

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5276660号
(P5276660)

(45) 発行日 平成25年8月28日 (2013. 8. 28)

(24) 登録日 平成25年5月24日 (2013. 5. 24)

(51) Int. Cl.	F I
AO1N 47/40 (2006.01)	AO1N 47/40 Z
AO1P 21/00 (2006.01)	AO1P 21/00
AO1C 1/08 (2006.01)	AO1C 1/08

請求項の数 2 (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願2010-517071 (P2010-517071)	(73) 特許権者	501035309
(86) (22) 出願日	平成20年7月8日 (2008. 7. 8)		ダウ アグロサイエンシズ エルエルシ
(65) 公表番号	特表2010-534207 (P2010-534207A)		ー
(43) 公表日	平成22年11月4日 (2010. 11. 4)		アメリカ合衆国 インディアナ州 462
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/069415		68, インディアナポリス, ジオンス
(87) 国際公開番号	W02009/014891		ヴィレ ロード, 9330
(87) 国際公開日	平成21年1月29日 (2009. 1. 29)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成23年6月27日 (2011. 6. 27)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	60/961, 319	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成19年7月20日 (2007. 7. 20)		弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100126354
			弁理士 藤田 尚

最終頁に続く

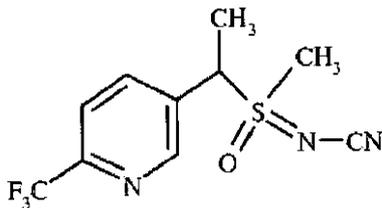
(54) 【発明の名称】 植物の成長力の増大

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式：

【化 7 2】



10

を有する化合物を含む溶液に、発芽して植物に成長を始めることができる種子を浸漬することを含み、土壌表面上の前記植物の重量を増大するための方法であって、前記浸漬を、前記種子の植え付け前に行う、方法。

【請求項 2】

前記種子が、トウモロコシ種子である、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

20

本出願は、2007年7月20日出願の米国仮特許出願第60/961,319号の優先権を主張するものであり、その開示全体が参照によって本明細書に組み入れられる。

【0002】

本明細書に開示する本発明は殺虫剤の分野に関し、害虫を防除するためのその使用、および植物の成長力を増大するためのその使用に関する。

【背景技術】

【0003】

害虫は、毎年、世界中で何百万もの人の死亡を引き起こす。さらに、農業に損失をもたらす害虫が1万種以上存在する。これら農業の損失は、毎年、何十億ドル(米ドル)もの金額になる。シロアリは、家などの様々な建造物に損失をもたらす。これらシロアリの損失は、毎年、何十億ドル(米ドル)もの金額になる。最後に注目することとして、多くの貯蔵食品の害虫は、貯蔵食品を食べ、品質を落とす。これら貯蔵食品の損失は、毎年、何十億ドル(米ドル)もの金額になるが、さらに重要なことに人間から必要な食品を奪う。

【0004】

新しい殺虫剤が深刻に必要とされている。現在の使用において、昆虫は殺虫剤に対する抵抗性を獲得しつつある。何百種類もの昆虫が、1つまたは複数の殺虫剤に対して抵抗性である。DDT、カルバメート、および有機リンなどの、いくつかの古い殺虫剤に対する抵抗性の獲得はよく知られている。しかし、いくつかの新しい殺虫剤に対する抵抗性も獲得している。したがって、新しい殺虫剤、特に新しい作用機序を有する殺虫剤が必要とされている。さらに、植物の成長力を増大することができる殺虫剤が特に必要とされている。

【発明の概要】

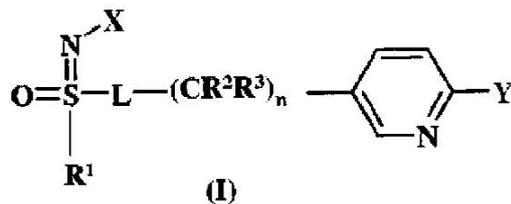
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、式(I)の化合物に関する。

【0006】

【化1】



[式中、

XはNO₂、CN、またはCOOR⁴を表し、

Lは単結合またはR¹を表し、SおよびLは一緒になって4員環、5員環または6員環を表し、

R¹は(C₁~C₄)アルキルを表し、

R²およびR³は独立に水素、メチル、エチル、フルオロ、クロロ、またはブロモを表し、

nは0~3の整数であり、

Yは(C₁~C₄)ハロアルキルを表し、

R⁴は(C₁~C₃)アルキルを表す]。

【0007】

式(I)の好ましい化合物は、以下のクラスを含む。

(1) XがNO₂またはCNであり、最も好ましくはCNである、式(I)の化合物。

(2) YがCF₃である、式(I)の化合物。

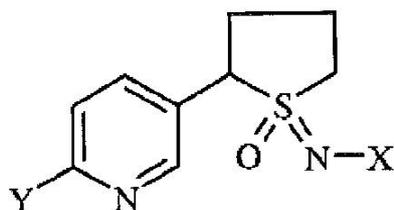
(3) R²およびR³が、独立に、水素、メチル、またはエチルを表す、式(I)の化合

物。

(4) R¹、S、およびLが一緒になって飽和5員環を形成し、nが0である、すなわち構造：

【0008】

【化2】



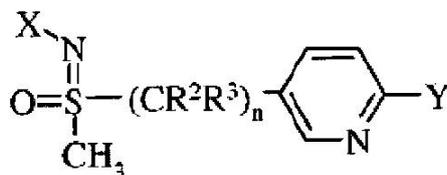
10

を有する、式(I)の化合物。

(5) R¹がCH₃を表し、Lが単結合を表す、すなわち構造：

【0009】

【化3】



20

[式中、

n = 1 ~ 3であり、最も好ましくはn = 1である]

を有する、式(I)の化合物。

【0010】

当業者であれば、最も好ましい化合物は、一般的に、上記の好ましいクラスの組合せからなるものであることを理解されよう。

30

【0011】

本発明は、式(I)の化合物を調製するための新規な方法、ならびに新規な組成物 (compositions) および使用の方法も提供し、これらを以下に詳しく記載する。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本明細書に開示する化合物は、2007年2月9日出願の米国特許出願第11/704,842号に開示するものであり、その開示の全文が参照によって本明細書に援用される。

【0013】

本明細書を通して、温度は全てセ氏温度で示し、パーセント値は全て別段の記載がなければ重量パーセント値である。

40

【0014】

他の方法で特に限定されなければ、本明細書で用いるアルキルの語 (アルコキシなどの派生語を含む) には、直鎖、分枝鎖、および環状基が含まれる。したがって、典型的なアルキル基は、メチル、エチル、1-メチルエチル、プロピル、1,1-ジメチルエチル、およびシクロプロピルである。ハロアルキルの語には、ハロゲンの全ての組合せが含まれる、1個から最大の可能な数までのハロゲン原子で置換されているアルキル基が含まれる。ハロゲンの語には、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素が含まれ、フッ素が好ましい。

【0015】

本発明の化合物は、1つまたは複数の立体異性体として存在することができる。様々な

50

立体異性体には、幾何異性体、ジアステレオマー、およびエナンチオマーが含まれる。したがって、本発明の化合物には、ラセミ混合物、個々の立体異性体、および光学活性な混合物が含まれる。当業者であれば、ある立体異性体が他の立体異性体よりも活性であり得ることを理解されよう。個々の立体異性体および光学活性な混合物は、選択的な合成手順によって、分割した出発材料を用いて従来の合成手順によって、または従来の分割の手順によって得ることができる。

【0016】

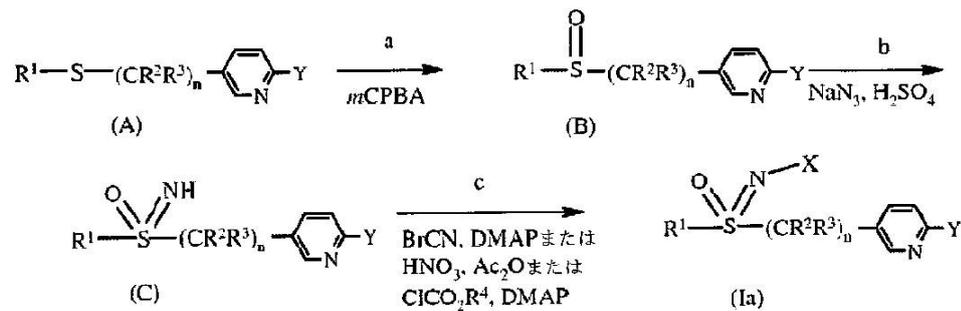
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X 、および Y が先に定義されている通りであり、 L が単結合である式(Ia)の化合物は、スキームAに図示する方法によって調製することができる。

10

【0017】

【化4】

スキームA



20

【0018】

スキームAのステップaにおいて、式(A)の硫黄化物を0 未満の極性溶媒中メタ-クロロペルオキシ安息香酸(mCPBA)で酸化すると式(B)のスルホキドが得られる。ほとんどの場合においてジクロロメタンが酸化に好ましい溶媒である。

【0019】

スキームAのステップbにおいて、スルホキド(B)を、加熱下、非プロトン溶媒中濃硫酸の存在下、アジ化ナトリウムでイミン化(iminated)すると式(C)のスルホキシイミン(sulfoximine)が得られる。ほとんどの場合においてクロロホルムがこの反応に好ましい溶媒である。

30

【0020】

スキームAのステップcにおいて、スルホキシイミン(C)の窒素を、塩基の存在下、臭化シアンでシアン化し、または穏やかに上げた温度下で、無水酢酸の存在下、硝酸でニトロ化し、または4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)などの塩基の存在下アルキル(R^4)クロロホルメートでカルボキシル化すると、N-置換されたスルホキシイミン(Ia)が得られる。効率的にシアン化およびカルボキシル化するには塩基が必要とされ、好ましい塩基はDMAPであり、効率的なニトロ化反応のための触媒として硫酸が用いられる。

40

【0021】

X がCNを表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および Y が先に定義した通りである式(Ia)の化合物は、スキームBに図示する、穏やかで効率的な方法によって調製することができる。

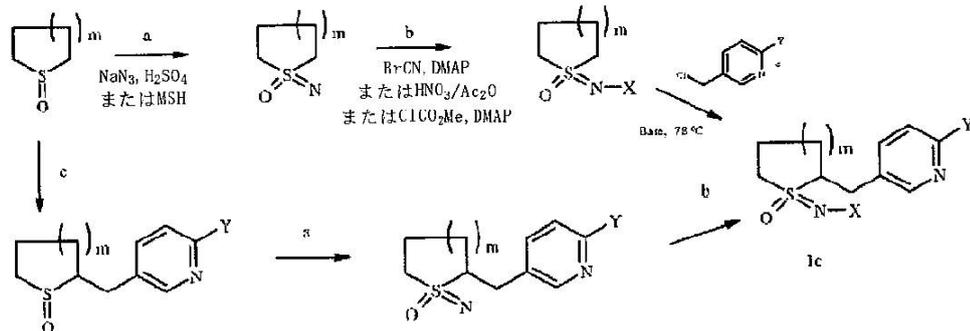
【0022】

mが0、1、または2である、スキームDに図示する方法によって調製することができる。

【0028】

【化7】

スキームD



10

【0029】

スキームAのステップbに類似するスキームDのステップaにおいて、スルホキシドを、濃硫酸の存在下アジ化ナトリウムで、または極性非プロトン溶媒中O-メチルスルホニルヒドロキシルアミンでイミン化(iminate)して、スルホキシミンを得る。クロロホルムまたはジクロロメタンが好ましい溶媒である。

20

【0030】

スキームAのステップcに類似するスキームDのステップbにおいて、スルホキシミンの窒素を、臭化シアンでシアン化(cyanate)し、または硝酸でニトロ化、その後還流条件下で無水酢酸で処理し、またはDMA Pなどの塩基の存在下でメチルクロロホルメートでカルボキシル化して、N-置換した環状スルホキシミンがもたらされ得る。効率的なシアン化(cyanation)およびカルボキシル化には塩基が必要とされ、好ましい塩基はDMA Pであり、一方効率的なニトロ化反応のための触媒として硫酸が用いられる。

【0031】

スキームDのステップcにおいて、N-置換されたスルホキシミンの炭素は、KHMDSまたはブチルリチウム(BuLi)などの塩基の存在下で芳香族複素環のハロゲン化メチルでアルキル化されて、所望のN-置換されたスルホキシミンがもたらされ得る。好ましいハロゲン化物は、臭化物、塩化物、またはヨウ化物であってよい。

30

【0032】

あるいは、式(1c)の化合物は、スキームDに対して上記に記載したそれぞれステップc、a、およびbを用いて、最初にスルホキシドのアルキル化で置換したスルホキシドをもたらし、次いでスルホキシドのイミン化(imination)、その後得られたスルホキシミンのN-置換によって調製され得る。

【0033】

スキームAにおける出発のスルフィド(A)は、スキームE、F、G、H、IおよびJに図示するように異なる方法において調製することができる。

40

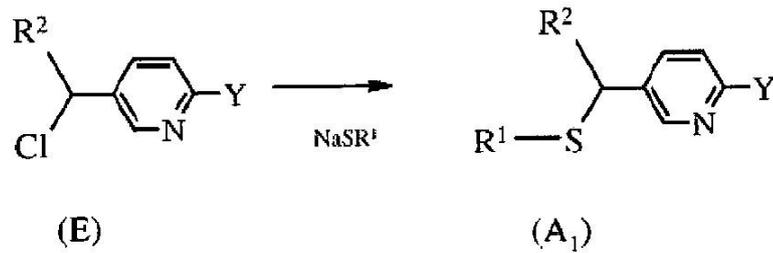
【0034】

スキームEにおいて、 R^1 、 R^2 、およびYが先に定義した通りであり、 $n = 1$ であり、 $\text{R}^3 = \text{H}$ である式(A₁)のスルフィドは、アルキルチオールナトリウム塩との求核置換によって、式(E)の塩化物から調製することができる。

