TX、トリメタカルブ (840) + TX、
 ナフテン酸亜鉛 [CCN] およびジラム (856) + TX からなる物質の群から選択される動物忌避剤、

30

イマニン [CCN] およびリバピリン [CCN] + TX からなる物質の群から選択される殺ウイルス剤、

酸化第二水銀 (512) + TX、オクチリノン (590) およびチオファネート - メチル (802) + TX
 からなる物質の群から選択される傷保護剤、

40

ならびにアザコナゾール (60207 - 31 - 0) + TX、ビテルタノール [70585 - 36 - 3] + TX、
 プロムコナゾール [116255 - 48 - 2] + TX、シプロコナゾール [94361 - 06 - 5] + TX、
 ジフェノコナゾール [119446 - 68 - 3] + TX、ジニコナゾール [83657 - 24 - 3] + TX、
 エポキシコナゾール [106325 - 08 - 0] + TX、フェンブコナゾール [114369 - 43 - 6] + TX、
 フルキンコナゾール [136426 - 54 - 5] + TX、フルシラゾール [85509 - 19 - 9] + TX、
 フルトリアホール [76674 - 21 - 0] + TX、ヘキサコナゾール [79983 - 71 - 4] + TX、
 イマザリル [35554 - 44 - 0] + TX、イミベンコナゾール [86598 - 92 - 7] + TX、
 イブコナゾール [125225 - 28 - 7] + TX、メトコナゾール [125116 - 23 - 6] + TX、
 ミクロブタニル [

50

8 8 6 7 1 - 8 9 - 0] + T X、ペフラゾエート [1 0 1 9 0 3 - 3 0 - 4] + T X、ペ
 コンナゾール [6 6 2 4 6 - 8 8 - 6] + T X、プロチオコナゾール [1 7 8 9 2 8 - 7
 0 - 6] + T X、ピリフェノックス [8 8 2 8 3 - 4 1 - 4] + T X、プロクロラズ [6
 7 7 4 7 - 0 9 - 5] + T X、プロピコナゾール [6 0 2 0 7 - 9 0 - 1] + T X、シメ
 コナゾール [1 4 9 5 0 8 - 9 0 - 7] + T X、テブコナゾール [1 0 7 5 3 4 - 9 6 -
 3] + T X、テトラコナゾール [1 1 2 2 8 1 - 7 7 - 3] + T X、トリアジメホン [4
 3 1 2 1 - 4 3 - 3] + T X、トリアジメノール [5 5 2 1 9 - 6 5 - 3] + T X、トリ
 フルミゾール [9 9 3 8 7 - 8 9 - 0] + T X、トリチコナゾール [1 3 1 9 8 3 - 7 2
 - 7] + T X、アンシミドール [1 2 7 7 1 - 6 8 - 5] + T X、フェナリモル [6 0 1
 6 8 - 8 8 - 9] + T X、ヌアリモル [6 3 2 8 4 - 7 1 - 9] + T X、ブピリメート [10
 4 1 4 8 3 - 4 3 - 6] + T X、ジメチリモール [5 2 2 1 - 5 3 - 4] + T X、エチリ
 モル [2 3 9 4 7 - 6 0 - 6] + T X、ドデモルフ [1 5 9 3 - 7 7 - 7] + T X、フェ
 ンプロピジン [6 7 3 0 6 - 0 0 - 7] + T X、フェンプロピモルフ [6 7 5 6 4 - 9 1
 - 4] + T X、スピロキサミン [1 1 8 1 3 4 - 3 0 - 8] + T X、トリデモルフ [8 1
 4 1 2 - 4 3 - 3] + T X、シブロジニル [1 2 1 5 5 2 - 6 1 - 2] + T X、メパニビ
 リム [1 1 0 2 3 5 - 4 7 - 7] + T X、ピリメタニル [5 3 1 1 2 - 2 8 - 0] + T X
 、フェンピクロニル [7 4 7 3 8 - 1 7 - 3] + T X、フルジオキシソニル [1 3 1 3 4 1
 - 8 6 - 1] + T X、ベナラキシル [7 1 6 2 6 - 1 1 - 4] + T X、フララキシル [5
 7 6 4 6 - 3 0 - 7] + T X、メタラキシル [5 7 8 3 7 - 1 9 - 1] + T X、R - メタ
 ラキシル [7 0 6 3 0 - 1 7 - 0] + T X、オフレース [5 8 8 1 0 - 4 8 - 3] + T X 20
 、オキサジキシル [7 7 7 3 2 - 0 9 - 3] + T X、ベノミル [1 7 8 0 4 - 3 5 - 2]
 + T X、カルベンダジム [1 0 6 0 5 - 2 1 - 7] + T X、デバカルブ [6 2 7 3 2 - 9
 1 - 6] + T X、フベリダゾール [3 8 7 8 - 1 9 - 1] + T X、チアベンダゾール [1
 4 8 - 7 9 - 8] + T X、クロゾリネート [8 4 3 3 2 - 8 6 - 5] + T X、ジクロゾリ
 ン [2 4 2 0 1 - 5 8 - 9] + T X、イブロジオン [3 6 7 3 4 - 1 9 - 7] + T X、マ
 イクロゾリン [5 4 8 6 4 - 6 1 - 8] + T X、プロシミドン [3 2 8 0 9 - 1 6 - 8]
 + T X、ピンクロゾリン [5 0 4 7 1 - 4 4 - 8] + T X、ボスカリド [1 8 8 4 2 5 -
 8 5 - 6] + T X、カルボキシシン [5 2 3 4 - 6 8 - 4] + T X、フェンフラム [2 4 6
 9 1 - 8 0 - 3] + T X、フルトラニル [6 6 3 3 2 - 9 6 - 5] + T X、メプロニル [30
 5 5 8 1 4 - 4 1 - 0] + T X、オキシカルボキシシン [5 2 5 9 - 8 8 - 1] + T X、ペ
 ンチオピラド [1 8 3 6 7 5 - 8 2 - 3] + T X、チフルザミド [1 3 0 0 0 0 - 4 0 -
 7] + T X、グアザチン [1 0 8 1 7 3 - 9 0 - 6] + T X、ドジン [2 4 3 9 - 1 0 -
 3] [1 1 2 - 6 5 - 2] (遊離塩基) + T X、イミノクタジン [1 3 5 1 6 - 2 7 - 3
] + T X、アゾキシストロピン [1 3 1 8 6 0 - 3 3 - 8] + T X、ジモキシストロピン
 [1 4 9 9 6 1 - 5 2 - 4] + T X、エネステロブリン { P r o c . B C P C , I n t .
 C o n g r . , G l a s g o w , 2 0 0 3 , 1 , 9 3 } + T X、フルオキサストロピン [40
 3 6 1 3 7 7 - 2 9 - 9] + T X、クレソキシム - メチル [1 4 3 3 9 0 - 8 9 - 0] +
 T X、メトミノストロピン [1 3 3 4 0 8 - 5 0 - 1] + T X、トリフロキシストロピン
 [1 4 1 5 1 7 - 2 1 - 7] + T X、オリザストロピン [2 4 8 5 9 3 - 1 6 - 0] + T
 X、ピコキシストロピン [1 1 7 4 2 8 - 2 2 - 5] + T X、ピラクロストロピン [1 7
 5 0 1 3 - 1 8 - 0] + T X、フェルバム [1 4 4 8 4 - 6 4 - 1] + T X、マンコゼブ
 [8 0 1 8 - 0 1 - 7] + T X、マネブ [1 2 4 2 7 - 3 8 - 2] + T X、メチラム [9
 0 0 6 - 4 2 - 2] + T X、プロピネブ [1 2 0 7 1 - 8 3 - 9] + T X、チラム [1 3
 7 - 2 6 - 8] + T X、ジネブ [1 2 1 2 2 - 6 7 - 7] + T X、ジラム [1 3 7 - 3 0
 - 4] + T X、カプタホール [2 4 2 5 - 0 6 - 1] + T X、カプタン [1 3 3 - 0 6 -
 2] + T X、ジクロフルアニド [1 0 8 5 - 9 8 - 9] + T X、フルオロイミド [4 1 2
 0 5 - 2 1 - 4] + T X、ホルベット [1 3 3 - 0 7 - 3] + T X、トリルフルアニド [40
 7 3 1 - 2 7 - 1] + T X、ボルドー液 [8 0 1 1 - 6 3 - 0] + T X、水酸化銅 [2 0
 4 2 7 - 5 9 - 2] + T X、オキシ塩化銅 [1 3 3 2 - 4 0 - 7] + T X、硫酸銅 [7 7
 5 8 - 9 8 - 7] + T X、酸化銅 [1 3 1 7 - 3 9 - 1] + T X、マンコッパー (m a n 50