【0035】

【化8】

スキームE



10

【0036】

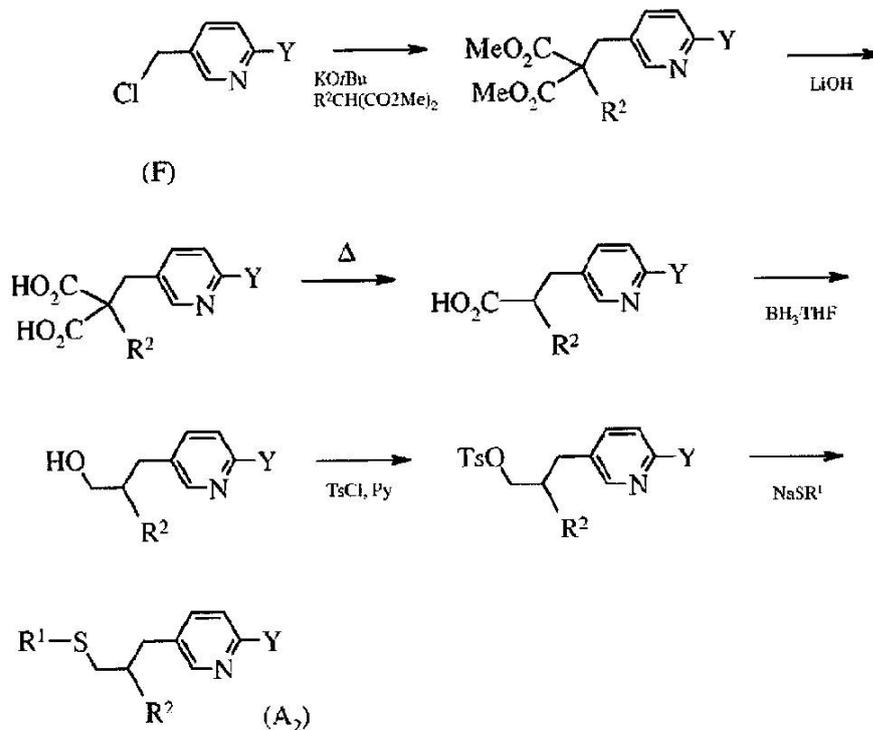
スキームFにおいて、R¹、R²、およびYが先に定義した通りであり、n = 3であり、R³ = Hである式(A₂)のスルフィドは、tert-ブトキシドカリウムなどの塩基の存在下、2-モノ置換されたメチルマロネートと反応することによって2,2-二置換されたマロネートを生成し、塩基性の条件下で加水分解して二価酸を形成し、加熱により二価酸を脱炭酸反応して一酸を生成し、一酸をボラン-テトラヒドロフラン錯体で還元してアルコールを生成し、アルコールをピリジンなどの塩基の存在下でトルエンシルホニルクロライド(トシルクロライド)でトシル化してトシル化物を生じ、トシル化物を所望のチオールのナトリウム塩で置換することによって式(F)の塩化物から調製することができる。

20

【0037】

【化9】

スキームF



30

40

【0038】

スキームGにおいて、R¹、R²、およびYが先に定義した通りであり、n = 2であり、R³ = Hである式(A₃)のスルフィドは、強塩基で脱プロトン化し、アルキルヨウ化

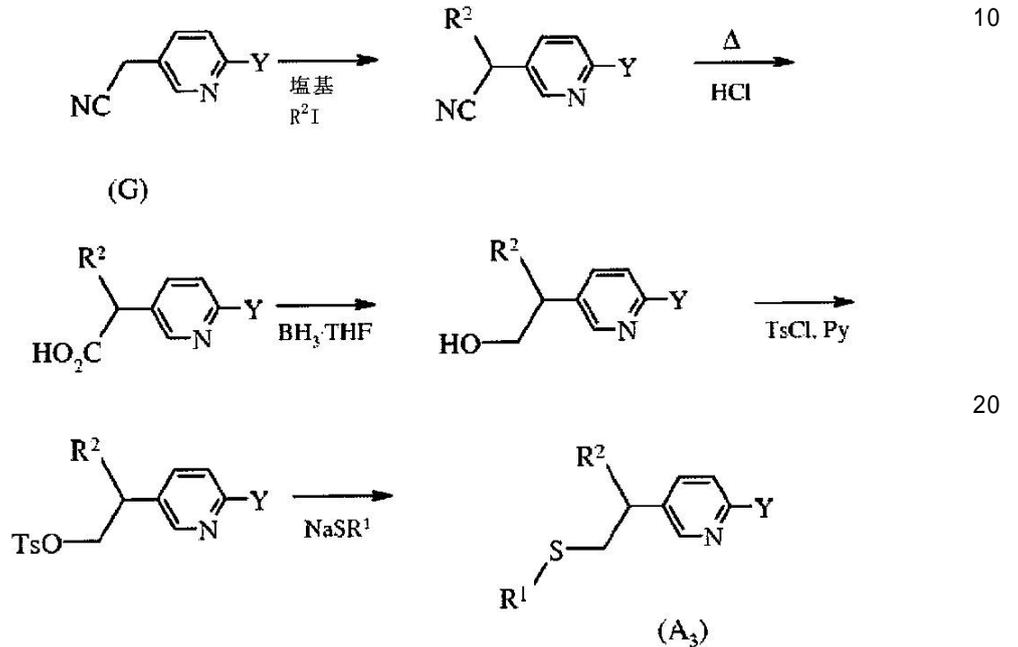
50

物でアルキル化して - アルキル化されたニトリルを生成し、HClなどの強酸の存在下で - アルキル化されたニトリルを加水分解して酸を生成し、酸をボラン - テトラヒドロフラン錯体で還元してアルコールを生成し、アルコールをピリジンなどの塩基の存在下トシルクロライドでトシル化してトシル化物を生成し、トシル化物を所望のチオールのナトリウム塩で置換することによって式(G)のニトリルから調製することができる。

【0039】

【化10】

スキームG



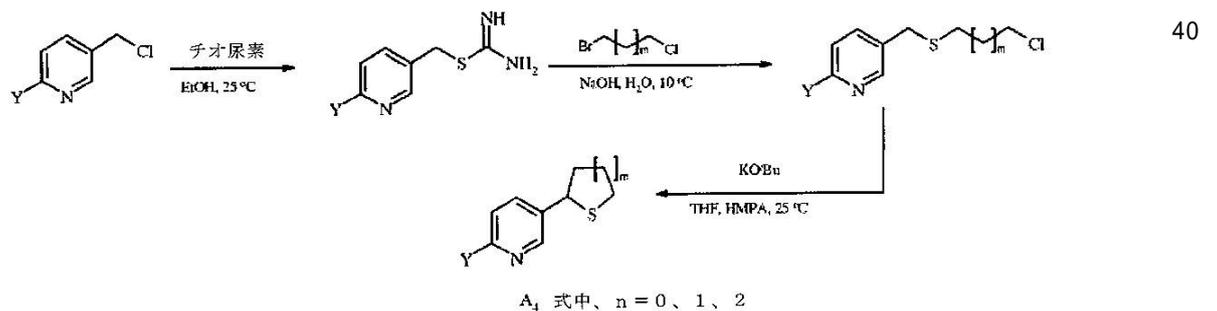
【0040】

スキームHにおいて、R¹、S、およびLが一緒になって4員、5員、または6員環を表し(m = 0、1、もしくは2)、nが0である式(A₄)のスルフィドは、対応する置換されたクロロメチルピリジンから、チオ尿素での処理、加水分解、および引き続き塩基水溶液の条件下での好適なプロモクロロアルカン(m = 0、1、または2)とのアルキル化、およびTHFなどの極性非プロトン溶媒中カリウム - t - ブトキシドなどの塩基の存在下での環化によって調製され得る。

【0041】

【化11】

スキームH



【0042】

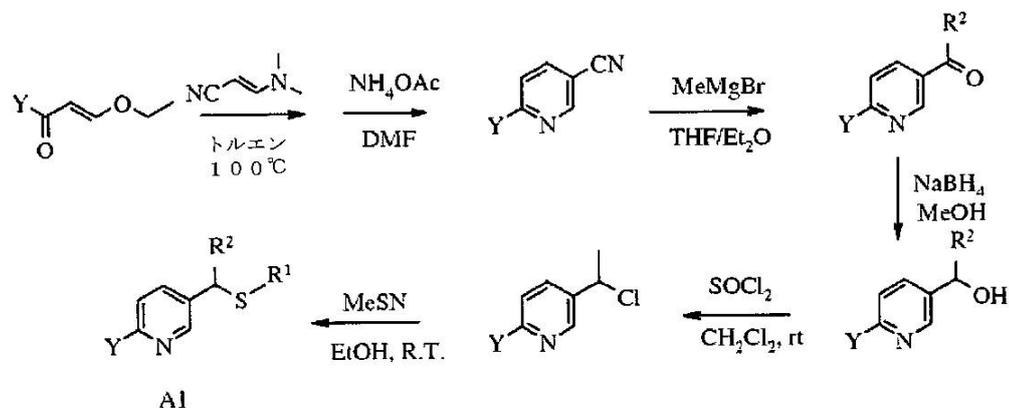
50

R^1 、 $R^2 = CH_3$ であり、 Y が先に定義した通りであり、 $R^3 = H$ である式(A₁)のスルフィドは、代替的にスキームIに図示する方法によって調製され得る。したがって、好適なエノンを経メチル-アミノアクリロニトリルとカップリングし、DMF中酢酸アンモニウムで環化して、対応する6-置換されたニコチノニトリルを得る。臭化メチルマグネシウムでの処理、水素化ホウ素ナトリウムでの還元、塩化チオニルでの塩素化、およびアルキルチオールのナトリウム塩での求核置換によって、所望のスルフィド(A₁)がもたらされる。

【0043】

【化12】

スキーム I



10

20

【0044】

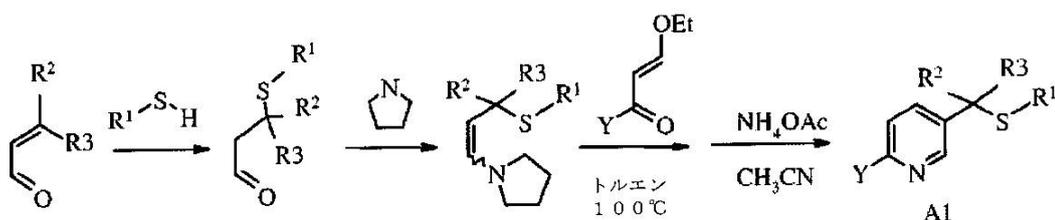
$R^1 =$ メチルまたはエチルであり、 R^2 および R^3 が、独立に、水素、メチル、またはエチルを表し、 Y が先に定義した通りである式(A₁)のスルフィドは、スキームJにおいて指示されるスキームIの変形によって調製することができ、スキームJでは、ピロリジンなどのアミンの付加から形成されるエナミンが、好適に置換されている、-不飽和アルデヒドとのある種のスルフィドのマイケル付加で、置換されたエノンとカップリングし、アセトニトリル中酢酸アンモニウムで環化されて所望のスルフィド(A₁)が得られる。

30

【0045】

【化13】

スキーム J



40

【0046】

$n = 2$ であり、 R^1 および R^2 が水素であり、 L が単結合であり、 X および Y が先に定義した通りである式(I d)のスルホキシミン化合物は、スキームKに図示する方法によって調製することができる。ジメチルスルホキシドを、0 で、シアナミドの存在下、ヨードベンゼン二酢酸で酸化して対応するスルフィリイミンを得る。反応は CH_2Cl_2 またはTHFなどの極性の求核溶媒中で行うことができる。次いで、スルフィリイミンをmCPBAで酸化する。炭酸カリウムなどの塩基を使用して、mCPBAの酸性を中和す

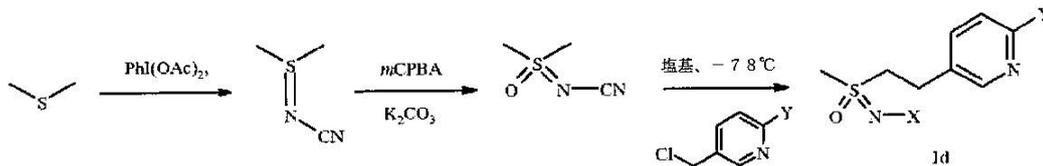
50

る。エタノールおよび水などのプロトン性極性溶媒を用いて、スルフィリミン出発材料および使用する塩基の可溶性を増大する。N-置換されたスルホキシミンの -炭素を、KHMD Sまたは臭化ブチル(BuLi)などの塩基の存在下、芳香族複素環八口ゲン化メチルでアルキル化して所望のN-置換されたスルホキシミンを得ることができる。好ましい八口ゲン化物は、臭化物、塩化物、またはヨウ化物であり得る。

【0047】

【化14】

スキームK



10

【0048】

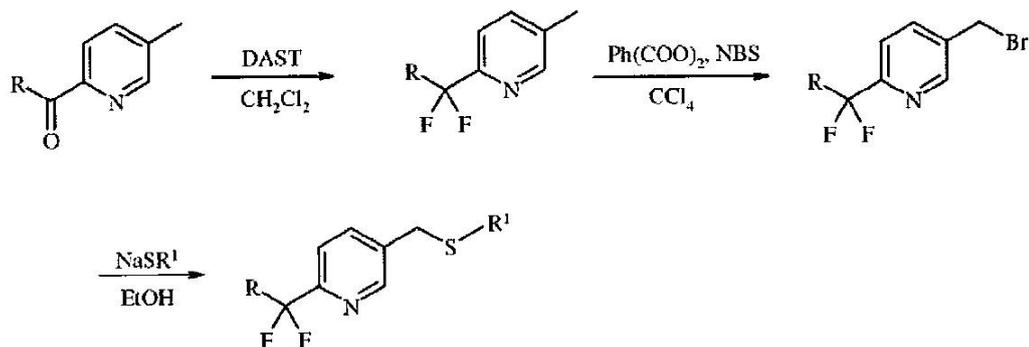
スキームLにおいて、Yがフルオロアルキル基であり、R¹が先に定義した通りであり、n = 1である式(A₁)のスルフィドは、ジエチルアミノサルファートリフルオライド(diethylaminosulfur trifluoride)(DAST)との反応によって、6-アシルピリジンまたは6-ホルミルピリジンから調製することができる。3-メチル基をNBSで引き続き八口ゲン化し、その後アルキルチオールのナトリウム塩で求核置換して所望のスルフィドが得られる。

20

【0049】

【化15】

スキームL



30

【実施例】

【0050】

実施例は、例示のためであって、本明細書に開示する本発明を本実施例に開示する実施形態だけに限定するものと解釈してはならない。

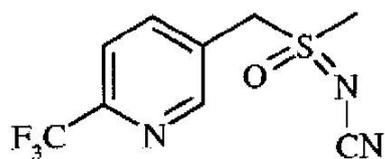
40

【0051】

[実施例I]

[(6-トリフルオロメチルピリジン-3-イル)メチル](メチル)-オキシド-4-スルファニリデンシアナミド(1)の調製

【化16】

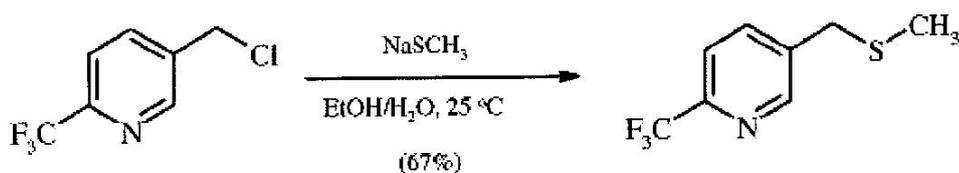


(1)

【0052】

【化17】

(A)



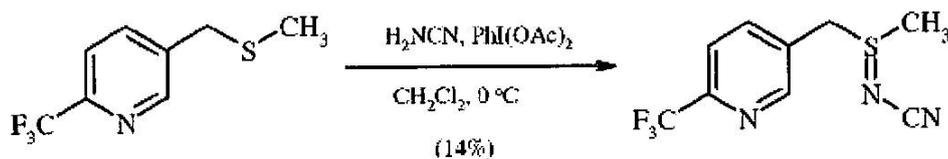
(A)

3-クロロメチル-6-(トリフルオロメチル)ピリジン(5.1g、26mmol)のジメチルスルホキシド(DMSO; 20mL)溶液に、チオメトキシドナトリウム(1.8g、26mmol)を一度に加えた。激しい発熱反応が観察され、反応液が暗色となった。反応液を1時間攪拌し、次いでさらなるチオメトキシドナトリウム(0.91g、13mmol)をゆっくりと加えた。反応液を一夜攪拌し、その後反応液をH₂Oに注ぎ、濃HClを数滴加えた。混合液をEt₂O(3×50mL)で抽出し、有機層を合わせ、塩水で洗浄し、MgSO₄で乾燥し、濃縮した。粗製の生成物をクロマトグラフィーによって精製して(Prep 500、10%アセトン/ヘキサン)淡黄色油状物のスルフィド(A)(3.6g、67%)を得た。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.6 (s, 1H), 7.9 (d, 1H), 7.7 (d, 1H), 3.7 (s, 2H), 2.0 (s, 3H); GC-MS: C₈H₈F₃NS [M]⁺の質量計算値207. 実測値207.

【0053】

【化18】

(B)



(A)

(B)

0 の、スルフィド(A)(3.5g、17mmol)およびシアナミド(1.4mg、34mmol)のCH₂Cl₂(30mL)溶液に、ヨードベンゼン二酢酸(11.0g、34mmol)を一度に加えた。反応液を30分間攪拌し、次いで、一夜、室温まで温めた。混合物をCH₂Cl₂(50mL)で希釈し、H₂Oで洗浄した。水層を酢酸エチルで抽出し(4×50mL)、CH₂Cl₂層と酢酸エチル層とを合わせたものをMgSO₄で乾燥し、濃縮した。粗製の生成物をヘキサンで粉末にし(triturated)、クロマ

10

20

30

40

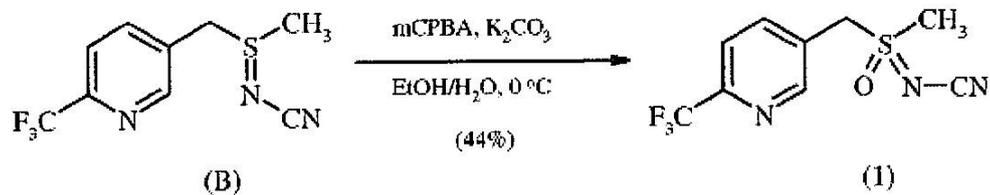
50

トグラフィーによって精製して(クロマトロン、60%アセトン/ヘキサン)黄色ゴム状のスルフィリミン(B)(0.60g、14%)を得た。IR(フィルム)3008, 2924, 2143, 1693 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 8.8 (s, 1H), 8.0 (d, 1H), 7.8 (d, 1H), 4.5 (d, 1H), 4.3 (d, 1H), 2.9 (s, 3H); LC-MS (ESI): $\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ の質量計算値248.04. 実測値248.

【0054】

【化19】

(C)



10

0 の、*m*-クロロ過安息香酸(mCPBA; 80%、1.0g、4.0mmol)のEtOH(10mL)溶液に、 K_2CO_3 (1.4g、1.0mmol)の H_2O (7mL)溶液を加えた。溶液を20分間攪拌し、次いでスルフィリミン(B)(0.60g、2.4mmol)のEtOH(20mL)溶液を一度に加えた。反応液を0で30分間攪拌し、次いで1時間かけて室温に温めた。次いで、重亜硫酸ナトリウム水溶液で反応を停止し、混合物を濃縮してエタノールを除去した。得られた混合物を CH_2Cl_2 で抽出し、有機層を合わせて MgSO_4 で乾燥し、濃縮した。粗製の生成物をクロマトグラフィーによって精製して(クロマトロン、50%アセトン/ヘキサン)オフホワイト固体のスルホキシイミン(1)(0.28g、44%)を得た。Mp = 135 ~ 137。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 8.8 (s, 1H), 8.1 (d, 1H), 7.8 (d, 1H), 4.7 (m, 2H), 3.2 (s, 3H); LC-MS (ELSD): $\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ の質量計算値264.04. 実測値263.92.

20

【0055】

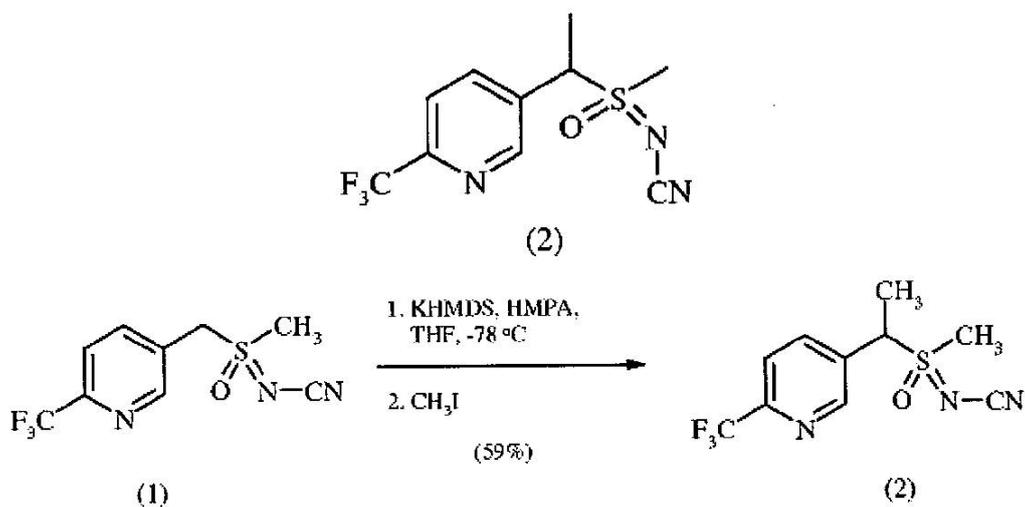
[実施例II]

[1-(6-トリフルオロメチルピリジン-3-イル)エチル](メチル)-オキシド-4-スルファニリデンシアナミド(2)の調製

30

【0056】

【化20】



40

-78 の、スルホキシイミン(1)(50mg、0.19mmol)およびヘキサメチルホスホラミド(HMPA; 17 μL 、0.10mmol)のテトラヒドロフラン(T

50

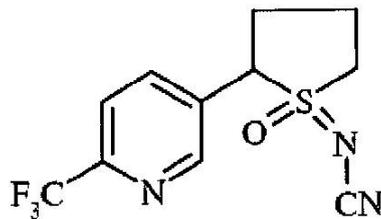
H F ; 2 m L) 溶液に、ヘキサメチルジシラザンカリウム (K H M D S ; トルエン中 0 . 5 M 、 4 2 0 μ L 、 0 . 2 1 m m o l) を滴下添加した。溶液を - 7 8 でさらに 2 0 分間攪拌し、その後ヨードメタン (1 3 μ L 、 0 . 2 1 m m o l) を加えた。反応液を 1 時間かけて室温に温め、その後飽和 N H ₄ C l 水溶液で反応を停止し、C H ₂ C l ₂ で抽出した。有機層を N a ₂ S O ₄ で乾燥し、濃縮し、粗製の生成物をクロマトグラフィーによって精製して (クロマトロン、 7 0 % アセトン / C H ₂ C l ₂) ジアステレオマーの 2 : 1 混合物のスルホキシミン (2) (無色油状物 ; 3 1 m g 、 5 9 %) を得た。¹H NMR (300 M H z , C D C l ₃) : (主ジアステレオマー) 8.8 (s , 1 H) , 8.1 (d , 1 H) , 7.8 (d , 1 H) , 4.6 (q , 1 H) , 3.0 (s , 3 H) , 2.0 (d , 3 H) ; (副ジアステレオマー) 8.8 (s , 1 H) , 8.1 (d , 1 H) , 7.8 (d , 1 H) , 4.6 (q , 1 H) , 3.1 (s , 3 H) , 2.0 (d , 3 H) ; LC-MS (E L S D) : C ₁₀H ₁₀F ₃N ₃O S [M + H] ⁺ の質量計算値 278.06 . 実測値 278.05 .

【 0 0 5 7 】

[実施例 I I I]

2 - (6 - トリフルオロメチルピリジン - 3 - イル) - 1 - オキシド - テトラヒドロ - 1 H - 1 , 4 - チエン - 1 - イリデンシアナミド (3) の調製

【 化 2 1 】

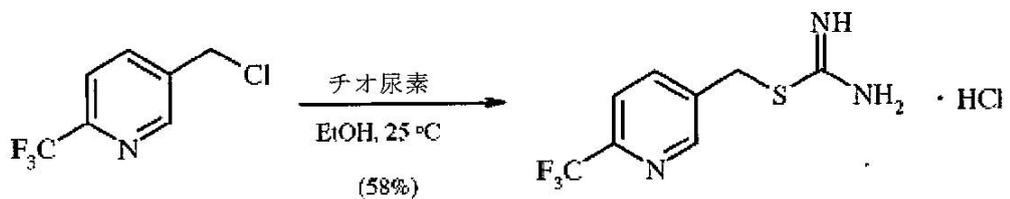


(3)

【 0 0 5 8 】

【 化 2 2 】

(A)



(A)

チオ尿素 (1 . 2 g 、 1 6 m m o l) の E t O H (2 5 m L) 懸濁液に、 3 - クロロメチル - 6 - (トリフルオロメチル) ピリジンの E t O H (1 0 m L) 溶液を加えた。懸濁液を室温で 2 日間攪拌し、その間に白色の沈殿物が形成された。沈殿物をろ過して、白色固体の所望のアミジン塩酸塩 (2 . 4 g 、 5 8 %) を得た。M p = 1 8 6 ~ 1 8 8 。生成物を精製するためのさらなる試みは行わなかった。¹H NMR (300 M H z , C D C l ₃) : 8.9 (b s , 4 H) , 8.4 (s , 1 H) , 7.6 (d , 1 H) , 7.3 (d , 1 H) , 4.2 (s , 2 H) ; LC-MS (E L S D) : C ₈H ₈F ₃N ₃S [M + H] ⁺ の質量計算値 236.05 . 実測値 236.01 .

【 0 0 5 9 】

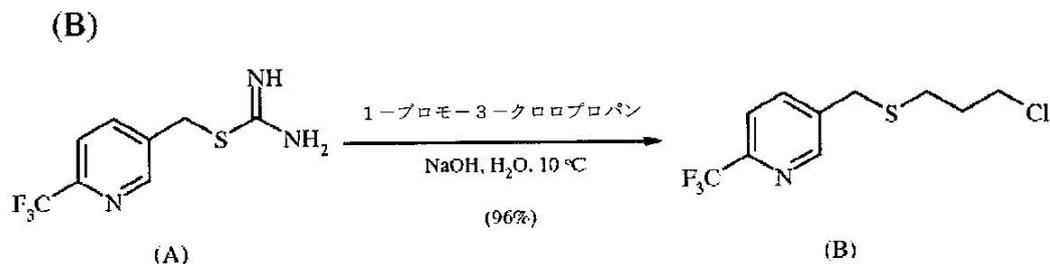
10

20

30

40

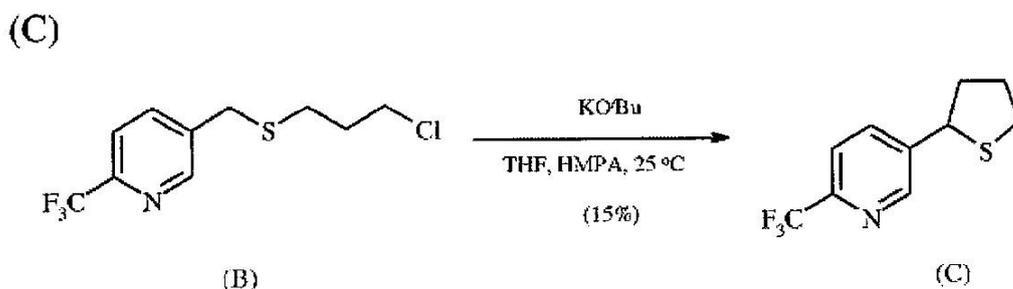
【化23】



10 のアミジン塩酸塩 (A) (1.8 g、6.8 mmol) の H₂O (12 mL) 溶液に、10 N NaOH (0.68 mL、6.8 mmol) を加え、白色沈殿物の形成がもたらされた。懸濁液を 100 で 30 分間加熱し、次いで 10 に冷却して戻した。次いで、さらなる 10 N NaOH (0.68 mL、6.8 mmol) を加え、引き続き 1-ブロモ-3-クロロプロパン (0.67 mL、6.8 mmol) を一度に加えた。反応液を室温で一晩攪拌し、次いで CH₂Cl₂ で抽出した。有機層を合わせ、塩水で洗浄し、Na₂SO₄ で乾燥し、濃縮し、無色油状物のスルフィド (B) (1.7 g、96%) を得た。生成物を精製するためのさらなる試みは行わなかった。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.6 (s, 1H), 7.8 (d, 1H), 7.6 (d, 1H), 3.8 (s, 2H), 3.6 (t, 2H), 2.6 (t, 2H), 2.0 (五重線, 2H).