copper) [5 3 9 8 8 - 9 3 - 5] + T X、オキシ銅 [1 0 3 8 0 - 2 8 - 6] + T X、ジノカップ [1 3 1 - 7 2 - 6] + T X、ニトロタル - イソプロピル [1 0 5 5 2 - 7 4 - 6] + T X、エディフェンホス [1 7 1 0 9 - 4 9 - 8] + T X、イプロベンホス [2 6 0 8 7 - 4 7 - 8] + T X、イソプロチオラン [5 0 5 1 2 - 3 5 - 1] + T X、ホスジフェン [3 6 5 1 9 - 0 0 - 3] + T X、ピラゾホス [1 3 4 5 7 - 1 8 - 6] + T X、トルクロホス - メチル [5 7 0 1 8 - 0 4 - 9] + T X、アシベンゾラル - S - メチル [1 3 5 1 5 8 - 5 4 - 2] + T X、アニラジン [1 0 1 - 0 5 - 3] + T X、ベンチアバリカルブ [4 1 3 6 1 5 - 3 5 - 7] + T X、ブラストサイジン - S [2 0 7 9 - 0 0 - 7] + T X、キノメチオナト [2 4 3 9 - 0 1 - 2] + T X、クロロネブ [2 6 7 5 - 7 7 - 6] + T X、クロロタロニル [1 8 9 7 - 4 5 - 6] + T X、シフルフェナミド [1 8 0 4 0 9 - 6 0 - 3] + T X、シモキサニル [5 7 9 6 6 - 9 5 - 7] + T X、ジクロン [1 1 7 - 8 0 - 6] + T X、ジクロシメット [1 3 9 9 2 0 - 3 2 - 4] + T X、ジクロメジン [6 2 8 6 5 - 3 6 - 5] + T X、ジクロラン [9 9 - 3 0 - 9] + T X、ジエトフェンカルブ [8 7 1 3 0 - 2 0 - 9] + T X、ジメトモルフ [1 1 0 4 8 8 - 7 0 - 5] + T X、S Y P - L I 9 0 (フルモルフ) [2 1 1 8 6 7 - 4 7 - 9] + T X、ジチアノン [3 3 4 7 - 2 2 - 6] + T X、エタボキサム [1 6 2 6 5 0 - 7 7 - 3] + T X、エトリジアゾール [2 5 9 3 - 1 5 - 9] + T X、ファモキサドン [1 3 1 8 0 7 - 5 7 - 3] + T X、フェナミドン [1 6 1 3 2 6 - 3 4 - 7] + T X、フェノキサニル [1 1 5 8 5 2 - 4 8 - 7] + T X、フェンチン [6 6 8 - 3 4 - 8] + T X、フェリムゾン [8 9 2 6 9 - 6 4 - 7] + T X、フルアジナム [7 9 6 2 2 - 5 9 - 6] + T X、フルオピコリド [2 3 9 1 1 0 - 1 5 - 7] + T X、フルスルファミド [1 0 6 9 1 7 - 5 2 - 6] + T X、フェンヘキサミド [1 2 6 8 3 3 - 1 7 - 8] + T X、ホセチル - アルミニウム [3 9 1 4 8 - 2 4 - 8] + T X、ヒメキサゾール [1 0 0 0 4 - 4 4 - 1] + T X、イプロバリカルブ [1 4 0 9 2 3 - 1 7 - 7] + T X、I K F - 9 1 6 (シアゾファミド) [1 2 0 1 1 6 - 8 8 - 3] + T X、カスガマイシン [6 9 8 0 - 1 8 - 3] + T X、メタスルホカルブ [6 6 9 5 2 - 4 9 - 6] + T X、メトラフェノン [2 2 0 8 9 9 - 0 3 - 6] + T X、ペンシクロン [6 6 0 6 3 - 0 5 - 6] + T X、フタリド [2 7 3 5 5 - 2 2 - 2] + T X、ポリオキシシン [1 1 1 1 3 - 8 0 - 7] + T X、プロベナゾール [2 7 6 0 5 - 7 6 - 1] + T X、プロバモカルブ [2 5 6 0 6 - 4 1 - 1] + T X、プロキンアジド [1 8 9 2 7 8 - 1 2 - 4] + T X、ピロキロン [5 7 3 6 9 - 3 2 - 1] + T X、キノキシフェン [1 2 4 4 9 5 - 1 8 - 7] + T X、キントゼン [8 2 - 6 8 - 8] + T X、硫黄 [7 7 0 4 - 3 4 - 9] + T X、チアジニル [2 2 3 5 8 0 - 5 1 - 6] + T X、トリアゾキシド [7 2 4 5 9 - 5 8 - 6] + T X、トリシクラゾール [4 1 8 1 4 - 7 8 - 2] + T X、トリホリン [2 6 6 4 4 - 4 6 - 2] + T X、バリダマイシン [3 7 2 4 8 - 4 7 - 8] + T X、ゾキサミド (R H 7 2 8 1) [1 5 6 0 5 2 - 6 8 - 5] + T X、マンジプロバミド [3 7 4 7 2 6 - 6 2 - 2] + T X、イソピラザム [8 8 1 6 8 5 - 5 8 - 1] + T X、セダキサニル [8 7 4 9 6 7 - 6 7 - 6] + T X、3 - ジフルオロメチル - 1 - メチル - 1 H - ピラゾール - 4 - カルボン酸 (9 - ジクロロメチレン - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロ - 1 , 4 - メタノ - ナフタレン - 5 - イル) - アミド (国際公開第 2 0 0 7 / 0 4 8 5 5 6 号に開示される) + T X、3 - ジフルオロメチル - 1 - メチル - 1 H - ピラゾール - 4 - カルボン酸 (3 ' , 4 ' , 5 ' - トリフルオロ - ビフェニル - 2 - イル) - アミド (国際公開第 2 0 0 6 / 0 8 7 3 4 3 号に開示される) + T X、[(3 S , 4 R , 4 a R , 6 S , 6 a S , 1 2 R , 1 2 a S , 1 2 b S) - 3 - [(シクロプロピルカルボニル) オキシ] - 1 , 3 , 4 , 4 a , 5 , 6 , 6 a , 1 2 , 1 2 a , 1 2 b - デカヒドロ - 6 , 1 2 - ジヒドロキシ - 4 , 6 a , 1 2 b - トリメチル - 1 1 - オキソ - 9 - (3 - ピリジニル) - 2 H , 1 1 H ナフト [2 , 1 - b] ピラノ [3 , 4 - e] ピラン - 4 - イル] メチル - シクロプロパンカルボキシレート [9 1 5 9 7 2 - 1 7 - 7] + T X、および 1 , 3 , 5 - トリメチル - N - (2 - メチル - 1 - オキソプロピル) - N - [3 - (2 - メチルプロピル) - 4 - [2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - メトキシ - 1 - (トリフルオロメチル) エチル] フェニル] - 1 H - ピラゾ

10

20

30

40

50

ール - 4 - カルボキサミド [9 2 6 9 1 4 - 5 5 - 8] + T X からなる物質の群から選択される生物学的に活性な化合物、キノフメリン [8 6 1 6 4 7 - 8 4 - 9] + T X ; メフエントリフルコナゾール [1 4 1 7 7 8 2 - 0 3 - 6] + T X ; フルインダビル [1 3 8 3 8 0 9 - 8 7 - 7] + T X ; プロマジオロン [2 8 7 7 2 - 5 6 - 7] およびその異性体、特に 8 0 % の (1 R S , 3 S R) 異性体と 2 0 % の (1 R S , 3 S R) 異性体との混合物 + T X ; および

以下のものを含む微生物 (m i c r o b i a l s) : アシネトバクター・ルオフイイ (A c i n e t o b a c t e r l w o f f i i) + T X 、アクレモニウム・アルタナツム (A c r e m o n i u m a l t e r n a t u m) + T X + T X 、アクレモニウム・セファロスפורウム (A c r e m o n i u m c e p h a l o s p o r i u m) + T X + T X 10
、アクレモニウム・ディオスピリ (A c r e m o n i u m d i o s p y r i) + T X 、アクレモニウム・オブクラバツム (A c r e m o n i u m o b c l a v a t u m) + T X 、リンゴコカクモンハマキ顆粒病ウイルス (A d o x o p h y e s o r a n a g r a n u l o v i r u s) (A d o x G V) (C a p e x (登録商標)) + T X 、アグロバクテリウム・ラジオバクター (A g r o b a c t e r i u m r a d i o b a c t e r) 菌株 K 8 4 (G a l l t r o l - A (登録商標)) + T X 、アルテルナリア・アルテルナータ (A l t e r n a r i a a l t e r n a t e) + T X 、アルテルナリア・カシアエ (A l t e r n a r i a c a s s i a) + T X 、アルテルナリア・デストルエンズ (A l t e r n a r i a d e s t r u e n s) (S m o l d e r (登録商標)) + T X 、アンペロマイセス・キスカリス (A m p e l o m y c e s q u i s q u a l i s) (A Q 1 0 (登録商標)) + T X 、アスペルギルス・フラブス (A s p e r g i l l u s f l a v u s) A F 3 6 (A F 3 6 (登録商標)) + T X 、アスペルギルス・フラブス (A s p e r g i l l u s f l a v u s) N R R L 2 1 8 8 2 (A f l a g u a r d (登録商標)) + T X 、アスペルギルス属 (A s p e r g i l l u s s p p .) + T X 、アウレオバシジウム・プルランス (A u r e o b a s i d i u m p u l l u l a n s) + T X 、アゾスピリルム属 (A z o s p i r i l l u m) + T X 、(M i c r o A Z (登録商標)) + T X 、T A Z O B (登録商標)) + T X 、アゾトバクター属 (A z o t o b a c t e r) + T X 、アゾトバクター・クロオコッカム (A z o t o b a c t e r c h r o o c u c c u m) (A z o t o m e a l (登録商標)) + T X 、アゾトバクター (A z o t o b a c t e r) シスト (c y s t) (B i o n a t u r a l B l o o m i n g B l o s s o m s (登録商標)) + T X 、バチルス・アミロリケファシエンズ (B a c i l l u s a m y l o l i q u e f a c i e n s) + T X 、セレウス菌 (B a c i l l u s c e r e u s) + T X 、バチルス・キチノスポルス (B a c i l l u s c h i t i n o s p o r u s) 菌株 C M - 1 + T X 、バチルス・キチノスポルス (B a c i l l u s c h i t i n o s p o r u s) 菌株 A Q 7 4 6 + T X 、バチルス・リケニフォルミス (B a c i l l u s l i c h e n i f o r m i s) 菌株 H B - 2 (B i o s t a r t (商標)) R h i z o b o o s t (登録商標)) + T X 、バチルス・リケニフォルミス (B a c i l l u s l i c h e n i f o r m i s) 菌株 3 0 8 6 (E c o G u a r d (登録商標)) + T X 、G r e e n R e l e a f (登録商標)) + T X 、バチルス・サーキュランス (B a c i l l u s c i r c u l a n s) + T X 、バチルス・フィルムス (B a c i l l u s f i r m u s) (B i o S a f e (登録商標)) + T X 、B i o N e m - W P (登録商標) + T X 、V O T i V O (登録商標)) + T X 、バチルス・フィルムス (B a c i l l u s f i r m u s) 菌株 I - 1 5 8 2 + T X 、バチルス・マセランス (B a c i l l u s m a c e r a n s) + T X 、バチルス・マリスモルトウイ (B a c i l l u s m a r i s m o r t u i) + T X 、バチルス・メガテリウム (B a c i l l u s m e g a t e r i u m) + T X 、バチルス・ミコイデス (B a c i l l u s m y c o i d e s) 菌株 A Q 7 2 6 + T X 、バチルス・ポピリエ (B a c i l l u s p a p i l l a e) (M i l k y S p o r e P o w d e r (登録商標)) + T X 、バチルス・プミルス種 (B a c i l l u s p u m i l u s s p p .) + T X 、バチルス・プミルス (B a c i l l u s p u m i l u s) 菌株 G B 3 4 (Y i e l d S h i e l d (登録商標)) + 40
50