【0060】

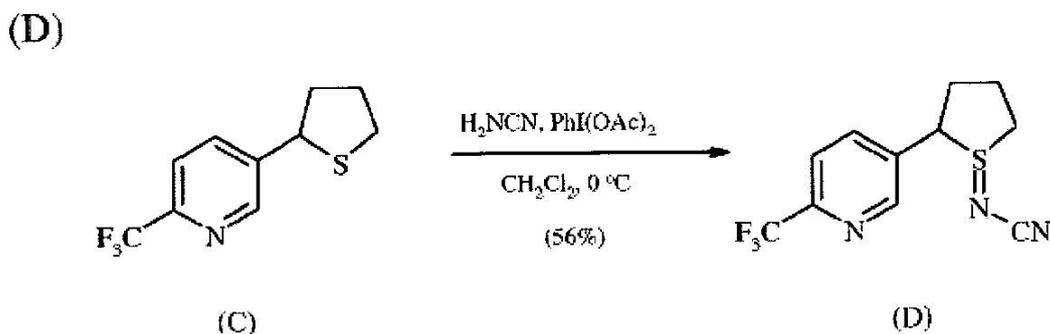
【化24】



tert-ブトキシドカリウム (1.5 g、13 mmol) の THF (12 mL) 懸濁液に HMPA (1.7 mL、10 mmol) を加え、引き続きスルフィド (B) (1.8 g、6.7 mmol) の THF 溶液 (3 mL) を滴下添加した。反応液を室温で一晩攪拌し、引き続きクロマトグラフィー (Biotage、40% EtOAc / ヘキサン) によって濃縮および精製して、橙色油状物の環状生成物 (C) (230 mg、15%) を得た。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.7 (s, 1H), 8.0 (d, 1H), 7.6 (d, 1H), 4.6 (dd, 1H), 3.2 (m, 1H), 3.1 (m, 1H), 2.5 (m, 1H), 2.3 (m, 1H), 2.1-1.9 (m, 2H).

【0061】

【化25】



10

20

30

40

50

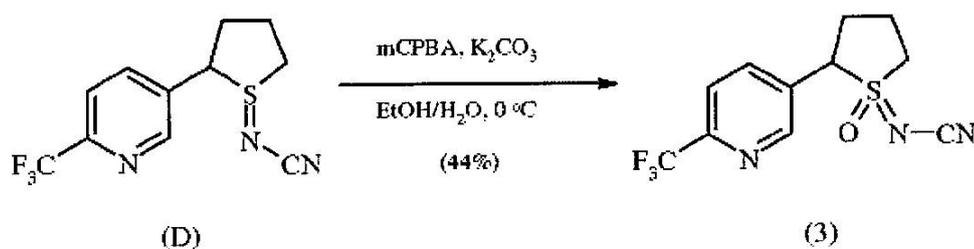
0 のスルフィド (C) (230 mg、0.99 mmol) およびシアナミド (83 mg、2.0 mmol) の CH_2Cl_2 (5 mL) 溶液に、ヨードベンゼン二酢酸 (350 mg、1.1 mmol) を一度に加えた。反応液を3時間攪拌し、次いで濃縮し、粗製生成物をクロマトグラフィーによって精製して (クロマトロン、50%アセトン/ヘキサン) 橙色油状物のスルフィルイミン (D) (150 mg、ジアステレオマーの混合物、56%) を得た。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 8.8 (s, 1H), 7.9 (d, 1H), 7.8 (d, 1H), 4.8 (dd, 1H), 3.5 (m, 2H), 2.9-2.7 (m, 2H), 2.6 (m, 1H), 2.3 (m, 1H).

【0062】

【化26】

10

(E)



20

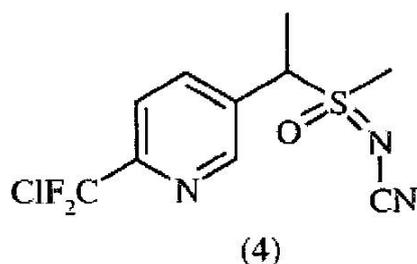
0 の mCPBA (80%、180 mg、0.82 mmol) の EtOH (3 mL) 溶液に、 K_2CO_3 (230 mg、1.7 mmol) の H_2O (1.5 mL) 溶液を加えた。溶液を20分間攪拌し、次いでスルフィルイミン (D) (150 mg、0.55 mmol) の EtOH (2 mL) 溶液を一度に加えた。反応液を0 で45分間攪拌し、その後溶媒を別々のフラスコ中にデカントし、濃縮して白色固体を得た。固体を CHCl_3 中スラリー状にし、ろ過し、濃縮して無色油状物の純粋なスルホキシイミン (3) (72 mg、44%) を得た。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): (ジアステレオマーの1.5:1の混合物) 8.8 (s, 2H), 8.0 (d, 2H), 7.8 (d, 2H), 4.7 (q, 1H), 4.6 (q, 1H), 4.0-3.4 (m, s, 4H), 3.0-2.4 (m, 8H); LC-MS (ELSD): $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ の質量計算値290.06. 実測値289.99.

【0063】

[実施例IV]

(1 - {6 - [クロロ(ジフルオロ)メチル]ピリジン-3-イル}エチル)(メチル)-オキシド-⁴-スルファニリデンシアナミド(4)の調製

【化27】

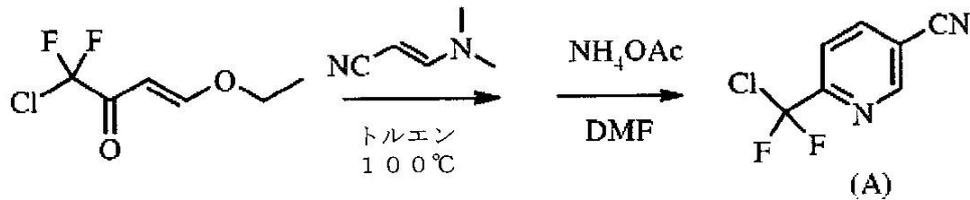


40

【0064】

【化28】

(A)



10

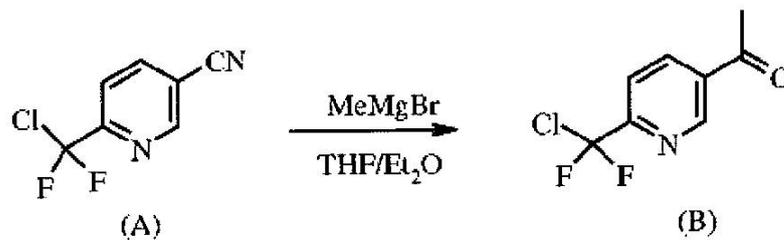
(3E)-1-クロロ-4-エトキシ-1,1-ジフルオロプロト-3-エン-2-オン (7.36 g、40 mmol) を乾燥トルエン中 (40 mL) に溶解し、室温で、3-ジメチルアミノアクリロニトリル (4.61 g、48 mmol) で処理した。溶液を3.5時間、約100 で加熱した。次いで、溶媒を減圧下で除去し、残渣の混合物をDMF中 (20 mL) 再溶解し、酢酸アンモニウム (4.62 g、60 mmol) で処理し、室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、得られた混合物をエーテル-CH₂CH₂ (1:2、v/v) で2回抽出した。有機層を合わせ、塩水で洗浄し、乾燥させ、ろ過し、濃縮した。残渣をシリカゲルで精製し、淡色油状の6-[クロロ(ジフルオロ)メチル]ニコチノニトリル (A) 3.1 g を、収率41%で得た。GC-MS: C₇H₃ClF₂N₂ [M]⁺の質量計算値 188. 実測値 188.

20

【0065】

【化29】

(B)



30

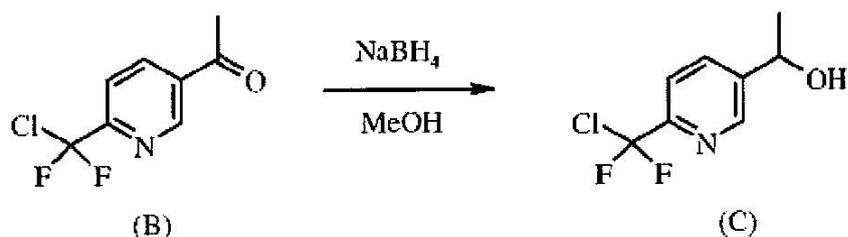
6-[クロロ(ジフルオロ)メチル]ニコチノニトリル (A) (3.0 g、15.8 mmol) を無水エーテル中 (25 mL) に溶解し、氷浴中で冷却した。3Mメチルマグネシウムブロミド (6.4 mL、19 mmol) ヘキサン溶液をシリンジによって加えた。添加が終わったら、混合物を0 で5時間、次いで室温で10時間撹拌した。反応を、0 の1Nクエン酸水溶液でゆっくりとクエンチし、得られた混合物を室温で1時間撹拌した。pHをNaHCO₃飽和水溶液でpH7に調節した。2つの相を分離し、水相を酢酸エチルで2回抽出した。有機層を合わせ、塩水で洗浄し、無水Na₂SO₄上で乾燥させ、ろ過し、濃縮した。残留の混合物を、ヘキサン中15%アセトンで溶出してシリカゲルで精製し、所望の生成物1-{6-[クロロ(ジフルオロ)メチル]ピリジン-3-イル}-エタノン (B) 0.88 g を、収率30%で、褐色油状物として得た。GC-MS: C₈H₆ClF₂NO [M]⁺の質量計算値 205. 実測値 205.

40

【0066】

【化30】

(C)



10

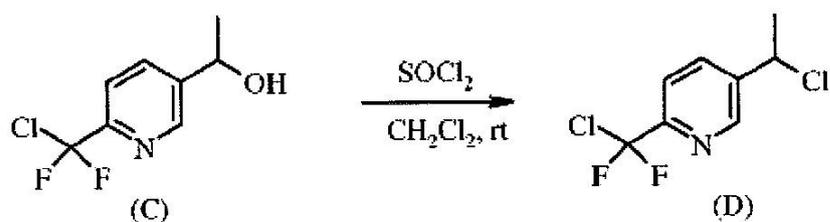
0 の 1 - { 6 - [クロロ (ジフルオロ) メチル] ピリジン - 3 - イル } - エタノン (B) (0 . 8 5 g , 4 . 1 4 m m o l) の MeOH 溶液 (1 0 m L) に、 NaBH₄ (0 . 1 6 g , 4 . 1 4 m m o l) を加えた。混合物を 3 0 分間攪拌し、 pH が 7 に到達するまで 2 M HCl 水溶液を加えた。減圧下で溶媒を除去し、残渣の混合物を CH₂Cl₂ で抽出した (2 × 5 0 m L) 。有機層を合わせ、無水 Na₂SO₄ 上で乾燥させ、ろ過し、濃縮し、真空中で乾燥させて、GC-MS 上で分析上純粋な、淡黄色油状の、1 - { 6 - [クロロ (ジフルオロ) メチル] ピリジン - 3 - イル } - エタノール (C) 0 . 7 9 8 g を、収率 9 3 % で得た。GC-MS: C₈H₆ClF₂NO [M]⁺ の質量計算値 207 . 実測値 207 .

20

【0067】

【化31】

(D)



30

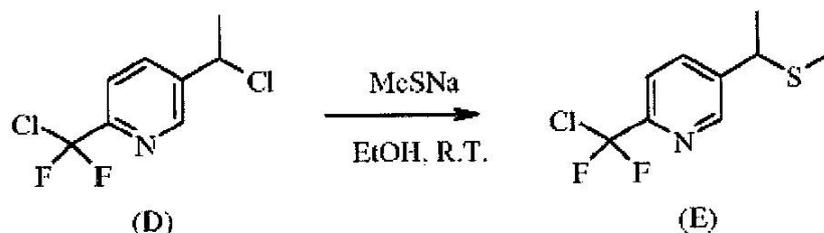
1 - { 6 - [クロロ (ジフルオロ) メチル] ピリジン - 3 - イル } - エタノール (0 . 7 8 g , 3 . 7 7 m m o l) の CH₂Cl₂ 溶液 (4 0 m L) に、塩化チオニル (0 . 5 4 m L , 7 . 5 4 m m o l) を室温で滴下添加した。1 時間後、飽和 NaHCO₃ 水溶液で反応をゆっくりとクエンチし、2 つの相を分離した。有機層を Na₂SO₄ 上で乾燥させ、ろ過し、濃縮し、真空中で乾燥させて、褐色油状の、粗製 2 - [クロロ (ジフルオロ) メチル] - 5 - (1 - クロロエチル) ピリジン (D) 0 . 8 3 g を、収率 9 8 % で得、これを次のステップの反応に直接用いた。GC-MS: C₈H₇Cl₂F₂N [M]⁺ の質量計算値 225 . 実測値 225 .