TX、バチルス・プミルス (*Bacillus pumilus*) 菌株AQ717+TX
 、バチルス・プミルス (*Bacillus pumilus*) 菌株QST 2808 (S
 onata (登録商標)+TX、Ballad Plus (登録商標))+TX、バチル
 ス・スフェリカス (*Bacillus spahericus*) (VectoLex (登
 録商標))+TX、バチルス属 (*Bacillus spp.*) +TX、バチルス属 (*B
 acillus spp.*) 菌株AQ175+TX、バチルス属 (*Bacillus s
 pp.*) 菌株AQ177+TX、バチルス属 (*Bacillus spp.*) 菌株AQ1
 78+TX、枯草菌 (*Bacillus subtilis*) 菌株QST 713 (CE
 ASE (登録商標)+TX、Serenade (登録商標)+TX、Rhapsody (10
 登録商標))+TX、枯草菌 (*Bacillus subtilis*) 菌株QST 71
 4 (JAZZ (登録商標))+TX、枯草菌 (*Bacillus subtilis*) 菌
 株AQ153+TX、枯草菌 (*Bacillus subtilis*) 菌株AQ743+
 TX、枯草菌 (*Bacillus subtilis*) 菌株QST3002+TX、枯草
 菌 (*Bacillus subtilis*) 菌株QST3004+TX、枯草菌変種アミ
 口リケファシエンス (*Bacillus subtilis* var. amyloliq
 uefaciens) 菌株FZB24 (Taegro (登録商標)+TX、Rhizop
 ro (登録商標))+TX、バチルス・チューリングゲンシス (*Bacillus thu
 ringiensis*) Cry 2Ae+TX、バチルス・チューリングゲンシス (*Bac
 illus thuringiensis*) Cry1Ab+TX、バチルス・チューリン 20
 ゲンシス・アイザワイ (*Bacillus thuringiensis aizawa
 i*) GC 91 (Agree (登録商標))+TX、バチルス・チューリングゲンシス・イ
 スラエレンシス (*Bacillus thuringiensis israelens
 is*) (BMP123 (登録商標)+TX、Aquabac (登録商標)+TX、Vec
 toBac (登録商標))+TX、バチルス・チューリングゲンシス・クルスターキ (*Ba
 cillus thuringiensis kurstaki*) (Javelin (登
 録商標)+TX、Deliver (登録商標)+TX、CryMax (登録商標)+TX
 、Bonide (登録商標)+TX、Scutella WP (登録商標)+TX、Tu
 rilav WP (登録商標)+TX、Astuto (登録商標)+TX、Dipel
 WP (登録商標)+TX、Biobit (登録商標)+TX、Foray (登録商標)) 30
 +TX、バチルス・チューリングゲンシス・クルスターキ (*Bacillus thuri
 ngiensis kurstaki*) BMP 123 (Baritone (登録商標)
)+TX、バチルス・チューリングゲンシス・クルスターキ (*Bacillus thur
 ingiensis kurstaki*) HD-1 (Bioprotec-CAF/3P
 (登録商標))+TX、バチルス・チューリングゲンシス (*Bacillus thuri
 ngiensis*) 菌株BD#32+TX、バチルス・チューリングゲンシス (*Bacil
 lus thuringiensis*) 菌株AQ52+TX、バチルス・チューリング
 シス変種アイザワイ (*Bacillus thuringiensis* var. aiz
 awai) (XenTari (登録商標)+TX、Dipel (登録商標))+TX、細
 菌種 (*bacteria spp.*) (GROWMEND (登録商標)+TX、GROW
 SWEET (登録商標)+TX、Shootup (登録商標))+TX、クラビバクター 40
 ・ミシガネンシス (*Clavipacter michiganensis*) のバクテリ
 オファージ (AgriPhage (登録商標))+TX、Bakflor (登録商標)+
 TX、白きょう病菌 (*Beauveria bassiana*) (Beaugenic (40
 登録商標)+TX、Brocaril WP (登録商標))+TX、白きょう病菌 (*Be
 auveria bassiana*) GHA (Mycotrol ES (登録商標)+T
 X、Mycotrol O (登録商標)+TX、BotaniGuard (登録商標))
 +TX、ピューベリア・ブロングニアルティ (*Beauveria brongniar
 tii*) (Engerlingspilz (登録商標)+TX、Schweizer B
 eauveria (登録商標)+TX、Melocont (登録商標))+TX、ピュー
 ベリア属 (*Beauveria spp.*) +TX、灰色かび病菌 (*Botrytis* 50

cineria) + TX、ブラディリゾビウム・ジャボニクム (Bradyrhizobium japonicum) (TerraMax (登録商標)) + TX、ブレビバチルス・ブレビス (Brevibacillus brevis) + TX、バチルス・チューリンゲンシス・テネブリオニス (Bacillus thuringiensis tenebriionis) (Novodor (登録商標)) + TX、BtBooster + TX、バークホルデルリア・セパシア (Burkholderia cepacia) (Denny (登録商標)) + TX、Intercept (登録商標) + TX、Blue Circle (登録商標) + TX、バークホルデルリア・グラディ (Burkholderia gladii) + TX、バークホルデルリア・グラディオリ (Burkholderia gladioli) + TX、バークホルデルリア属 (Burkholderia spp.) + TX、セイヨウトゲアザミの菌 (Canadian thistle fungus) (CBH Canadian Bioherbicide (登録商標)) + TX、カンジダ・ブチリ (Candida butyri) + TX、カンジダ・ファーマータ (Candida famata) + TX、カンジダ・フルクタス (Candida fructus) + TX、カンジダ・グラブラタ (Candida glabrata) + TX、カンジダ・ギリエルモンディ (Candida guilliermondii) + TX、カンジダ・メリビオシカ (Candida melibiosica) + TX、カンジダ・オレオフィラ (Candida oleophila) 菌株O + TX、カンジダ・パラプシロシス (Candida parapsilosis) + TX、カンジダ・ペリキュローザ (Candida pelliculosa) + TX、カンジダ・プルケリマ (Candida pulcherrima) + TX、カンジダ・レウカウフィ (Candida reukaufii) + TX、カンジダ・サイトアナ (Candida saitoana) (Bio-Coat (登録商標)) + TX、Biocure (登録商標) + TX、カンジダ・サケ (Candida sake) + TX、カンジダ属 (Candida spp.) + TX、カンジダ・テヌイス (Candida tenuis) + TX、セデセア・ダビセ (Cedecea dravisae) + TX、セルロモナス・フラビゲナ (Cellulomonas flavigena) + TX、カエトミウム・コクリオイデス (Chaetomium cochliodes) (Nova-Cide (登録商標)) + TX、カエトミウム・グロボスム (Chaetomium globosum) (Nova-Cide (登録商標)) + TX、クロモバクテリウム・スブツガエ (Chromobacterium subtsugae) 菌株PRAA4-1T (Grandevo (登録商標)) + TX、クラドスポリウム・クラドスポリオイデス (Cladosporium cladosporioides) + TX、クラドスポリウム・オキシスポルム (Cladosporium oxysporum) + TX、クラドスポリウム・クロロセファルム (Cladosporium chlorocephalum) + TX、クラドスポリウム属 (Cladosporium spp.) + TX、クラドスポリウム・テヌイシマム (Cladosporium tenuissimum) + TX、クロノスタキス・ロゼア (Clonostachys rosea) (EndoFine (登録商標)) + TX、コレトトリクム・アクタータム (Colletotrichum acutatum) + TX、コニオチリウム・ミニタンス (Coniothyrium minitans) (Cotans WG (登録商標)) + TX、コニオチリウム属 (Coniothyrium spp.) + TX、クリプトコッカス・アルビダス (Cryptococcus albidus) (YIELDPLUS (登録商標)) + TX、クリプトコッカス・フミコラ (Cryptococcus humicola) + TX、クリプトコッカス・インフィルモ・ミニアツス (Cryptococcus infirmo-miniatum) + TX、クリプトコッカス・ローレンティ (Cryptococcus laurentii) + TX、クリプトフレビア・レウコトレタ顆粒病ウイルス (Cryptophlebia leucotreta granulovirus) (Cryptex (登録商標)) + TX、カプリアビダス・カンピネンシス (Cupriavidus campinensis) + TX、コドリンガ顆粒病ウイルス (Cydia po

monella granulovirus) (CYD - X (登録商標)) + TX、コドリ
 リング顆粒病ウイルス (*Cydia pomonella granulovirus*)
 (Madex (登録商標)) + TX、Madex Plus (登録商標) + TX、Made
 x Max / Carpovirusine (登録商標) + TX、エビコウヤクタケ (*C*
ylindrobasidium laeve) (Stumpout (登録商標)) + T
 X、シリンドロクラジウム属 (*Cylindrocladium*) + TX、デバリオマイ
 セス・ハンセニイ (*Debaryomyces hansenii*) + TX、ドレクスレ
 ラ・ハワイエンシス (*Drechslera hawaiiensis*) + TX、エン
 テロバクター・クロアカ (*Enterobacter cloacae*) + TX、腸内細
 菌科 (*Enterobacteriaceae*) + TX、エントモフトラ・ビルレンタ (10
Entomophthora virulenta) (Vektor (登録商標)) + TX
 、エピコッカム・ニグラム (*Epicoccum nigrum*) + TX、エピコッカム
 ・パーパラセンス (*Epicoccum purpurascens*) + TX、エピコッ
 カム属 (*Epicoccum spp.*) + TX、フィロバシディウム・フロリフォルメ
 (*Filobasidium floriforme*) + TX、フザリウム・アクミナツ
 ム (*Fusarium acuminatum*) + TX、フザリウム・クラミドスポルム
 (*Fusarium chlamydosporum*) + TX、フザリウム・オキシスポ
 ルム (*Fusarium oxysporum*) (Fusaclean (登録商標) / B
 iofox C (登録商標)) + TX、フザリウム・プロリフェラツム (*Fusariu*
m proliferatum) + TX、フザリウム属 (*Fusarium spp.*) 20
 + TX、ガラクトマイセス・ゲオトリスム (*Galactomyces geotric*
hum) + TX、グリオクラジウム・カテヌラツム (*Gliocladium cate*
nulatum) (Primastop (登録商標) + TX、Prestop (登録商標
)) + TX、グリオクラジウム・ロセウム (*Gliocladium roseum*) +
 TX、グリオクラジウム属 (*Gliocladium spp.*) (SoilGard (登
 録商標)) + TX、グリオクラジウム・ビレンス (*Gliocladium vire*
ns) (Soilgard (登録商標)) + TX、顆粒病ウイルス (*Granulovi*
rus) (Granupom (登録商標)) + TX、ハロバチルス・ハロフィルス (*Ha*
lobacillus halophilus) + TX、ハロバチルス・リトラリス (*H*
alobacillus litoralis) + TX、ハロバチルス・トルウエペリ (30
Halobacillus trueperi) + TX、ハロモナス属 (*Halomon*
as spp.) + TX、ハロモナス・スブグラシエスコラ (*Halomonas s*
ubglaciescola) + TX、ハロビブリオ・バリアビリス (*Halovibri*
o variabilis) + TX、ハンセニアスポラ・ウバルム (*Hansenia*
spora uvarum) + TX、オオタバコガ核多角体病ウイルス (*Helicov*
erpa armigera nucleopolyhedrovirus) (Heli
 covex (登録商標)) + TX、アメリカタバコガ核多角体病ウイルス (*Helico*
verpa zea nuclear polyhedrosis virus) (Ge
 mstar (登録商標)) + TX、イソフラボン - ホルモノネチン (Myconate (40
 登録商標)) + TX、クロエケラ・アピキュラータ (*Kloeckera apicul*
ata) + TX、クロエケラ属 (*Kloeckera spp.*) + TX、ラゲニジウム
 ・ギガンテウム (*Lagenidium giganteum*) (Laginex (登録
 商標)) + TX、レカニシリウム・ロンギスポルム (*Lecanicillium lo*
ngisporum) (Vertiblast (登録商標)) + TX、レカニシリウム・
 ムスカリウム (*Lecanicillium muscarium*) (Vertikil
 (登録商標)) + TX、マイマイガ核多角体病ウイルス (*Lymantria Disp*
ar nucleopolyhedrosis virus) (Disparvirus
 (登録商標)) + TX、マリノコッカス・ハロフィルス (*Marinococcus h*
alophilus) + TX、メイラ・ゲウラコニギイ (*Meira geulakon*
igii) + TX、メタリジウム・アニソブリエ (*Metarhizium aniso* 50

plia e) (Met 52 (登録商標)) + TX、メタリジウム・アニソプリエ (Met
 arhizium anisopliae) (Destruxin WP (登録商標))
 + TX、メチニコピア・フルクチコラ (Metschnikowia fruticol
 a) (Shemer (登録商標)) + TX、メチニコピア・ブルケリマ (Metschn
 ikowia pulcherima) + TX、ミクロドチウム・ジメルム (Micr
 odochium dimerum) (Antibot (登録商標)) + TX、ミクロモ
 ノスポラ・ケルレア (Micromonospora coerulea) + TX、ミク
 ロスファエロプシス・オクラセ (Microsphaeropsis ochracea
) + TX、ムスコドル・アルブス (Muscodor albus) 620 (Musc
 odor (登録商標)) + TX、ムスコドル・ロセウス (Muscodor roseus
) 菌株 A3 - 5 + TX、ミコリザエ属 (Mycorrhizae spp.) (AMy
 kor (登録商標)) + TX、Root Maximizer (登録商標)) + TX、クワ暗
 斑病菌 (Myrothecium verrucaria) 菌株 AARC - 0255 (D
 itera (登録商標)) + TX、BROS PLUS (登録商標)) + TX、オフィオス
 トマ・ピリフェルム (Ophiostoma piliiferum) 菌株 D97 (Syl
 vanex (登録商標)) + TX、ペシロマイセス・ファリノスス (Paecilomy
 ces farinosus) + TX、ペシロマイセス・フモソロセウス (Paecil
 omyses fumosoroseus) (PFR - 97 (登録商標)) + TX、Pre
 FeRal (登録商標)) + TX、ペシロマイセス・リラシヌス (Paecilomyc
 es linacinus) (Biostat WP (登録商標)) + TX、ペシロマイ
 セス・リラシヌス (Paecilomyces lilacinus) 菌株 251 (Me
 loCon WG (登録商標)) + TX、パエニバチルス・ポリミキサ (Paeniba
 cillus polymyxa) + TX、パントエア・アグロメランズ (Pantoe
 a agglomerans) (BrightBan C9 - 1 (登録商標)) + TX、
 パントエア属 (Pantoea spp.) + TX、パスツールア属 (Pasteuri
 a spp.) (Econem (登録商標)) + TX、パスツールア・ニシザワエ (Pa
 steuria nishizawae) + TX、ペニシリウム・オーランティオグリセ
 ウム (Penicillium aurantiogriseum) + TX、ペニシリウ
 ム・ビライ (Penicillium billai) (Jumpstart (登録商標
)) + TX、TagTeam (登録商標)) + TX、ペニシリウム・ブレビコンパクツム (30
 Penicillium brevicompactum) + TX、ペニシリウム・フレ
 クエンタス (Penicillium frequentans) + TX、ペニシリウム
 ・グリセオフルバム (Penicillium griseofulvum) + TX、ペ
 ニシリウム・ブルプロゲナム (Penicillium purpurogenum) +
 TX、ペニシリウム属 (Penicillium spp.) + TX、ペニシリウム・ビ
 リディカタム (Penicillium viridicatum) + TX、フレビオブ
 シス・ギガンテア (Phlebiopsis gigantea) (Rotstop (40
 登録商標)) + TX、リン酸塩溶解細菌 (Phosphomeal (登録商標)) + TX
 、フィットファトラ・クリプトゲア (Phytophthora cryptogea) +
 TX、フィットファトラ・パルミボラ (Phytophthora palmivora)
 (Devine (登録商標)) + TX、ピヒア・アノマラ (Pichia anomal
 a) + TX、ピヒア・ギリエルモンディ (Pichia guilhermondii) +
 TX、ピヒア・メンブラネファシエンス (Pichia membranaefacie
 ns) + TX、ピヒア・オニキス (Pichia onychis) + TX、ピヒア・ス
 チピチス (Pichia stipites) + TX、緑膿菌 (Pseudomonas
 aeruginosa) + TX、シュードモナス・オーレオファシエンス (Pseud
 omonas aureofasciens) (Spot - Less Biofungi
 cide (登録商標)) + TX、シュードモナス・セバシア (Pseudomonas
 cepacia) + TX、シュードモナス・クロロラフィス (Pseudomonas
 chlororaphis) (AtEze (登録商標)) + TX、シュードモナス・コル 50

10

20

30

40

50

ガータ (*Pseudomonas corrugate*) + TX、蛍光菌 (*Pseudomonas fluorescens*) 菌株 A506 (*BlightBan A506* (登録商標)) + TX、シュードモナス・プチダ (*Pseudomonas putida*) + TX、シュードモナス・リアクタンス (*Pseudomonas reactans*) + TX、シュードモナス属 (*Pseudomonas spp.*) + TX、シュードモナス・シリングエ (*Pseudomonas syringae*) (*Bio-Save* (登録商標)) + TX、シュードモナス・ビリジフラバ (*Pseudomonas viridiflava*) + TX、蛍光菌 (*Pseudomonas fluorescens*) (*Zequanox* (登録商標)) + TX、シュードジマ・フロクロサ (*Pseudozyma flocculosa*) 菌株 PF-A22 UL (*Sporodex L* (登録商標)) + TX、プッシニア・カナリクラタ (*Puccinia canaliculata*) + TX、プッシニア・テラスペオス (*Puccinia thlaspeos*) (*Wood Warrior* (登録商標)) + TX、ピシウム・パレカンドルム (*Pythium paroecandrum*) + TX、ピシウム・オリガンドルム (*Pythium oligandrum*) (*Polygandron* (登録商標)) + TX、*Polyversum* (登録商標)) + TX、ピシウム病菌 (*Pythium periplocum*) + TX、ラーネラ・アクアティリス (*Rhanelia aquatilis*) + TX、ラーネラ属 (*Rhanelia spp.*) + TX、リゾビウム属 (*Rhizobia*) (*Dormal* (登録商標)) + TX、*Vault* (登録商標)) + TX、リゾクトニア属 (*Rhizoctonia*) + TX、ロドコッカス・グロベルルス (*Rhodococcus globerulus*) 菌株 AQ719 + TX、ロドスポリジウム・ディオボバタム (*Rhodosporidium diobovatum*) + TX、ロドスポリジウム・トルロイデス (*Rhodosporidium toruloides*) + TX、ロドトルラ属 (*Rhodotorula spp.*) + TX、ロドトルラ・グルチニス (*Rhodotorula glutinis*) + TX、ロドトルラ・グラミニス (*Rhodotorula graminis*) + TX、ロドトルラ・ムチラギノーザ (*Rhodotorula mucilagnosa*) + TX、ロドトルラ・ルブラ (*Rhodotorula rubra*) + TX、サッカロマイセス・セレビシエ (*Saccharomyces cerevisiae*) + TX、サリニコッカス・ロセウス (*Salinococcus roseus*) + TX、スクレロチニア・ミノル (*Sclerotinia minor*) + TX、スクレロチニア・ミノル (*Sclerotinia minor*) (*SARRITOR* (登録商標)) + TX、スキタリジウム属 (*Scytalidium spp.*) + TX、スキタリジウム・ウレジニコラ (*Scytalidium uredinicola*) + TX、シロイチモジヨトウ核多角体病ウイルス (*Spodoptera exigua nuclear polyhedrosis virus*) (*Spod-X* (登録商標)) + TX、*Spexit* (登録商標)) + TX、セラチア・マルセッセンス (*Serratia marcescens*) + TX、セラチア・プリムシカ (*Serratia plymuthica*) + TX、セラチア属 (*Serratia spp.*) + TX、ソルダリア・フィミコーラ (*Sordaria fimicola*) + TX、エジプトヨトウ核多角体病ウイルス (*Spodoptera littoralis nucleopolyhedrovirus*) (*Littovir* (登録商標)) + TX、スポロボロマイセス・ロセウス (*Sporobolomyces roseus*) + TX、ステノトロホモナス・マルトフィリア (*Stenotrophomonas maltophilia*) + TX、ストレプトマイセス・ヒグロスコピクス (*Streptomyces ahysgroscopicus*) + TX、ストレプトマイセス・アルバドゥンカス (*Streptomyces albaduncus*) + TX、ストレプトマイセス・エクスフォリエータス (*Streptomyces exfoliates*) + TX、ストレプトマイセス・ガルバス (*Streptomyces galbus*) + TX、ストレプトマイセス・グリセオプラヌス (*Streptomyces griseoplanus*) + TX、ストレプトマイセス・グリセオビリディス (*Streptomy*

ces griseoviridis) (Mycostop (登録商標)) + TX、ストレプトマイセス・リディカス (Streptomyces lydicus) (Actinovate (登録商標)) + TX、ストレプトマイセス・リディカス (Streptomyces lydicus) WYEC-108 (Actinogrow (登録商標)) + TX、ストレプトマイセス・ビオラセウス (Streptomyces violaceus) + TX、チレチオブシス・ミノル (Tilletiopsis minor) + TX、チレチオブシス属 (Tilletiopsis spp.) + TX、トリコデルマ・アスペレルム (Trichoderma asperellum) (T34 Biocontrol (登録商標)) + TX、トリコデルマ・ガムシイ (Trichoderma gamsii) (Tenet (登録商標)) + TX、トリコデルマ・アトリビリデ (Trichoderma atroviride) (Plantmate (登録商標)) + TX、トリコデルマ・ハマツム (Trichoderma hamatum) TH 382 + TX、トリコデルマ・ハルジアヌム・リファイ (Trichoderma harzianum rifai) (Mycostar (登録商標)) + TX、トリコデルマ・ハルジアヌム (Trichoderma harzianum) T-22 (Trianium-P (登録商標)) + TX、PlantShield HC (登録商標) + TX、RootShield (登録商標) + TX、Trianium-G (登録商標) + TX、トリコデルマ・ハルジアヌム (Trichoderma harzianum) T-39 (Trichodex (登録商標)) + TX、トリコデルマ・インハマタム (Trichoderma inhamatum) + TX、トリコデルマ・コニング (Trichoderma koningii) + TX、トリコデルマ属 (Trichoderma spp.) LC 52 (Sentinel (登録商標)) + TX、トリコデルマ・リグノルム (Trichoderma lignorum) + TX、トリコデルマ・ロンギブラキアタム (Trichoderma longibrachiatum) + TX、トリコデルマ・ポリスポラム (Trichoderma polysporum) (Binab T (登録商標)) + TX、トリコデルマ・タキシ (Trichoderma taxi) + TX、トリコデルマ・ビレンス (Trichoderma virens) + TX、トリコデルマ・ビレンス (Trichoderma virens) (旧グリオクラジウム・ビレンス (Gliocladium virens) GL-21) (SoilGuard (登録商標)) + TX、トリコデルマ・ビリデ (Trichoderma viride) + TX、トリコデルマ・ビリデ (Trichoderma viride) 菌株 ICC 080 (Remedier (登録商標)) + TX、トリコスボロン・ブルランス (Trichosporon pullulans) + TX、トリコスボロン属 (Trichosporon spp.) + TX、トリコセシウム属 (Trichothecium spp.) + TX、トリコセシウム・ロセウム (Trichothecium roseum) + TX、アカエガマノホタケ (Typhula phacorrhiza) 菌株 94670 + TX、アカエガマノホタケ (Typhula phacorrhiza) 菌株 94671 + TX、ウロクラジウム・アトラム (Ulocladium atrum) + TX、ウロクラジウム・オウデマンシイ (Ulocladium oudemansii) (Botry-Zen (登録商標)) + TX、トウモロコシ黒穂病菌 (Ustilago maydis) + TX、様々な細菌および補助微量栄養素 (Natural II (登録商標)) + TX、様々な真菌 (Millennium Microbes (登録商標)) + TX、バーチシリウム・クラミドスポリウム (Verticillium chlamydosporium) + TX、バーチシリウム・レカニ (Verticillium lecanii) (Mycotal (登録商標)) + TX、Vertalec (登録商標) + TX、Vip3Aa20 (VIPtera (登録商標)) + TX、ビルジバチルス・マリスマルツイ (Virgibacillus marismortui) + TX、キサントモナス・カムペストリス病原型ボアエ (Xanthomonas campestris pv. Poae) (Camperico (登録商標)) + TX、ゼノラブダス・ボヴィエニイ (Xenorhabdus bovienii) + TX、ゼノラブダス・ネマトフ