40

【0068】

【化32】

(E)



10

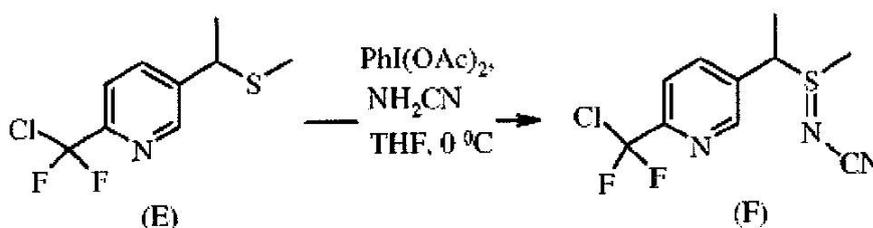
2 - [クロロ (ジフルオロ) メチル] - 5 - (1 - クロロエチル) ピリジン (D) (0.81 g、3.6 mmol) のエタノール溶液 (10 mL) に、0 で攪拌しながらナトリウムチオメトキシド (0.52 g、7.4 mmol) を一度に添加した。10分後、混合物を室温に温め、一夜攪拌した。次いで、溶媒のエタノールを減圧下で除去し、残渣を、エーテル / CH_2Cl_2 および塩水中に再度取り込んだ。2つの相を分離し、有機層を CH_2Cl_2 でもう1度抽出した。有機層を合わせ、無水 Na_2SO_4 上で乾燥させ、ろ過し、濃縮し、ヘキサン中5%酢酸エチルを用いてシリカゲルで精製して、2 - [クロロ (ジフルオロ) メチル] - 5 - [1 - (メチルチオ) エチル] ピリジン (E) 0.348 g を、収率40%で得た。GC-MS: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClF}_2\text{NS}$ $[\text{M}]^+$ の質量計算値 237. 実測値 237.

20

【0069】

【化33】

(F)



30

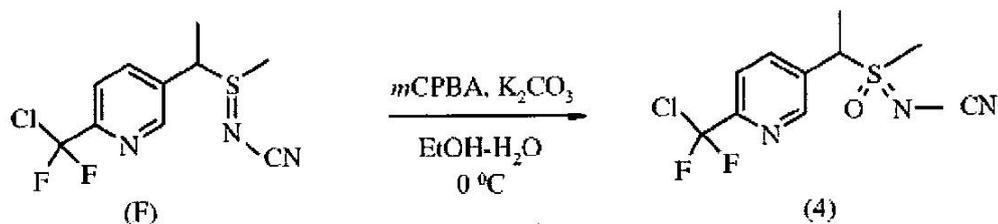
攪拌している、2 - [クロロ (ジフルオロ) メチル] - 5 - [1 - (メチルチオ) エチル] ピリジン (E) (0.32 g、1.35 mmol) およびシアナミド (0.058 g、1.35 mmol) の THF 溶液 (7 mL) に、ヨードベンゼン二酢酸 (0.44 g、1.35 mmol) を 0 で一度に加え、得られた混合物をこの温度で1時間、次いで室温で2時間攪拌した。次いで、溶媒を減圧下で除去し、得られた混合物を CH_2Cl_2 に溶解し、半飽和の塩水で洗浄し、無水 Na_2SO_4 上で乾燥させ、ろ過し、濃縮し、ヘキサン中50%アセトンを用いてシリカゲルで精製して、淡黄色油状の、(1 - {6 - [クロロ (ジフルオロ) メチル] ピリジン - 3 - イル} エチル) (メチル) - 4 - スルファニリデンシアナミド (F) 0.175 g を、収率48%で得た。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 8.71 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.91 (dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, 1H) 7.78 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4.42 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H), 2.64 (s, 3H), 1.92 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H); LC-MS: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClF}_2\text{N}_3\text{S}$ $[\text{M}+1]^+$ の質量計算値 278. 実測値 278.

40

【0070】

【化34】

(G)



10

攪拌している、(1- {6- [クロロ(ジフルオロ)メチル]ピリジン-3-イル}エチル)(メチル)-⁴-スルファニリデンシアナミド(F)(0.16g、0.6mmol)のエタノール溶液(10mL)に、0 で、攪拌しながら20%炭酸カリウム水溶液(1.24g、1.8mmol)を加えた。10分間攪拌後、80% mCPBA(0.19g、約0.9mmol)を混合物に加え、これを0 で2時間攪拌し、その後スパーテル1杯の固形チオ硫酸ナトリウムで反応をクエンチした。溶媒のエタノールのほとんどを減圧下で除去し、飽和NaHCO₃-塩水(1:1、v/v)水溶液を加え、混合物をクロロホルムで3回抽出した。有機層を合わせ、Na₂SO₄上で乾燥させ、ろ過し、濃縮した。残渣を、溶出液としてヘキサン中35~50%アセトンを用いてシリカゲルで精製して、無色油状の、生成物(1- {6- [クロロ(ジフルオロ)メチル]ピリジン-3-イル}エチル)(メチル)オキシド-⁴-スルファニリデンシアナミド(4)0.092gを、収率57%で得た。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 8.79 (s, 1H), 8.09 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.80 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 4.73 (q, J = 7.2 Hz, 1H), 3.16および3.11 (2 s, 3H, スルホキシミンとピリジンテールの間の2種のジアステレオマー性 -CH₃基の混合物), 2.00 (d, J = 7.2 Hz, 3H); LC-MS: C₁₀H₁₀ClF₂N₃OS [M-1]⁺の質量計算値292. 実測値 292.

20

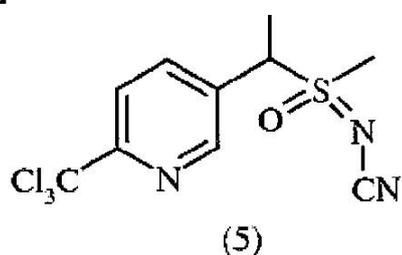
【0071】

[実施例V]

[1-(6-トリクロロメチルピリジン-3-イル)エチル](メチル)-オキシド-⁴-スルファニリデンシアナミド(5)の調製

30

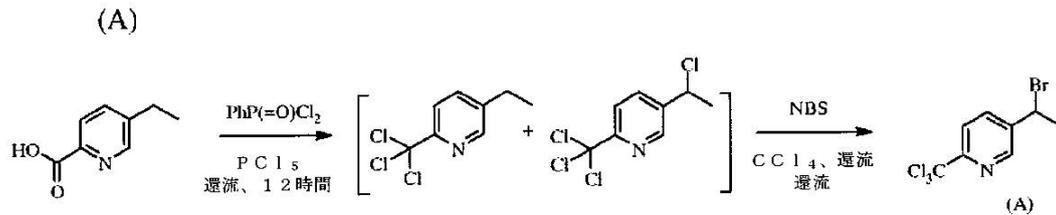
【化35】



40

【0072】

【化36】



10

5-エチルピリジン-2-カルボキシル酸(1.98g、13mmol)、フェニルホスホン酸ジクロリド(2.8g、14.3mmol)、五塩化リン(7.7g、32mmol)の混合物を攪拌し、ゆっくりと加熱した。透明な黄色液体が形成したら、混合物を一夜還流して加熱した。冷却後、減圧下で揮発性物質を除去した。残渣を、氷浴中冷却した炭酸ナトリウム飽和水溶液中に注意深く注いだ。次いで、水相を CH_2Cl_2 で2回抽出した。有機層を合わせ、塩水で洗浄し、無水 Na_2SO_4 上で乾燥させ、ろ過し、濃縮し、シリカゲルでヘキサン中10%EtOAcを用いて抽出して部分的に精製して、約3:1の比で、5-エチル-2-(トリクロロメチル)ピリジンおよび5-(1-クロロエチル)-2-(トリクロロメチルピリジン)を両方含む粗製生成物2.7gを得た。(GCデータ、 $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_3\text{N}$ および $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N} [\text{M}]^+$ の質量計算値が各223および257。実測値 各223および257)。

20

【0073】

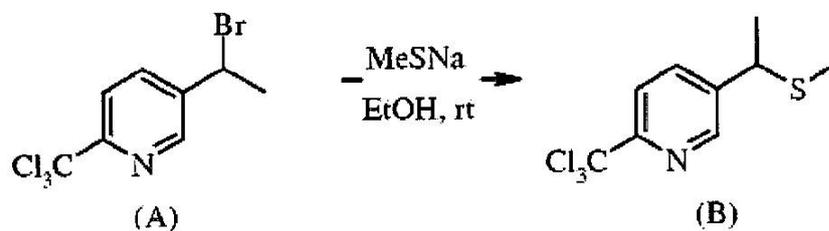
次いで、上記に記載した粗製生成物(2.6g)の四塩化炭素中(100mL)の混合物を、80%N-ブロモスクシンイミド(1.9g、11mmol)およびベンゾイルペルオキシド(0.66g、0.275mmol)で処理し、次いで一夜還流した。固形物をろ過して除き、ろ液を濃縮し、得られた残渣を、シリカゲルでヘキサン中4%EtOAcを用いて精製して、黄色固体の所望の生成物である、5-(1-プロモエチル)-2-(トリクロロメチル)ピリジン(A)1.0gを得た。2ステップに対する収率の合計は25%であった。GC-MS: $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrCl}_3\text{N} [\text{M}-1-\text{Cl}]^+$ の質量計算値 266。実測値 266。

【0074】

30

【化37】

(B)



40

5-(1-プロモエチル)-2-(トリクロロメチル)ピリジン(A)(0.95g、3.14mmol)のエタノール溶液(15mL)を、0℃で、チオメトキシドナトリウム(0.44g、6.29mmol)で部分ごとに処理した。混合物を室温で一夜攪拌した。次いで、溶媒のエタノールを減圧下で除去し、残渣を CH_2Cl_2 および塩水中に再度取り込んだ。2つの相を分離し、有機層を無水 Na_2SO_4 上で乾燥させ、ろ過し、濃縮した。残渣を、シリカゲルでヘキサン中5%EtOAcを用いて精製して、部分的に純粋な、5-[(1-メチルチオ)エチル]-2-(トリクロロメチル)ピリジン(B)0.57gを、粗製収率67%で得た。GC-MS: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NS} [\text{M}]^+$ の質量計算値 269。実測値

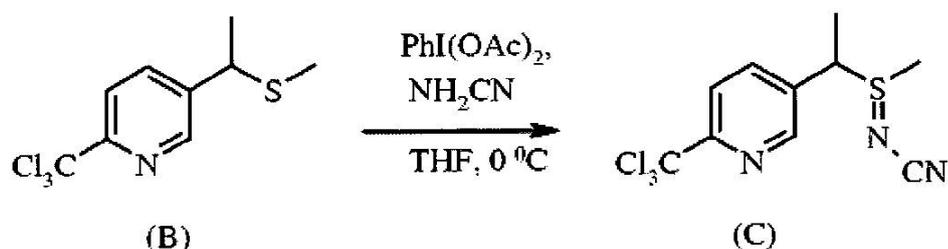
50

269.

【 0 0 7 5 】

【 化 3 8 】

(C)



10

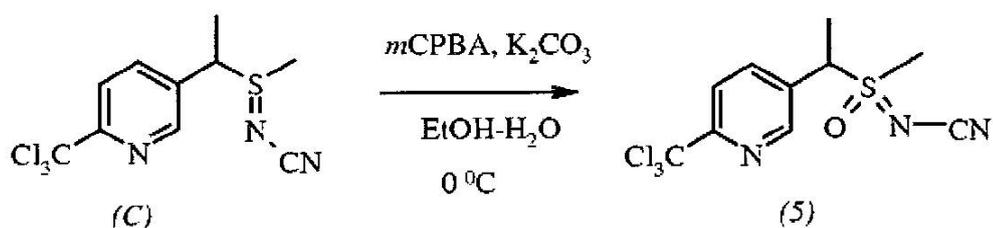
0 に冷却した、攪拌している、5 - [(1 - メチルチオ) エチル] - 2 - (トリクロロメチル) ピリジン (B) (0 . 5 5 g 、 2 . 3 m m o l) およびシアナミド (0 . 0 9 7 g 、 2 . 3 m m o l) の T H F 溶液 (7 m L) に、ヨードベンゼン二酢酸 (0 . 7 5 g 、 2 . 3 m m o l) を一度に加えた。得られた混合物を 0 で 1 時間、次いで室温で 2 時間攪拌した。溶媒を真空中で除去し、得られた混合物を、シリカゲルでヘキサン中 5 0 % アセトンを用いて精製して、オフホワイト固体の、(1 E) - メチル { 1 - [6 - (トリクロロメチル) ピリジン - 3 - イル] エチル } - 4 - スルファニリデンシアナミド (C) 0 . 2 5 4 g を、収率 4 0 % で得た。ジアステレオマー混合物の ^1H NMR (300 MHz, d_6 -アセトン) 8.87 (s, 1H), 8.21-8.25 (m, 2H), 4.65-4.76 (m, 1H), 2.86-2.66 (m, 3 H), 1.88-1.92 (m, 3H).

20

【 0 0 7 6 】

【 化 3 9 】

(D)



30

攪拌している、(1 E) - メチル { 1 - [6 - (トリクロロメチル) ピリジン - 3 - イル] エチル } - 4 - スルファニリデンシアナミド (C) (0 . 2 0 g 、 0 . 6 5 m m o l) のエタノール溶液 (1 5 m L) に、0 の 2 0 % 炭酸カリウム水溶液 (1 . 3 m L) を加え、その後 8 0 % m C P B A を加えた。得られた混合物を 0 で 2 時間攪拌し、次いで固形チオ硫酸ナトリウムでクエンチした。溶媒のほとんどを蒸発させ、1 : 1 飽和 NaHCO_3 - 塩水 (v / v) 水溶液を加え、混合物をクロロホルムで 3 回抽出した。有機層を合わせ、無水 Na_2SO_4 上で乾燥させ、ろ過し、濃縮した。残渣を、シリカゲルでヘキサン中 4 0 % アセトンを用いて精製して、無色油状の、[1 - (6 - トリクロロメチルピリジン - 3 - イル) エチル] (メチル) - オキシド - 4 - スルファニリデン - シアナミド (5) 0 . 1 0 g を、収率 5 0 % で得た。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 8.83 (s, 1H), 8.12-8.23 (m, 1H), 5.15 (q, 1H), 3.37 および 3.28 (2 s, 3H, スルホキシイミンとピリジンテールの間の 2 種のジアステレオマー性 - CH_3 基の混合物), 2.03 (d, 3H); LC-MS : $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{OS}$ [$\text{M}+1$] $^+$ の質量計算値 328. 実測値 328.