10

20

30

40

50

イラ (Xenorhabdus nematophilus) ; および

以下のものを含む植物抽出物 : 松油 (Retenol (登録商標)) + TX、アザジラクチン (Plasma Neem Oil (登録商標)) + TX、AzaGuard (登録商標) + TX、MeemAzal (登録商標) + TX、Molt - X (登録商標) + TX、植物性の昆虫成長制御剤 (Botanical IGR) (Neemazad (登録商標)) + TX、Neemix (登録商標)) + TX、ナタネ油 (Lilly Miller Vegol (登録商標)) + TX、アメリカアリタソウ (Chenopodium ambrosioides near ambrosioides) (Requiem (登録商標)) + TX、キク属 (Chrysanthemum) 抽出物 (Crisant (登録商標)) + TX、ニーム油の抽出物 (Trilogy (登録商標)) + TX、シソ科植物 (Labiatae) の精油 (Botania (登録商標)) + TX、クローブローズマリーペパーミントおよびタイム油の抽出物 (Garden insect killer (登録商標)) + TX、グリシンベタイン (Greenstim (登録商標)) + TX、ニンニク + TX、レモングラス油 (GreenMatch (登録商標)) + TX、ニーム油 + TX、イヌハッカ (Nepeta cataria) (キャットニップ油) + TX、イヌハッカ (Nepeta catarina) + TX、ニコチン + TX、オレガノ油 (MossBuster (登録商標)) + TX、ゴマ科植物 (Pedaliaceae) 油 (Nematon (登録商標)) + TX、除虫菊 + TX、シャボンノキ (Quilla ja saponaria) (NemaQ (登録商標)) + TX、オオイタドリ (Reynoutria sachalinensis) (Regalia (登録商標)) + TX、Sakalia (登録商標)) + TX、ロテノン (Eco Roten (登録商標)) + TX、ミカン科植物 (Rutaceae) 抽出物 (Soleo (登録商標)) + TX、大豆油 (Ortho ecosense (登録商標)) + TX、ティーツリー油 (Timorex Gold (登録商標)) + TX、タイム油 + TX、AGNIQUE (登録商標) MMF + TX、BugOil (登録商標) + TX、ローズマリーゴマペパーミントタイムおよびシナモン抽出物の混合物 (EF 300 (登録商標)) + TX、クローブローズマリーおよびペパーミント抽出物の混合物 (EF 400 (登録商標)) + TX、クローブペパーミントニンニク油およびミントの混合物 (Soil Shot (登録商標)) + TX、カオリン (Screen (登録商標)) + TX、褐藻類の貯蔵グルカン (Laminarin (登録商標)) ; および

以下のものを含むフェロモン : クロネハイイロヒメハマキ (blackheaded fireworm) フェロモン (3M Sprayable Blackheaded Fireworm Pheromone (登録商標)) + TX、コドリング (Codling Moth) フェロモン (Paramount dispenser - (CM) / Isomate C - Plus (登録商標)) + TX、グレープベリーモス (Grape Berry Moth) フェロモン (3M MEC - GBM Sprayable Pheromone (登録商標)) + TX、ハマキガ科のガ (Leafroller) フェロモン (3M MEC - LR Sprayable Pheromone (登録商標)) + TX、Muscamone (Snip7 Fly Bait (登録商標)) + TX、Starbar Premium Fly Bait (登録商標)) + TX、ナシヒメシンクイ (Oriental Fruit Moth) フェロモン (3M oriental fruit moth sprayable pheromone (登録商標)) + TX、スカシバガ科のガ (Peachtree Borer) フェロモン (Isomate - P (登録商標)) + TX、トマトピンworm (Tomato Pinworm) フェロモン (3M Sprayable pheromone (登録商標)) + TX、Entostat 粉末 (ヤシの木からの抽出物) (Exosex CM (登録商標)) + TX、(E + TX, Z + TX, Z) - 3 + TX, 8 + TX, 11 テトラデカトリエニルアセテート + TX、(Z + TX, Z + TX, E) - 7 + TX, 11 + TX, 13 - ヘキサデカトリエニル + TX、(E + TX, Z) - 7 + TX, 9 - ドデカジエン - 1 - イルアセテート + TX、2 - メチル - 1 - ブタノール + TX、酢酸カルシウム + TX、Scenturion (

10

20

30

40

50

登録商標) + TX、Biolure (登録商標) + TX、Check-Mate (登録商標) + TX、ラバンズリルセネシオアート (Lavandulyl senecioate) ; および

以下のものを含む生物 (Macrobials) : アフェリヌス・アブドミナリス (Aphelinus abdominalis) + TX、アフィジウス・エルビ (Aphidius ervi) (Aphelinus-System (登録商標)) + TX、アセロファガス・パパイヤ (Acerophagus papaya) + TX、フタモンテントウ (Adalia bipunctata) (Adalia-System (登録商標)) + TX、フタモンテントウ (Adalia bipunctata) (Adaline (登録商標)) + TX、フタモンテントウ (Adalia bipunctata) (Aphidalia (登録商標)) + TX、アゲニアスピス・シトリコラ (Ageniaspis citricola) + TX、アゲニアスピス・フシコリス (Ageniaspis fuscicollis) + TX、アンブリセイウス・アンデルソニ (Amblyseius andersoni) (Anderline (登録商標)) + TX、Andersoni-System (登録商標)) + TX、アンブリセイウス・カリフォルニクス (Amblyseius californicus) (Amblyline (登録商標)) + TX、Spical (登録商標)) + TX、アンブリセイウス・ククメリス (Amblyseius cucumeris) (Thripex (登録商標)) + TX、Bugline cucumeris (登録商標)) + TX、アンブリセイウス・ファラキス (Amblyseius fallacis) (Fallacis (登録商標)) + TX、アンブリセイウス・スウィルスキイ (Amblyseius swirskii) (Bugline swirskii (登録商標)) + TX、Swirskii-Mite (登録商標)) + TX、アンブリセイウス・ウォマースレイ (Amblyseius womersleyi) (WomerMite (登録商標)) + TX、アミツス・ヘスペリヅム (Amitus hesperidum) + TX、アナグルス・アトムス (Anagrus atomus) + TX、アナギルス・フスシベントリス (Anagyrus fusciventris) + TX、アナギルス・カマリ (Anagyrus kamali) + TX、Anagyrus loeckii + TX、アナギルス・シュードコッカス (Anagyrus pseudococci) (Citripair (登録商標)) + TX、アニセツス・ベネフィクス (Anicetus benefices) + TX、ゾウムシコガネコバチ (Anisopteromalus calandrae) + TX、アントコリス・ネモラリス (Anthocoris nemoralis) (Anthocoris-System (登録商標)) + TX、アフェリヌス・アブドミナリス (Aphelinus abdominalis) (Apheline (登録商標)) + TX、Aphiline (登録商標)) + TX、アフェリヌス・アシキス (Aphelinus asychis) + TX、アフィジウス・コレマニ (Aphidius colemani) (Aphipar (登録商標)) + TX、アフィジウス・エルビ (Aphidius ervi) (Ervipar (登録商標)) + TX、アフィジウス・ギフエンシス (Aphidius gifuensis) + TX、アフィジウス・マトリカリアエ (Aphidius matricariae) (Aphipar-M (登録商標)) + TX、アフィドレテス・アフィディマイザ (Aphidoletes aphidimyza) (Aphidend (登録商標)) + TX、アフィドレテス・アフィディマイザ (Aphidoletes aphidimyza) (Aphidoline (登録商標)) + TX、アフィチス・リングナネンシス (Aphytis lingnanensis) + TX、アフィチス・メリヌス (Aphytis melinus) + TX、アプロストセツス・ヘゲノウイ (Aprostocetus hagenowii) + TX、アセタ・コリアリア (Atheta coriaria) (Staphyline (登録商標)) + TX、マルハナバチ属 (Bombus spp.) + TX、セイヨウオオマルハナバチ (Bombus terrestris) (Natupol Beehive (登録商標)) + TX、セイヨウオオマルハナバチ (Bombus terrestris) (Beeline (

10

20

30

40

50

登録商標) + TX、Tripol (登録商標) + TX、セファロノミア・ステファノデリス (Cephalonomia stephanoderis) + TX、チノコルス・ニグリツス (Chilocorus nigrinus) + TX、ヤマトクサカゲロウ (Chrysoperla carnea) (Chrysoline (登録商標)) + TX、ヤマトクサカゲロウ (Chrysoperla carnea) (Chrysopa (登録商標)) + TX、クリソペルラ・ルフイラブリス (Chrysoperla rufilabris) + TX、シロスピルス・インゲヌウス (Cirrospilus ingenuus) + TX、シロスピルス・クアドリストリアツス (Cirrospilus quadristriatus) + TX、シトロステイクス・フィロクニストイデス (Citrostichus phyllocnistoides) + TX、クロステロセルス・カマエレオン (Closterocerus chamaeleon) + TX、クロステロセルス属 (Closterocerus spp.) + TX、コシドキセノイデス・ペルミヌツス (Coccidoxenoides perminutus) (Planopar (登録商標)) + TX、コッコファグス・コウペリ (Coccophagus cowperi) + TX、コッコファグス・リシムニア (Coccophagus lycimnia) + TX、キアシサムライコマユバチ (Cotesia flavipes) + TX、コナガサムライコマユバチ (Cotesia plutellae) + TX、ツマアカオオテントウムシ (Cryptolaemus montrouzieri) (Cryptobug (登録商標)) + TX、Cryptoline (登録商標) + TX、キムネタマキスイ (Cybocephalus nipponicus) + TX、ハモグリコマユバチ (Dacnusa sibirica) + TX、ハモグリコマユバチ (Dacnusa sibirica) (Minusa (登録商標)) + TX、イサエアヒメコバチ (Diglyphus isaea) (Diminex (登録商標)) + TX、デルファスツス・カタリナエ (Delphastus catalinae) (Delphastus (登録商標)) + TX、デルファスツス・プシルス (Delphastus pusillus) + TX、ジアカスミモルファ・クラウシイ (Diachasmimorpha krausii) + TX、ジアカスミモルファ・ロンギカウダタ (Diachasmimorpha longicaudata) + TX、ジアパルス・ジユクンダ (Diaparsis jucunda) + TX、ジアホレンシルツス・アリガレンシス (Diaphorencyrtus aligarhensis) + TX、イサエアヒメコバチ (Diglyphus isaea) + TX、イサエアヒメコバチ (Diglyphus isaea) (Miglyphus (登録商標)) + TX、Digline (登録商標) + TX、ハモグリコマユバチ (Dacnusa sibirica) (DacDigline (登録商標)) + TX、Minex (登録商標) + TX、ディベルシネルプス属 (Diversinervus spp.) + TX、エンカルシア・シトリナ (Encarsia citrina) + TX、オンシツツヤコバチ (Encarsia formosa) (Encarsia max (登録商標)) + TX、Encarline (登録商標) + TX、En-Strip (登録商標) + TX、サバクツヤコバチ (Eretmocerus eremicus) (Enermix (登録商標)) + TX、エンカルシア・グアデロウパエ (Encarsia guadeloupae) + TX、エンカルシア・ハンティエンシス (Encarsia haitiensis) + TX、ホソヒラタアブ (Episyrphus balteatus) (Syrphidend (登録商標)) + TX、エルトモセルス・シフォニニ (Eretmoceris siphonini) + TX、エルトモセルス・カリフォルニクス (Eretmocerus californicus) + TX、サバクツヤコバチ (Eretmocerus eremicus) (Ercal (登録商標)) + TX、Eretline e (登録商標) + TX、サバクツヤコバチ (Eretmocerus eremicus) (Bemimix (登録商標)) + TX、エルトモセルス・ハヤチ (Eretmocerus hayati) + TX、エルトモセルス・ムンツス (Eretmocerus mundus) (Bemipar (登録商標)) + TX、Eretline m (登録商標) + TX、エルトモセル

ス・シフォニニ (Eretmocerus siphonini) + TX、エキソコムス・クアドリプスツラツス (Exochomus quadripustulatus) + TX、フェルチエラ・アカリスガ (Feltiella acarisuga) (Spidend (登録商標)) + TX、フェルチエラ・アカリスガ (Feltiella acarisuga) (Feltiline (登録商標)) + TX、フォピウス・アリサヌス (Fopius arisanus) + TX、フォピウス・セラチチボルス (Fopius ceratitivorus) + TX、ホルモノネチン (Wirless Beehome (登録商標)) + TX、アリガタシマアザミウマ (Franklinothrips vespiformis) (Vespop (登録商標)) + TX、ガレンドロムス・オシデンタリス (Galendromus occidentalis) + TX、ゴニオズス・レグネリ (Goniozus legneri) + TX、シマメイガコマユバチ (Habrobracon hebetor) + TX、ナミテントウ (Harmonia axyridis) (HarmoBeetle (登録商標)) + TX、ヘテロラブディティス属 (Heterorhabditis spp.) (Lawn Patrol (登録商標)) + TX、ヘテロラブディティス・バクテリオフォラ (Heterorhabditis bacteriophora) (NemaShield HB (登録商標)) + TX、Nemaseek (登録商標) + TX、Terranem - Nam (登録商標) + TX、Terranem (登録商標) + TX、Larvanem (登録商標) + TX、B - Green (登録商標) + TX、NemAttack (登録商標) + TX、Nematop (登録商標) + TX、ヘテロラブディティス・メジディス (Heterorhabditis megidis) (Nemasys H (登録商標)) + TX、BioNem H (登録商標) + TX、Exhibitline hm (登録商標) + TX、Larvanem - M (登録商標) + TX、サカハチテントウ (Hippodamia convergens) + TX、ヒポアスピス・アクレイファー (Hypoaspis aculeifer) (Aculeifer - System (登録商標)) + TX、Entomite - A (登録商標) + TX、ヒポアスピス・ミルス (Hypoaspis miles) (Hypoline m (登録商標)) + TX、Entomite - M (登録商標) + TX、ルバリア・レウコスポイデス (Lbalia leucospoides) + TX、レカノイデウス・フロシシムス (Lecanoideus floccissimus) + TX、レモファグス・エラブンツス (Lemophagus errabundus) + TX、レプトマスチデア・アブノルミス (Leptomastidea abnormis) + TX、レプトマスチクス・ダクチロピ (Leptomastix dactylopii) (Leptopar (登録商標)) + TX、レプトマスチクス・エポナ (Leptomastix epona) + TX、リンドルス・ロファンタエ (Lindorus lophanthae) + TX、リポレクシス・オレグマエ (Lipolexis oregmae) + TX、ルシリア・カエサル (Lucilia caesar) (Natufly (登録商標)) + TX、リシフレプス・テストケイペス (Lysiphlebus testaceipes) + TX、マクロロフス・カリギノスス (Macrolophus caliginosus) (Mirical - N (登録商標)) + TX、Macroline c (登録商標) + TX、Mirical (登録商標) + TX、メソセイウルス・ロンギペス (Mesoseiulus longipes) + TX、メタフィクス・フラプス (Metaphycus flavus) + TX、メタフィクス・ロウンスブレイ (Metaphycus lounsburyi) + TX、ミクロムス・アングラツス (Micromus angulatus) (Milacewing (登録商標)) + TX、ミクロテリス・フラプス (Microterys flavus) + TX、ムスシディフラクス・ラボトレルス (Muscidifurax raptorellus) およびスパランギア・カメロニ (Spalangia cameroni) (Biopar (登録商標)) + TX、ネオドリイヌス・チフロシバエ (Neodryinus typhlocybae) + TX、ミヤコカブリダニ (Neoseiulus californicus) + TX、ネオセイウルス・ククメリス (Neoseiulus cu

cumeris) (THRYPEX (登録商標)) + TX、ネオセイウルス・ファラシス
 (Neoseiulus fallacis) + TX、ネシディオコリス・テヌイス (N
 esideocoris tenuis) (NesidioBug (登録商標)) + TX、
 Nesibug (登録商標)) + TX、オフィラ・アエネセンス (Ophyra aen
 escens) (Biofly (登録商標)) + TX、シノビハナカメムシ (Orius
 insidiosus) (Thripor - I (登録商標)) + TX、Oriline
 i (登録商標)) + TX、エルヒメハナカメムシ (Orius laevigatus)
 (Thripor - L (登録商標)) + TX、Oriline l (登録商標)) + TX、
 オリウス・マジュスクルス (Orius majusculus) (Oriline m
 (登録商標)) + TX、タイリクヒメハナカメムシ (Orius strigicoll
 is) (Thripor - S (登録商標)) + TX、パウエシア・ジュニペロルム (Pa
 uesia juniperorum) + TX、ペディオビウス・ホベオレツス (Ped
 iobius foveolatus) + TX、ファスマルハブディティス・ヘルマフロ
 ディタ (Phasmarhabditis hermaphrodita) (Nemas
 lug (登録商標)) + TX、フィマスティクス・コフェア (Phymastichus
 coffea) + TX、フィトセイウルス・マクロピルス (Phytoseiulus
 macropilus) + TX、チリカブリダニ (Phytoseiulus per
 similis) (Spidex (登録商標)) + TX、Phytoline p (登録商
 標)) + TX、ポディスス・マクリベントリス (Podisus maculivent
 ris) (Podisus (登録商標)) + TX、シューダクテオン・クルバツス (Ps
 eudacteon curvatus) + TX、シューダクテオン・オブツスス (Ps
 eudacteon obtusus) + TX、シューダクテオン・トリクスピス (Ps
 eudacteon tricuspis) + TX、シューダフィクス・マクリペンニス
 (Pseudaphycus maculipennis) + TX、シュードレプトマス
 テイクス・メキシカーナ (Pseudleptomastix mexicana) + T
 X、サイラエファグス・ピロスス (Psyllaephagus pilosus) + T
 X、サイタリア・コンコロール (Psytalia concolor) (複合体) + T
 X、クアドラスティクス属 (Quadrastichus spp.) + TX、リゾピウ
 ス・ロファンタエ (Rhyzobius lophanthae) + TX、ベダリアテン
 トウ (Rodolia cardinalis) + TX、オオクビキレガイ (Rumin
 a decollate) + TX、セミエラケア・ペティオラツス (Semielach
 er petiolatus) + TX、シトビオン・アベナエ (Sitobion av
 enae) (Ervibank (登録商標)) + TX、スタイナーネマ・カーボプサエ (S
 teinernema carpocapsae) (Nematac C (登録商標))
 + TX、Millenium (登録商標) + TX、BioNem C (登録商標) + TX
 、NemAttack (登録商標) + TX、Nemastar (登録商標) + TX、Ca
 psanem (登録商標)) + TX、スタイナーネマ・フェルティアエ (Steiner
 nema feltiae) (NemaShield (登録商標)) + TX、Nemasys
 F (登録商標) + TX、BioNem F (登録商標) + TX、Steinerne
 ma - System (登録商標) + TX、NemAttack (登録商標) + TX、Ne
 maplus (登録商標) + TX、Exhibitline sf (登録商標) + TX、
 Scia - rid (登録商標) + TX、Entonem (登録商標)) + TX、スタイナ
 ーネマ・クラッセイ (Steinernema kraussei) (Nemasys
 L (登録商標) + TX、BioNem L (登録商標) + TX、Exhibitline
 srb (登録商標)) + TX、スタイナーネマ・リオブラベ (Steinernema
 riobrave) (BioVector (登録商標)) + TX、BioVektor (登
 録商標)) + TX、スタイナーネマ・スカプテリシ (Steinernema sca
 pterisci) (Nematac S (登録商標)) + TX、スタイナーネマ属 (S
 teinernema spp.) + TX、スタイナーネマチド属 (Steinerne
 matid spp.) (Guardian Nematodes (登録商標)) + TX

10

20

30

40

50

、ステトルス・プンクチルム (Stethorus punctillum) (Stethorus (登録商標)) + TX、タマリキシア・ラジアタ (Tamarixia radiata) + TX、テトラスティクス・セティファー (Tetrastichus setifer) + TX、トリポビウス・セミルテウス (Thripobius semiluteus) + TX、トリムス・シネンシス (Torymus sinensis) + TX、タマゴヤドリバチ (Trichogramma brassicae) (Tricholine b (登録商標)) + TX、タマゴヤドリバチ (Trichogramma brassicae) (Tricho-Strip (登録商標)) + TX、ヨトウタマゴバチ (Trichogramma evanescens) + TX、トリコグラマ・ミヌツム (Trichogramma minutum) + TX、アウノメイガタマゴバチ (Trichogramma ostrinia) + TX、トリコグラマ・プラトネリ (Trichogramma platneri) + TX、トリコグラマ・プレチオスム (Trichogramma pretiosum) + TX、キアシキイロヒラタヒメバチ (Xanthopimpla stemmator) ; および