40

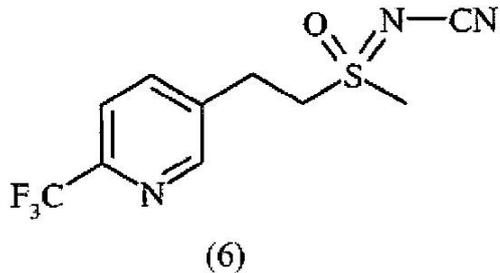
50

【 0 0 7 7 】

[実施例 V I]

[2 - (6 - トリフルオロメチルピリジン - 3 - イル) エチル] (メチル) - オキシド - 4 - スルファニリデンシアナミド (6) の調製

【 化 4 0 】

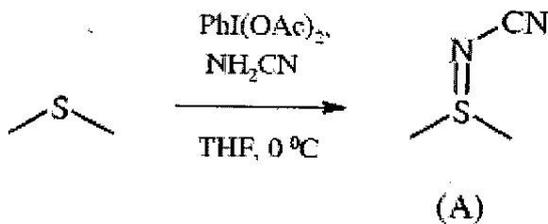


10

【 0 0 7 8 】

【 化 4 1 】

(A)



20

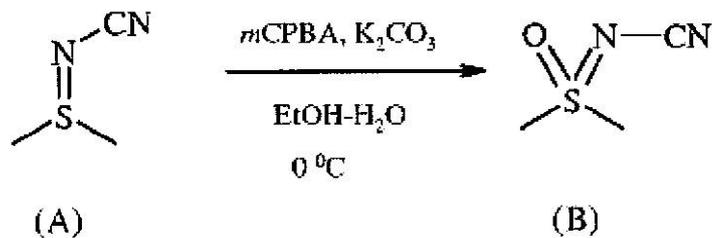
0 の、ジメチルスルフィド (1 0 . 0 g 、 1 6 1 m m o l) およびシアナミド (6 . 7 g 、 1 6 1 m m o l) の T H F 溶 液 (5 0 0 m L) に、ヨードベンゼン二酢酸 (5 1 . 8 g 、 1 6 1 m m o l) を一度に加えた。0 で 3 0 分間攪拌し、次いで一夜室温に温めて反応させた。反応物を濃縮し、最初に 1 0 0 % ヘキサンで、次いで 1 0 0 % アセトンでシリカゲルプラグを通すことによって精製し、無色油状 = 1 3 . 4 g (8 2 %) のスルフィルイミン (A) を得た。¹H NMR (3 0 0 M H z , C D C l ₃) 2.8 (s , 6 H) ; G C - M S : C ₃ H ₆ N ₂ S [M] ⁺ の質量計算値, 102. 実測値 102.

30

【 0 0 7 9 】

【 化 4 2 】

(B)



40

0 の m C P B A (8 0 % 、 2 5 . 3 g 、 1 4 7 m m o l) の E t O H 溶 液 (4 5 0 m L) に、K ₂ C O ₃ (4 0 . 6 g 、 2 9 4 m m o l) の H ₂ O 溶 液 (3 4 0 m L) を加えた。20分後、E t O H (1 5 0 m L) 中スルフィルイミン (1 0 . 0 g 、 9 8 m m o l

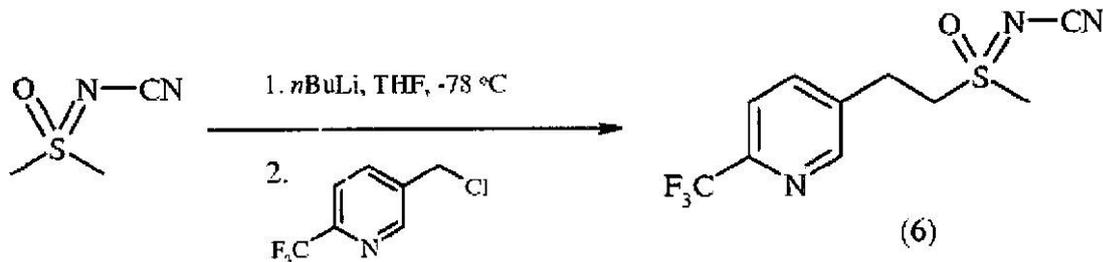
50

)を一度に加えた。懸濁液を0 で90分間攪拌し、その後粗製の反応混合物を濃縮してEtOHを除去し、次いでCH₂Cl₂で抽出した(3×)。有機層を合わせ、NaHCO₃飽和水溶液で洗浄し(3×)、Na₂SO₄上で乾燥させ、濃縮して、黄色固体=1.310g(10%)のスルホキシミン(B)を得た。¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) 3.4(s, 6H); GC-MS: C₃H₆N₂OS [M]⁺の質量計算値, 118. 実測値 118.

【0080】

【化43】

(C)



-78 のスルホキシミン(100mg、0.85mmol)のTHF溶液(2mL)に、nBuLi(2.5M、340μL、0.85mmol)を滴下添加した。溶液を20分間攪拌し、次いで5-(クロロメチル)-2-トリフルオロメチル-ピリジン(170mg、0.85mmol)を加えた。溶液を、さらに2時間、-78 で攪拌し、次いで塩化アンモニウム飽和水溶液でクエンチし、CH₂Cl₂で抽出した。有機抽出物を合わせ、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濃縮し、フラッシュクロマトグラフィー(40% EtOAc / 80% ヘキサン)によって精製して、黄色固体=14.5mg(6%)の[2-(6-トリフルオロメチルピリジン-3-イル)エチル](メチル)オキシド-4-スルファニリデン-シアナミド(6)を得た; mp = 83 ~ 87 。¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) 8.69(d, 1H), 7.85(dd, 1H), 7.74(d, 1H), 3.58-3.79(m, 2H), 3.38-3.46(m, 2H), 3.30(s, 3H); LC-MS(ELSD): C₁₀H₁₁F₃N₃OS [M+H]⁺の質量計算値, 278. 実測値 278.

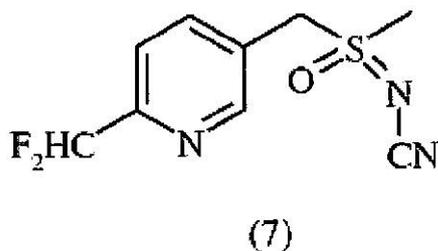
20

【0081】

[実施例VII]

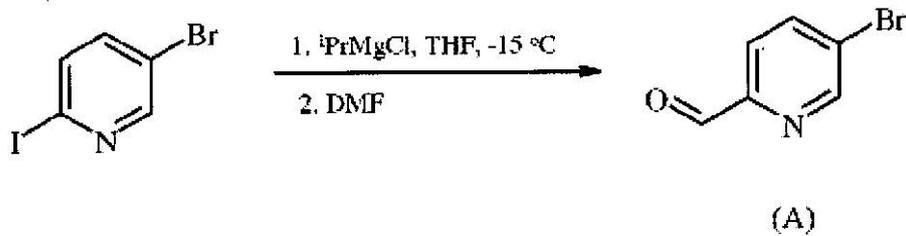
[(6-ジフルオロメチルピリジン-3-イル)メチル] (メチル)オキシド-4-スルファニリデンシアナミド(7)の調製

【化44】



【0082】

【化45】



- 15 の 2 - ヨード - 5 - ブロモピリジン (18.4 g, 65 mmol) の THF 溶液 (100 mL) に、塩化イソプロピルマグネシウム (2 M, 35 mL, 70 mmol) を、反応物の温度が 0 を超えないような速度で滴下添加した。反応物を - 15 で 1 時間攪拌し、次いで DMF (7.5 mL, 97 mmol) を、反応物の温度が 0 を超えないような速度で滴下添加した。反応物を 30 分間攪拌し、次いで、さらに 1 時間、室温に温めた。反応物を 0 に再び冷却し、2 N HCl (80 mL) を滴下添加し、温度を 20 未満に維持した。30 分間攪拌後、pH 7 に到達するまで 2 N NaOH を加えた。次いで、有機層を分離し、水相を CH₂Cl₂ で抽出した (3 x)。有機層を合わせ、MgSO₄ 上で乾燥させ、濃縮し、フラッシュクロマトグラフィー (SiO₂、10% EtOAc / ヘキサン) によって精製して、白色固体の、5 - ブロモピリジン - 2 - カルバル

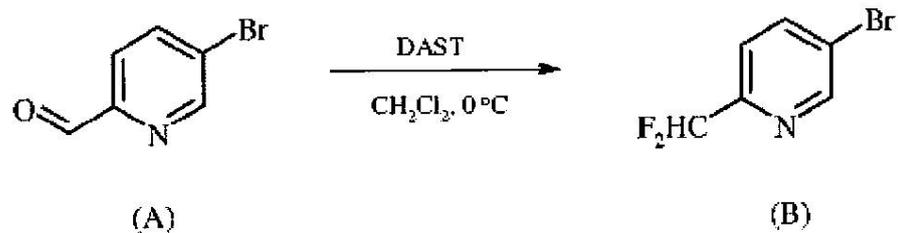
デヒド (A) を得た (7.3 g, 60%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 10.0 (s, 1H),

8.9 (s, 1H), 8.0 (d, 1H), 7.8 (d, 1H)。

【 0083 】

【化46】

(B)



- 78 の 5 - ブロモピリジン - 2 - カルバルデヒド (A) (7.0 g, 38 mmol) の冷却した CH₂Cl₂ 溶液 (300 mL) に、ジエチルアミノサルファートリフルオリド (DAST, 10.8 mL, 83 mmol) を加えた。反応物を 6 時間かけて室温に温め、次いでこれを H₂O でゆっくりとクエンチし、NaHCO₃ 飽和水溶液で洗浄し、Na₂SO₄ 上で乾燥させた。シリカゲルプラグ (溶出液 CH₂Cl₂) によって濃縮および精製して、褐色結晶の、5 - ブロモ - 2 - ジフルオロメチルピリジン (B) を得た (

5.3 g, 67%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 8.8 (s, 1H), 8.0 (d, 1H), 7.6 (d, 1H), 6.6 (t, 1H)。

【 0084 】

10

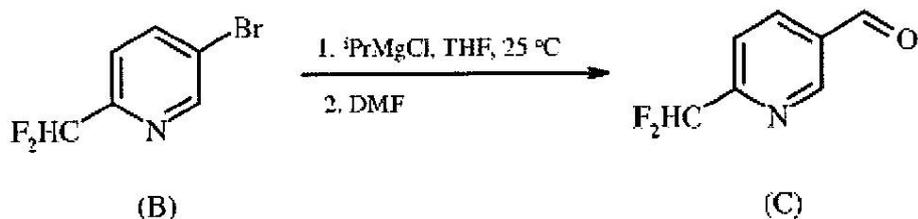
20

30

40

【化47】

(C)



10

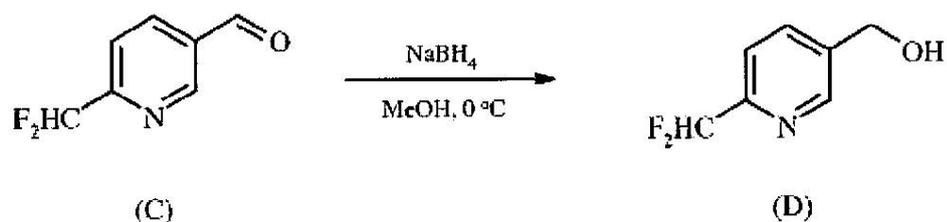
25 の5 - ブロモ - 2 - ジフルオロメチルピリジン (B) (1.8 g、8.6 mmol) の THF 溶液 (40 mL) に、塩化イソプロピルマグネシウム (2 M、8.6 mL、17 mmol) を滴下添加した。反応物を2時間攪拌し、次いで DMF (660 μL 、8.6 mmol) を加え、反応物をさらに22時間攪拌した。反応物を2 M HCl でクエンチし、pH 7 に到達するまで1 M NaOH で塩基性化 (basified) した。有機層を分離し、水層を CH_2Cl_2 で抽出した。有機層を合わせ、 Na_2SO_4 上で乾燥させ、濃縮し、フラッシュクロマトグラフィー (10% EtOAc / ヘキサン) によって精製して、橙色油状の6 - ジフルオロメチルピリジン - 3 - カルバルデヒド (C) を得た (320 mg、24%)。

20

【0085】

【化48】

(D)



30

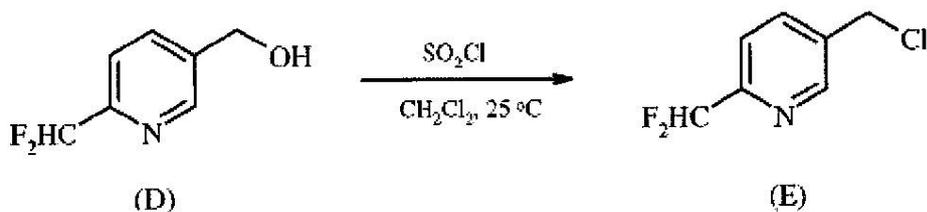
0 の6 - ジフルオロメチルピリジン - 3 - カルバルデヒド (C) (500 mg、3.2 mmol) の MeOH 溶液 (10 mL) に、 NaBH_4 (60 mg、1.6 mmol) を加えた。反応物を30分間攪拌し、次いで pH 2 に到達するまで2 M HCl を加えた。得られた溶液を CH_2Cl_2 で抽出し (3x)、有機層を合わせ、 Na_2SO_4 上で乾燥させ、濃縮して、橙色油状の (6 - ジフルオロメチルピリジン - 3 - イル)メタノール (D) を得 (420 mg、82%)、これをさらに精製することなく次のステップにおいて使用した。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 8.6 (s, 1H), 7.9 (d, 1H), 7.6 (d, 1H), 6.6 (t, 1H), 4.8 (s, 2H).