以下のものを含む他の生物学的製剤：アブシジン酸 + TX、bioSea (登録商標) + TX、コンドロステレウム・プルプレウム (Chondrostereum purpureum) (Chontrol Paste (登録商標)) + TX、コレトリウム・グレオスポリオイデス (Colletotrichum gloeosporioides) (Collego (登録商標)) + TX、オクタン酸銅 (Cueva (登録商標)) + TX、デルタトラップ (Trapline d (登録商標)) + TX、エルウィニア・アミロボラ (Erwinia amylovora) (ハービン) (ProAct (登録商標)) + TX、Ni-HIBIT Gold CST (登録商標)) + TX、リン酸第二鉄 (Ferri-phosphate) (Ferramol (登録商標)) + TX、ファネルトラップ (Trapline y (登録商標)) + TX、Gallex (登録商標) + TX、Grower's Secret (登録商標) + TX、ホモブラシノリド (Homo-brassonolide) + TX、リン酸鉄 (Lilly Miller Worry Free Ferramol Slug & Snail Bait (登録商標)) + TX、MCP hailトラップ (Trapline f (登録商標)) + TX、ミクロクトヌス・ヒペロダエ (Microctonus hyperodae) + TX、ミコレプトジスクス・テレストリス (Mycroleptodiscus terrestrius) (Des-X (登録商標)) + TX、BioGain (登録商標) + TX、Aminomite (登録商標) + TX、Zenox (登録商標) + TX、フェロモントラップ (Thripline ams (登録商標)) + TX、炭酸水素カリウム (MilStop (登録商標)) + TX、脂肪酸のカリウム塩 (Sanova (登録商標)) + TX、ケイ酸カリウム溶液 (Sil-Matrix (登録商標)) + TX、ヨウ化カリウム + チオシアン酸カリウム (Enzicur (登録商標)) + TX、SuffOil-X (登録商標) + TX、クモ毒 + TX、ノセマ・ロクスタエ (Nosema locustae) (Semaspore Organic Grasshopper Control (登録商標)) + TX、粘着トラップ (Trapline YF (登録商標)) + TX、Rebel Amarillo (登録商標)) + TX およびトラップ (Takitrapi line y + b (登録商標)) + TX。

【0319】

活性成分の後ろの角括弧における参照番号、例えば [3878-19-1] は、ケミカルアブストラクツ登録番号を意味する。上記の混合の相手は公知である。活性成分が、“The Pesticide Manual” [The Pesticide Manual - A World Compendium; Thirteenth Edition; Editor: C. D. S. Tomlin; 英国作物保護協議会 (The British Crop Protection Council)] に含まれている場合、それらは、特定の化合物について上記において丸括弧中に示される項目番号でその中に記載されており；例えば、「アバメクチン」という化合物は、項目番号 (1) で記載されてい

10

20

30

40

50

る。「[CCN]」が、上記において特定の化合物に付加されている場合、該当する化合物は、“Compendium of Pesticide Common Names”に含まれており、それは、インターネット上でアクセス可能であり[A. Wood; Compendium of Pesticide Common Names, (著作権) 1995 - 2004]; 例えば、「アセトプロール」という化合物は、インターネットアドレス: <http://www.alanwood.net/pesticides/acetoprole.html> に記載されている。

【0320】

上記の活性成分のほとんどは、上記においていわゆる「一般名」で呼ばれ、関連する「ISO一般名」または別の「一般名」が、個々の場合に使用される。表記が「一般名」でない場合、代わりに使用される表記の性質が、特定の化合物について丸括弧中に示され; その場合、IUPAC名、IUPAC/ケミカルアブストラクツ名、「化学名」、「慣用名」、「化合物名」または「開発コード」が使用され、あるいはそれらの表記の1つも使用されず、「一般名」も使用されない場合、「代替名」が用いられる。「CAS登録番号」は、ケミカルアブストラクト登録番号を意味する。

10

【0321】

表1、2および3から選択される式Iの化合物と、上記の活性成分との活性成分混合物は、表1、2および3から選択される化合物および上記の活性成分を、好ましくは100:1~1:6000、特に50:1~1:50の混合比、より特に20:1~1:20、さらにより特に10:1~1:10、非常に特に5:1および1:5の比率で(2:1~1:2の比率が特に好ましく、4:1~2:1の比率が同様に好ましい)、とりわけ1:1、または5:1、または5:2、または5:3、または5:4、または4:1、または4:2、または4:3、または3:1、または3:2、または2:1、または1:5、または2:5、または3:5、または4:5、または1:4、または2:4、または3:4、または1:3、または2:3、または1:2、または1:600、または1:300、または1:150、または1:35、または2:35、または4:35、または1:75、または2:75、または4:75、または1:6000、または1:3000、または1:1500、または1:350、または2:350、または4:350、または1:750、または2:750、または4:750の比率で含む。それらの混合比は、重量基準である。

20

30

【0322】

上記の混合物は、有害生物を防除するための方法に使用され得、この方法は、上記の混合物を含む組成物を有害生物またはその環境に施用するステップを含むが、手術または治療による人または動物の身体の治療のための方法および人または動物の身体において実施される診断方法を除く。

【0323】

表1、2および3から選択される式Iの化合物と、上記の1つまたは複数の活性成分とを含む混合物は、例えば、単一のレディミックス(ready-mix)形態において、「タンクミックス」などの単一の活性成分の別個の製剤から構成される組み合わせられたスプレー混合物として、および逐次、すなわち、数時間または数日間などのかなり短い期間で次々に施用される場合、単一の活性成分の併用で施用され得る。表1、2および3から選択される式Iの化合物および上記の活性成分を施用する順序は、本発明を行うのに重要でない。

40

【0324】

本発明に係る組成物は、安定剤、例えば非エポキシ化またはエポキシ化植物油(例えば、エポキシ化ヤシ油、ナタネ油または大豆油)、消泡剤、例えばシリコン油、防腐剤、粘性調節剤、結合剤および/または粘着付与剤、肥料または特定の効果を得るための他の活性成分、例えば殺菌剤、殺真菌剤、殺線虫剤、植物活性化剤、殺軟体動物剤または除草剤などのさらなる固体または液体助剤も含み得る。

【0325】

50

本発明に係る組成物は、例えば、固体活性成分を粉砕し、篩にかけ、および／または圧縮することにより、助剤の非存在下において、および例えば、活性成分を１つまたは複数の助剤と均質混合し、および／または粉砕することにより、少なくとも１つの助剤の存在下においてそれ自体公知の方法で調製される。この組成物の調製のためのこれらの方法およびこれらの組成物の調製のための化合物Ⅰの使用も本発明の主題である。

【０３２６】

この組成物のための施用方法、すなわち、噴霧、霧化 (a t o m i z i n g)、散布、はけ塗り (b r u s h i n g o n)、粉衣 (d r e s s i n g)、拡散 (s c a t t e r i n g) または注ぎかけ (p o u r i n g) (これらは、一般的な状況における意図される目的に合わせて選択されるべきである) など、上記のタイプの有害生物を防除する方法および上記のタイプの有害生物を防除するための組成物の使用が、本発明の他の主題である。典型的な濃度の比率は、 $0.1 \sim 1000 \text{ ppm}$ 、好ましくは $0.1 \sim 500 \text{ ppm}$ の活性成分である。１ヘクタール当たりの施用量は、一般に、１ヘクタール当たり $1 \sim 2000 \text{ g}$ の活性成分、特に $10 \sim 1000 \text{ g / ha}$ 、好ましくは $10 \sim 600 \text{ g / ha}$ である。

10

【０３２７】

作物保護の分野における施用の好ましい方法は、植物の茎葉への施用 (葉面施用) であり、該当する有害生物による寄生の危険性に合わせて施用頻度および施用量を選択することができる。あるいは、活性成分は、植物の生息地に液体組成物を灌注することにより、または固体形態の活性成分を植物の生息地、例えば土壌中に、例えば粒剤の形態で導入すること (土壌施用) により、根系 (全身作用) を介して植物に到達することができる。水稻植物の場合、このような粒剤は、水田に計量供給され得る。

20

【０３２８】

本発明の化合物およびその組成物は、上記のタイプの有害生物からの、植物繁殖材料、例えば果実、塊茎または穀粒などの種子、または苗の保護にも好適である。繁殖材料は、植え付けの前にこの化合物で処理され得、例えば、種子は、種まきの前に処理され得る。あるいは、この化合物は、種子仁を液体組成物に浸漬することにより、または固体組成物の層を塗布することにより種子仁に塗付され得る (コーティング)。繁殖材料が施用の場所に植え付けられる場合、この組成物を、例えばドリルまき (d r i l l i n g) の際に畝間に施用することも可能である。植物繁殖材料のためのこれらの処理方法およびこのように処理された植物繁殖材料は、本発明のさらなる主題である。典型的な処理率は、植物および防除される有害生物／真菌に応じて決まり、一般に、 100 kg の種子当たり $1 \sim 200 \text{ g}$ 、好ましくは 100 kg の種子当たり $5 \sim 150 \text{ g}$ (100 kg の種子当たり $10 \sim 100 \text{ g}$ など) である。

30

【０３２９】

種子という用語は、真正種子 (t r u e s e e d)、種子片、吸枝、トウモロコシ粒 (c o r n)、鱗茎、果実、塊茎、穀粒、根茎、挿し木、挿し芽 (c u t s h o o t) などを含むがこれらに限定されないあらゆる種類の種子および植物の珠芽を包含し、好ましい実施形態において、真正種子を意味する。

【０３３０】

本発明は、式Ⅰの化合物で被覆または処理されるかあるいはそれを含有する種子も含む。「で被覆または処理されるかおよび／またはそれを含有する」という用語は、一般に、活性成分が、ほとんどの場合、施用時に種子の表面上にあるが、施用方法に応じて、成分の一部が、程度の差はあるが、種子材料中に浸透し得ることを示す。前記種子製品が (再度) 植え付けられるとき、活性成分を吸収し得る。一実施形態において、本発明は、式 (Ⅰ) の化合物が付着された植物繁殖材料を利用可能にする。さらに、これにより、式 (Ⅰ) の化合物で処理された植物繁殖材料を含む組成物が利用可能になる。

40

【０３３１】

種子処理は、種子粉衣、種子コーティング、種子散布、種子浸漬および種子ペレットティング (p e l l e t i n g) など、当該技術分野において公知のすべての好適な種子処理

50

技術を含む。式 (I) の化合物の種子処理適用は、種まきの前または種まき / 種子の植え付けの際に噴霧または種子を散布することなどによる、任意の公知の方法によって行われ得る。

【 0 3 3 2 】

生物学の実施例：

実施例 B 1：タバココナジラミ (*Bemisia tabaci*) (綿コナジラミ) に対する活性：摂食 / 接触活性

綿の葉片を 24 ウェルマイクロタイタープレート中の寒天の上に置き、10'000 ppm の DMSO ストック溶液から調製したテスト水溶液を噴霧した。乾燥させた後、葉片にコナジラミの成虫を外寄生させた。インキュベーションの 6 日後にサンプルを死亡率について確認した。

10

【 0 3 3 3 】

以下の化合物が 200 ppm の施用量で少なくとも 80 % の死亡率をもたらした：A 2、A 6、A 8、A 9 および A 10。

【 0 3 3 4 】

実施例 B 2：ジアブロチカバルテアタ (*Diabrotica balteata*) (コーンルートワーム) に対する活性

24 ウェルマイクロタイタープレート中における寒天層の上に置いたトウモロコシの芽を、吹付けにより 10'000 ppm の DMSO ストック溶液から調製したテスト水溶液で処理した。乾燥させた後、プレートに L2 幼虫 (ウェル毎に 6 ~ 10 匹) を外寄生させた。外寄生の 4 日後にサンプルを死亡率および成長阻害について未処理のサンプルと比して評価した。

20

【 0 3 3 5 】

以下の化合物が 200 ppm の施用量で 2 種のカテゴリ (死亡率または成長阻害) の少なくとも一方において少なくとも 80 % の効果をもたらした：A 2、A 3、A 4、A 6、A 7、A 8、A 9、A 10 および A 20。

【 0 3 3 6 】

実施例 B 3：モモアカアブラムシ (*Myzus persicae*) (モモアカアブラムシ) に対する活性：摂食 / 接触活性

ヒマワリの葉片を 24 ウェルマイクロタイタープレート中の寒天の上に置き、10'000 ppm の DMSO ストック溶液から調製したテスト水溶液を噴霧した。乾燥させた後、葉片に様々な齢数のアブラムシ個体群を外寄生させた。外寄生の 6 日後にサンプルを死亡率について評価した。

30

【 0 3 3 7 】

以下の化合物が 200 ppm の施用量で少なくとも 80 % の死亡率をもたらした：A 2、A 3、A 4、A 5、A 8、A 9、A 10、A 13、A 14 および A 18。

【 0 3 3 8 】

実施例 B 4：モモアカアブラムシ (*Myzus persicae*) (モモアカアブラムシ) に対する活性：浸透移行活性

様々な齢数のアブラムシ個体群を外寄生させたエンドウの実生の根を、10'000 ppm の DMSO ストック溶液から調製したテスト水溶液中に直接入れた。実生をテスト溶液に入れてから 6 日後にサンプルを死亡率について評価した。

40

【 0 3 3 9 】

以下の化合物が 24 ppm のテスト量で少なくとも 80 % の死亡率をもたらした：A 2、A 3、A 5、A 10、A 13、A 14、A 15、A 17、A 18 および A 20。

【 0 3 4 0 】

実施例 B 5：コナガ (*Plutella xylostella*) (コナガ) に対する活性

人工餌料の入った 24 - ウェルマイクロタイタープレートを、ピペットにより 10'000 ppm の DMSO ストック溶液から調製したテスト水溶液で処理した。乾燥させた後

50

、プレートにL2幼虫（ウェル毎に10～15匹）を外寄生させた。外寄生の5日後にサンプルを死亡率および成長阻害について未処理のサンプルと比して評価した。

【0341】

以下の化合物が200ppmの施用量で2種のカテゴリ（死亡率または成長阻害）の少なくとも一方において少なくとも80%の効果をもたらした：A2、A3、A4、A6、A8、A9、A10、A13、A14およびA19。

【0342】

実施例B6：エジプトヨトウ（*Spodoptera littoralis*）（エジプトヨトウ）に対する活性

ピペットによりテスト化合物を10'000ppmのDMSOストック溶液から24 - ウェルプレートに採取し、寒天と混合した。レタスの種子を寒天の上に置き、マルチウェルプレートを同様に寒天を含有する他のプレートで閉じた。7日後、化合物は根により吸収されており、レタスが蓋プレート中で育っていた。次いでレタスの葉を蓋プレート中に切り取った。スポドプテラ（*Spodoptera*）の卵をピペットでプラスチック製のステンシルを介して湿性のゲル吸取り紙上にとり、蓋プレートをこれで閉じた。外寄生の6日後にサンプルを死亡率、摂食阻害効果および成長阻害について未処理のサンプルと比して評価した。

10

【0343】

以下の化合物が12.5ppmのテスト量で3つのカテゴリ（死亡率、摂食阻害または成長阻害）の少なくとも1つにおいて少なくとも80%の効果をもたらした：A2、A8

20

【0344】

実施例B7：ネッタイシマカ（*Aedes aegypti*）（ネッタイシマカ）に対する活性

エタノール中に200ppmの施用量でのテスト溶液を12ウェル組織培養プレートに適用した。沈着物を乾燥させてから、2～5日齢のネッタイシマカ（*Aedes aegypti*）のメスの成虫5匹を各ウェルに入れ、コットンウールプラグ中の10%スクロース溶液で維持した。導入から1時間後にノックダウンのアセスメントを行い、導入後の24時間および48時間で死亡率を評価した。

30

【0345】

例えば、以下の化合物が48時間および/または24時間後にネッタイシマカ（*Aedes aegypti*）の少なくとも80%防除をもたらした：A1およびA2。

【0346】

実施例B8：エジプトヨトウ（*Spodoptera littoralis*）（エジプトヨトウ）に対する活性

綿の葉片を24ウェルマイクロタイタープレート中の寒天の上に置き、10'000ppmのDMSOストック溶液から調製したテスト水溶液を噴霧した。乾燥させた後、葉片に5匹のL1幼虫を外寄生させた。外寄生の3日後にサンプルを死亡率、摂食阻害効果および成長阻害について未処理のサンプルと比して評価した。死亡率、摂食阻害効果および成長阻害のカテゴリの少なくとも1つが未処理のサンプルよりも高い場合、テストサンプルによるエジプトヨトウ（*Spodoptera littoralis*）の防除がもたらされている。

40

【0347】

以下の化合物が200ppmの施用量で少なくとも80%の防除をもたらした：A2、A3、A5、A6、A7、A8、A9、A10、A19およびA20。

【0348】

実施例B9：ユースキスツスヘロス（*Euschistus heros*）（ネオトロピカルブラウンスティンクバグ（*Neotropical Brown Stink Bug*））に対する活性

24ウェルマイクロタイタープレート中の寒天上のダイズの葉に、10'000ppm

50

のDMSOストック溶液から調製したテスト水溶液を噴霧した。乾燥させた後、葉にN2若虫を外寄生させた。外寄生の5日後にサンプルを死亡率および成長阻害について未処理のサンプルと比して評価した。

【0349】

以下の化合物が200ppmの施用量で2種のカテゴリ（死亡率または成長阻害）の少なくとも一方において少なくとも80%の効果をもたらした：A5、A8、A9、A13、A14、A18およびA20。

【0350】

実施例B10：ハマダラカ（*Anopheles stephensi*）（インディアンマラリアカ（*Indian malaria mosquito*））に対する活性

試験溶液をエタノール中200ppmの施用量で12ウェル組織培養プレートに入れた。堆積物を乾燥させてから、5匹の2～5日齢の雌成虫ハマダラカ（*Anopheles stephensi*）を各ウェルに加え、脱脂綿の塊中の10%のスクロース溶液で育てた。ノックダウンの評価を導入の1時間後に行い、死亡率を導入の24時間後および48時間後に評価した。

【0351】

例えば、以下の化合物が48時間後および/または24時間後にハマダラカ（*Anopheles stephensi*）の少なくとも80%防除を示した：A2。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/057650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D401/14 C07D405/14 A01N43/40 C07D417/14 C07D471/04
A01N43/90

ADD.

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)

C07D A01N

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)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/144826 A1 (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH]) 1 October 2015 (2015-10-01) cited in the application page 1, line 1 - line 4 page 1, line 12 - page 2, line 14 claims 1-9 -----	1-15
A	WO 2015/163478 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 29 October 2015 (2015-10-29) the whole document -----	1-15

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

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier application or patent but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 2017

Date of mailing of the international search report

11/05/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koch, Kristian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/057650

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015144826 A1	01-10-2015	CA 2942845 A1 CN 106488914 A EP 3122740 A1 KR 20160138038 A WO 2015144826 A1	01-10-2015 08-03-2017 01-02-2017 02-12-2016 01-10-2015
-----	-----	-----	-----
WO 2015163478 A1	29-10-2015	CN 106231905 A EP 3135114 A1 WO 2015163478 A1	14-12-2016 01-03-2017 29-10-2015
-----	-----	-----	-----

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード(参考)
A 0 1 N 43/78 (2006.01)		A 0 1 N 43/78		1 0 1	
A 0 1 N 43/90 (2006.01)		A 0 1 N 43/90		1 0 5	
A 0 1 P 7/04 (2006.01)		A 0 1 N 43/90		1 0 2	
A 0 1 M 1/20 (2006.01)		A 0 1 P 7/04			
		A 0 1 M 1/20		A	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ

(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信

(74)代理人 100196405
弁理士 小松 邦光

(72)発明者 ユング ピエール ジョゼフ マルセル
スイス 4 3 3 2 シュタイン シャッフハウザーシュトラッセ シンジェンタ クロップ プロ
テクション アクチェンゲゼルシャフト内

(72)発明者 ミューレバッハ ミヒエル
スイス 4 3 3 2 シュタイン シャッフハウザーシュトラッセ シンジェンタ クロップ プロ
テクション アクチェンゲゼルシャフト内

(72)発明者 エドマンズ アンドリュー
スイス 4 3 3 2 シュタイン シャッフハウザーシュトラッセ シンジェンタ クロップ プロ
テクション アクチェンゲゼルシャフト内

(72)発明者 ラワル ギリシュ
インド 4 0 3 1 1 0 ゴア イルハス コーリム シンジェンタ バイオサイエンシース プラ
イベート リミテッド サンタ モニカ ワークス内

(72)発明者 シケルヴァル ヴィカス
インド 4 0 3 1 1 0 ゴア イルハス コーリム シンジェンタ バイオサイエンシース プラ
イベート リミテッド サンタ モニカ ワークス内

(72)発明者 パッパ ジャガディシュ
インド 4 0 3 1 1 0 ゴア イルハス コーリム シンジェンタ バイオサイエンシース プラ
イベート リミテッド サンタ モニカ ワークス内

F ターム(参考) 2B121 AA12 AA13 AA16 AA17 CA51 CB02 CB17 EA05 EA06
4C050 AA01 BB07 CC16 EE01 FF10 GG05 HH04
4C063 AA03 BB01 CC41 CC62 DD12 DD41 EE03
4C065 AA04 BB03 CC01 DD04 EE02 HH06 JJ09 KK09 LL01 PP09
PP12
4H011 AC01 BB09 BB10 DA02 DA04 DA06 DA15 DA16