40

【0086】

【化49】

(E)



10

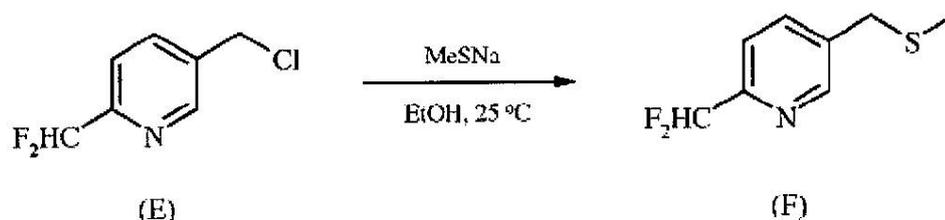
室温の(6-ジフルオロメチルピリジン-3-イル)メタノール(D)(450mg、2.8mmol)の CH_2Cl_2 溶液(10mL)に、 SOCl_2 (230 μL 、3.1mmol)を加えた。反応物を1時間攪拌し、次いで反応物を NaHCO_3 飽和水溶液でゆっくりとクエンチした。水相を CH_2Cl_2 で抽出し(3 \times)、有機層を合わせ、 Na_2SO_4 上で乾燥させ、濃縮して得られた溶液を CH_2Cl_2 で抽出し(3 \times)、有機層を合わせ、 Na_2SO_4 上で乾燥させ、濃縮して赤褐色油状の5-クロロメチル-2-ジフルオロメチルピリジン(E)を得(490mg、98%)、これをさらに精製することなく次のステップにおいて使用した。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 8.7 (s, 1H), 7.9 (d, 1H), 7.6 (d, 1H), 6.6 (t, 1H), 4.6 (s, 2H).

20

【0087】

【化50】

(F)



30

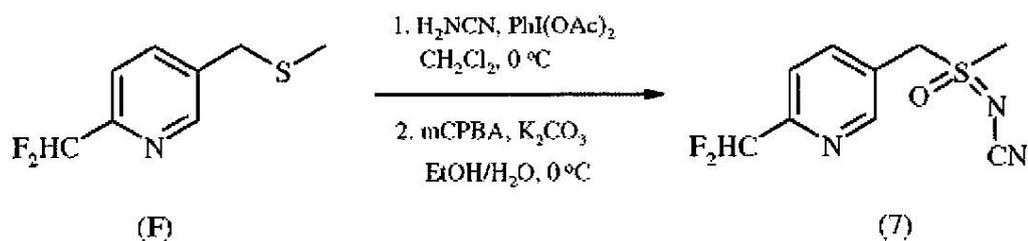
室温のチオメトキシドナトリウム(240mg、3.3mmol)の EtOH 溶液(10mL)に、5-クロロメチル-2-ジフルオロメチルピリジン(E)(490mg、2.8mmol)の EtOH 溶液(3mL)を加えた。反応物を9時間攪拌し、次いで反応物を濃縮し、 Et_2O に取り込み、 H_2O で洗浄した。有機相を Na_2SO_4 上で乾燥させ、濃縮して橙色油状の2-ジフルオロメチル-5-メチルチオメチルピリジン(F)を得(422mg、81%)、これをさらに精製することなく次のステップにおいて使用した。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 8.6 (s, 1H), 7.8 (d, 1H), 7.6 (d, 1H), 6.6 (t, 1H), 3.7 (s, 2H), 2.0 (s, 3H).

【0088】

40

【化51】

(G)



10

[(6 - ジフルオロメチルピリジン - 3 - イル) メチル] (メチル) - オキシド - 4 - スルファニリデンシアナミド (7) を、実施例 1 - B および 1 - C に記載したように 2 ステップにおいて 2 - ジフルオロメチル - 5 - メチルチオメチル - ピリジン (F) から合成した。白色固体として単離した (収率 51%)。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 8.7 (s, 1H), 8.0 (d, 1H), 7.8 (d, 1H), 6.7 (t, 1H), 4.7 (dd, 2H), 3.2 (s, 3H); LC-MS (E LSD): $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_3\text{OS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ の質量計算値, 246. 実測値 246.

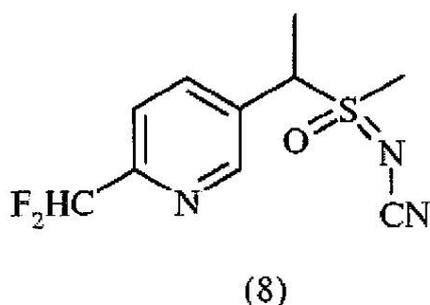
【0089】

[実施例 V I I I]

[1 - (6 - ジフルオロメチルピリジン - 3 - イル) エチル] (メチル) - オキシド - 4 - スルファニリデンシアナミド (8) の調製

20

【化52】

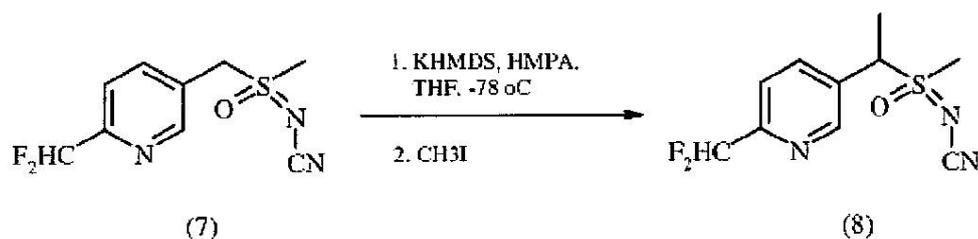


30

【0090】

【化53】

(A)



40

[1 - (6 - ジフルオロメチルピリジン - 3 - イル) エチル] (メチル) - オキシド - 4 - スルファニリデンシアナミド (8) を、[(6 - ジフルオロメチルピリジン - 3 - イル) メチル] (メチル) - オキシド - 4 - スルファニリデンシアナミド (7) から、

50

実施例 I I に記載したように 1 ステップにおいて合成した。無色油状 (収率 7.4%)、およびジアステレオマーの 1 : 1 混合物として単離した。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) (2 種のジアステレオマー混合物) 8.7 (s, 2H), 8.0 (d, 2H), 7.8 (d, 2H), 6.7 (t, 2H), 4.6 (q, 2H), 3.1 (s, 3H), 3.0 (s, 3H), 2.0 (d, 6H); LC-MS (ELSD): C₁₀H₁₂F₂N₃OS [M+H]⁺の質量計算値, 260. 実測値 260.

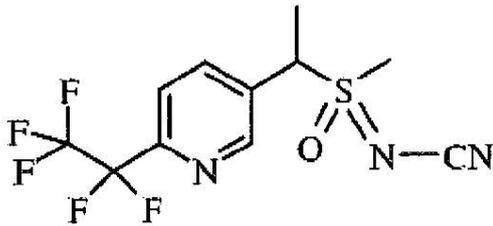
【0091】

[実施例 I X]

[1 - (6 - ペンタフルオロエチルピリジン - 3 - イル) エチル] (メチル) - オキシド - 4 - スルファニリデンシアナミド (9) の調製

【化54】

10



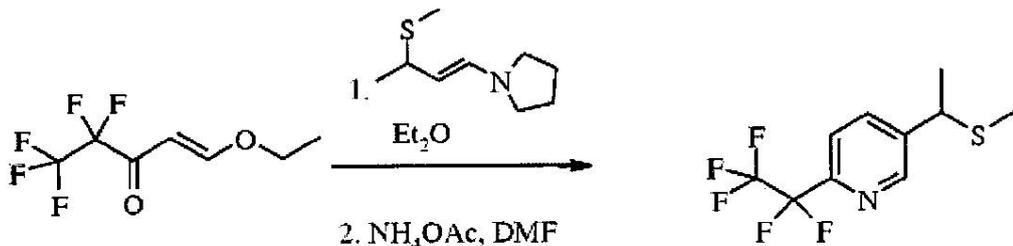
(9)

20

【0092】

【化55】

(A)



(A)

30

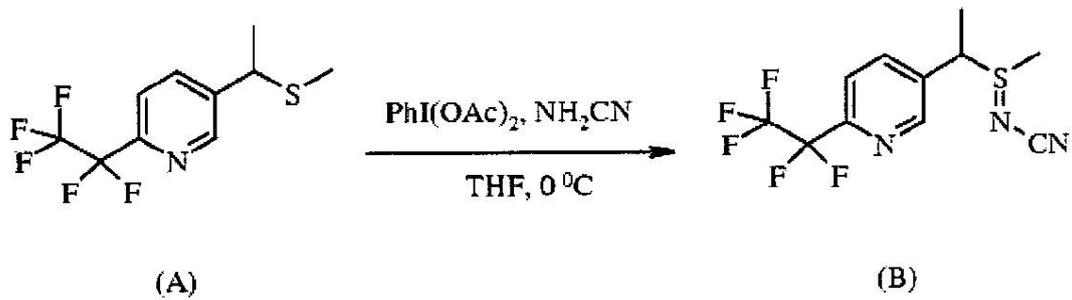
無水エチルエーテル (5 mL) 中 (E) - 1 - エトキシ - 4, 4, 5, 5, 5 - ペンタフルオロペンタ - 1 - エン - 3 - オン (1.09 g, 5 mmol) を、-15 °C で 5 分間かけて、乾燥エーテル 2 mL 中 1 - ((E) - 3 - メチルチオプロ - 1 - エニル) ピロリジン (0.85 g, 5 mmol) で処理し、反応を 20 分間続けた。次いで、温度を室温に上げ、反応を 3 時間続けた。溶媒を減圧下で除去し、残渣を無水 DMF (5 mL) 中に再溶解した。酢酸アンモニウム (0.58 g, 7.5 mmol) を加え、混合物を、週末をかけて室温で撹拌した。水を加え、混合物をエーテルで 3 回抽出した。有機層を合わせ、塩水で洗浄し、無水 Na₂SO₄ 上で乾燥させ、ろ過し、濃縮し、シリカゲルでヘキサン中 8% EtOAc (v/v) を用いて溶出して精製して、褐色油状の、所望の 5 - (1 - メチルチオエチル) - 2 - ペンタフルオロエチルピリジン (A) 0.16 g を、収率 12% で得た。GC-MS: C₁₀H₁₁F₂N₃S [M]⁺の質量計算値 271. 実測値 271.

【0093】

40

【化56】

(B)



10

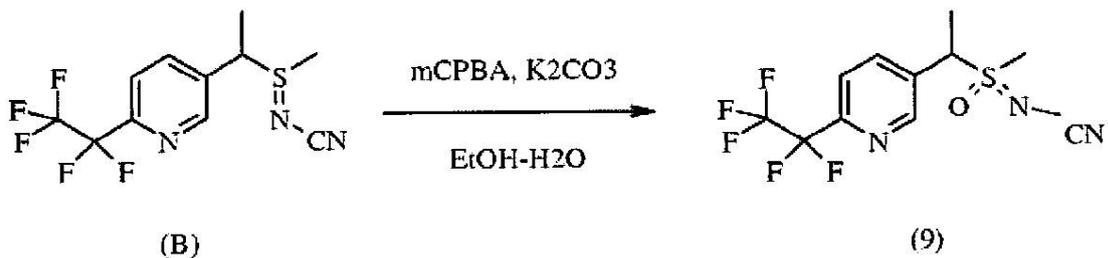
0 に冷却した、攪拌している、5 - (1 - メチルチオエチル) - 2 - ペンタフルオロ
 エチルピリジン (A) (0 . 1 6 g 、 0 . 6 m m o l) およびシアナミド (0 . 0 2 5 g
 、 0 . 6 m m o l) の T H F (3 m L) 溶液に、ヨードベンゼン二酢酸 (0 . 1 9 g 、 0
 . 6 m m o l) を一度に加え、得られた混合物を 0 で 2 時間、次いで室温で一晩攪拌し
 た。溶媒を真空中で除去し、得られた混合物を、塩水で飽和させた NaHCO_3 (9 : 1
) 中に懸濁させ、次いでこれを CH_2Cl_2 - EtOAc (1 : 1 、 v/v) で 2 回抽出
 した。有機層を合わせ、 Na_2SO_4 上で乾燥させ、ろ過し、濃縮し、乾燥させて、褐色
 油状の、(1 - { 6 - [ペンタフルオロエチル] ピリジン - 3 - イル } エチル) (メチル)
) - ⁴ - スルファニリデンシアナミド (B) 0 . 1 6 g を、収率 8 5 % で得た。LC-MS:
 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_5\text{N}_3\text{S}$ [M]⁺ の質量計算値 311.28. 実測値 [M-1]⁺ 309.84

20

【0094】

【化57】

(C)



30

0 に冷却した、攪拌している、80% 3 - クロロペルオキシ安息香酸 (0 . 1 7 g 、
 約 0 . 8 m m o l) のエタノール溶液 (3 m L) に、20% 炭酸カリウム水溶液 (1 . 0
 m L 、 1 . 5 m m o l) を加え、得られた混合物を 0 で 20 分間攪拌した。次いで、(1 - { 6 - [ペン
 タフルオロエチル] ピリジン - 3 - イル } エチル) (メチル) - ⁴ -
 スルファニリデンシアナミド (B) を直ちに加え、混合物を 0 で 1 時間攪拌した。反応
 を、小スパーテル 1 杯の固形チオ硫酸ナトリウムでクエンチした。溶媒のほとんどを蒸発
 させ、塩水溶液を加え、混合物を CH_2Cl_2 で 3 回抽出した。有機層を合わせ、 Na_2
 SO_4 上で乾燥させ、ろ過し、濃縮し、残渣を CH_2Cl_2 中 10% アセトン (v/v)
 を用いてシリカゲルで精製して、白色固体の、[1 - (6 - ペンタフルオロエチルピリジ
 ン - 3 - イル) エチル] (メチル) - オキシド - ⁴ - スルファニリデンシアナミド (9)
) 0 . 0 8 9 g を、収率 5 4 % で得た。LC-MS: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_5\text{N}_3\text{OS}$ [M]⁺ の質量計算値 327.28.

40

50

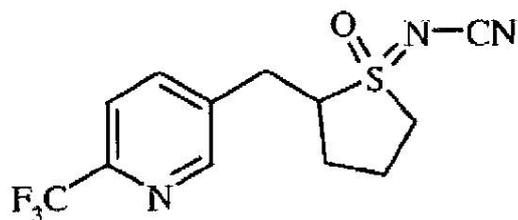
実測値 $[M-1]^+$ 325.83.

【0095】

[実施例 X]

2 - [(6 - トリフルオロメチルピリジン - 3 - イル)メチル] - 1 - オキシドテトラヒドロ - 1H - 1⁴ - チエン - 1 - イリデンシアナミド (10) の調製

【化58】



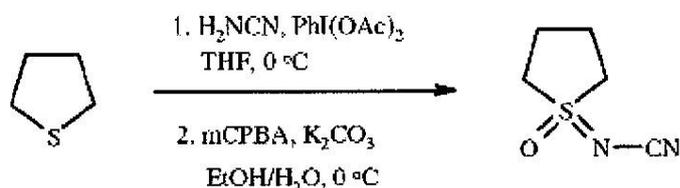
(10)

10

【0096】

【化59】

(A)



(A)

20

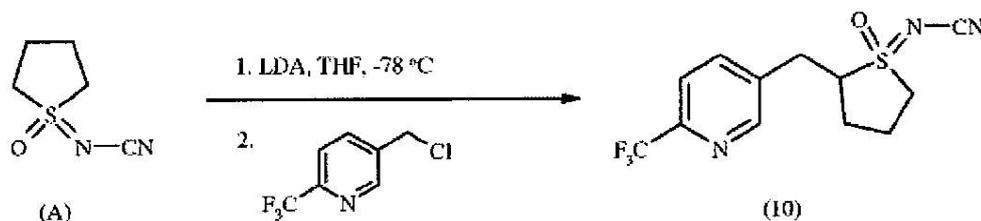
30

1 - オキシドテトラヒドロ - 1H - 1⁴ - チエン - 1 - イリデンシアナミド (A) を、テトラヒドロチオフェンから、実施例 V I - A および V I - B において記載した 2 ステップの操作によって調製した (収率 69%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 3.5 (m, 2H), 3.3 (m, 2H), 2.3-2.5 (m, 4H); GC-MS: C₅H₈N₂OS $[M+H]^+$ の質量計算値, 144. 実測値 144.

【0097】

【化60】

(B)



(A)

(10)

40

- 78 の 1 - オキシドテトラヒドロ - 1H - 1⁴ - チエン - 1 - イリデンシアナミド (A) (200 mg, 1.4 mmol) の THF 溶液 (10 ml) に LDA の THF 溶

50

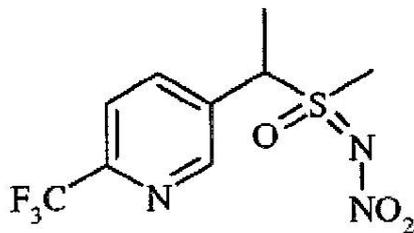
液 (1.8 M、850 μ L、1.5 mmol) を加えた。反応物を45分間攪拌し、次いで5-クロロメチル-2-トリフルオロメチルピリジン (300 mg、1.5 mmol) を滴下添加した。溶液を-78 で1時間攪拌し、次いでこれをさらに2時間0 に温めた。次いで、反応をNH₄Cl飽和水溶液でクエンチし、CH₂Cl₂で抽出した。有機層を合わせ、Na₂SO₄上で乾燥させ、濃縮し、フラッシュクロマトグラフィーによって精製して、黄色油状の、2-[(6-トリフルオロエチルピリジン-3-イル)メチル]-1-オキシテトラヒドロ-1H-4-チエン-1-イリデンシアナミド (10) を得た (41 mg、9%)。IR (フィルム) 2946, 2194, 1339 cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) (2種のジアステレオマー混合物) 8.6 (s, 2H), 7.8 (m, 2H), 7.7 (d, 1H), 7.6 (d, 1H), 3.4 - 3.8 (m, 7H), 3.3 (m, 1H), 3.0 - 3.2 (m, 2H), 1.9-2.6 (m, 8H); LC-MS (ELSD): C₁₂H₁₃F₃N₃OS [M+H]⁺の質量計算値, 304. 実測値 304.

【0098】

[実施例XI]

2-トリフルオロメチル-5-(1-{メチル(オキシド)[オキシド(オキソ)ヒドラゾノ]-4-スルファニル}エチル)ピリジン(11)の調製

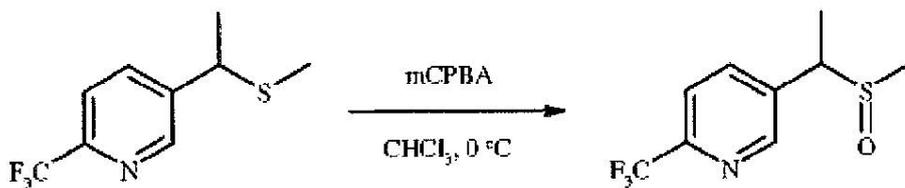
【化61】



(II)

【0099】

【化62】



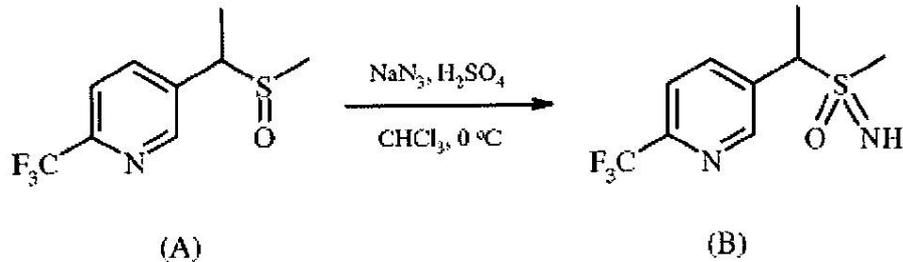
(A)

0 の5-(1-メチルチオエチル)-2-トリフルオロメチルピリジン (2.0 g、9 mmol) のCHCl₃溶液 (20 mL) に、mCPBA (2.1 g、10 mmol) のCHCl₃溶液 (25 mL) を1.5時間かけて加えた。溶液をさらに2時間攪拌し、次いでこれを濃縮し、フラッシュクロマトグラフィー (10% MeOH / CH₂Cl₂) によって精製して、黄色油状の、および約2:1のジアステレオマー混合物の、5-(1-メチルスルフィニルエチル)-2-トリフルオロメチルピリジン (A) (710 mg、33%) を得た。¹H NMR (300MHz, CDCl₃) (主ジアステレオマー) 8.7 (s, 1H), 7.8 (d, 1H), 7.7 (d, 1H), 4.0 (q, 1H), 2.4 (s, 3H), 1.75 (d, 3H); (副ジアステレオマー) 8.6 (s, 1H), 7.9 (d, 1H), 7.7 (d, 1H), 3.8 (q, 1H), 2.3 (s, 3H), 1.8 (d, 3H); LC-MS (ELSD): C₉H₁₁F₃NOS [M+H]⁺の質量計算値, 238. 実測値 238.

【 0 1 0 0 】

【 化 6 3 】

(B)



10

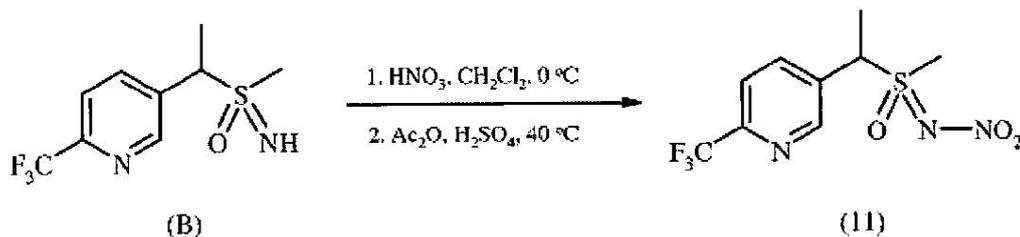
0 の 5 - (1 - メチルスルフィニルエチル) - 2 - トリフルオロメチルピリジン (A) (6 0 0 m g 、 2 . 5 m m o l) の CHCl_3 溶液 (5 m L) に、アジ化ナトリウム (2 6 0 m g 、 4 . 0 m m o l) および H_2SO_4 (1 m L) を加えた。反応物を、ガスの発生が観察されるまで 5 5 に温め、次いでこれを一夜、室温に冷却した。液体を別々のフラスコ中にデカントし、残渣のシロップを H_2O に溶解し、 Na_2CO_3 で塩基性化し、 CH_2Cl_2 で抽出した。有機層を合わせ、 Na_2SO_4 上で乾燥させ、濃縮し、フラッシュクロマトグラフィーによって精製して、黄色油状の、および約 1 : 1 のジアステレオマー混合物の、5 - [1 - (メチルスルホンイミドイル) エチル] - 2 - トリフルオロメチルピリジン (B) (1 3 0 m g 、 2 0 %) を得た。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) (ジアステレオマー混合物) 8.8 (d, 2H), 8.0 (dd, 2H), 7.8 (d, 2H), 4.4 (m, 2H), 2.9 (s, 3H), 2.85 (s, 3H), 1.8 (m, 6H); LC-MS (ELS) : $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{OS}$ [M] $^+$ の質量計算値, 252. 実測値 252.

20

【 0 1 0 1 】

【 化 6 4 】

(C)



30

0 の 5 - [1 - (メチルスルホンイミドイル) エチル] - 2 - トリフルオロメチルピリジン (B) (1 0 0 m g 、 0 . 4 m m o l) の CH_2Cl_2 溶液 (2 m L) に、 HNO_3 (1 6 μL 、 0 . 4 m m o l) を滴下添加した。得られた懸濁液に、無水酢酸 (7 5 0 μL) および濃 H_2SO_4 (5 μL) を加え、混合物を 4 0 に加熱した。懸濁液は、1 5 分間かけてゆっくりと均一になった。次いで溶媒を除去し、粗製の残渣を H_2O に溶解した。pH 8 に到達するまで固形 Na_2CO_3 を加え、水相を CH_2Cl_2 で抽出した。有機層を合わせ、 Na_2SO_4 上で乾燥させ、濃縮し、フラッシュクロマトグラフィーによって精製して、黄色油状の、および約 1 : 1 のジアステレオマー混合物の、2 - (トリフルオロメチル) - 5 - (1 - { メチル (オキシド) - [オキシド (オキシ) ヒドラゾノ] - 4 - スルファニル } エチル) ピリジン (1 1) (2 2 m g 、 1 9 %) を得た。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) (ジアステレオマー混合物) 8.8 (d, 2H), 8.1 (m, 2H), 7.8 (m, 2H), 5.1 (q, 1H), 5.0 (q, 1H), 3.3 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 2.0 (m, 6H); LC-MS (EL

40

50

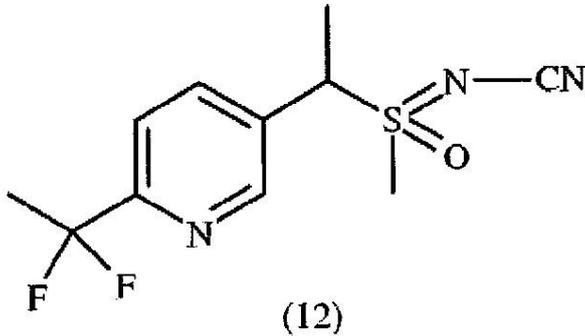
SD): $C_9H_{11}F_3N_3O_3S$ $[M+H]^+$ の質量計算値, 298. 実測値 298.

【0102】

[実施例XII]

[6-(1,1-ジフルオロエチル)ピリジン-3-イル]エチル] (メチル) - オキシド - 4 - スルファニリデンシアナミド (12) の調製

【化65】

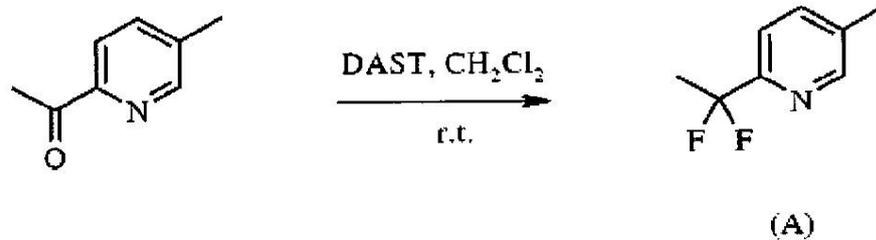


10

【0103】

【化66】

(A)



20

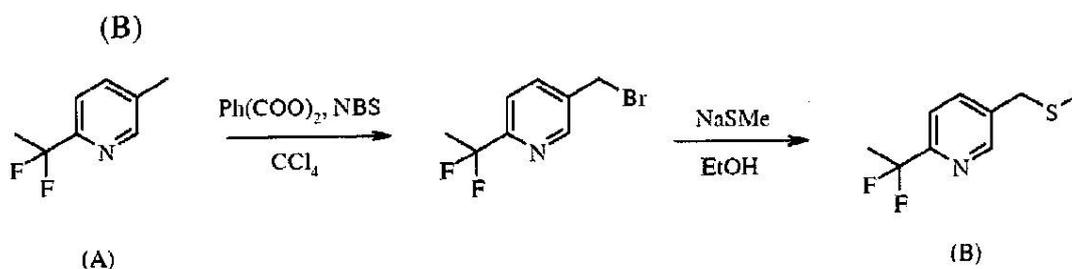
30

5 - メチル - 2 - アセチルピリジン (9.9 g, 73.3 mmol) の、分子ふるい乾燥した CH_2Cl_2 溶液 (150 mL) に、室温で、ジエチルアミノスルホニルトリフルオリド (DAST) (25.8 g, 260 mmol) を加え、混合物を一夜室温で撹拌した。DAST (12 g, 74 mmol) をさらに加え、反応をさらに2日間続け、その後 DAST (3.8 g, 23 mmol) をさらに加え、反応をさらに3日間続けた。反応を、0 の飽和 $NaHCO_3$ でゆっくりとクエンチした後、有機層を分離し、 Na_2SO_4 上で乾燥させ、ろ過し、濃縮した。残渣を、シリカゲルでヘキサン中 8% EtOAc を用いて溶出して精製して、淡褐色油状の、2-(1,1-ジフルオロエチル)-5-メチルピリジン (A) 3.91 g を、収率 34% で得た。GC-MS: $C_8H_9F_2N$ $[M]^+$ の質量計算値 157. 実測値 157.

40

【0104】

【化67】



10

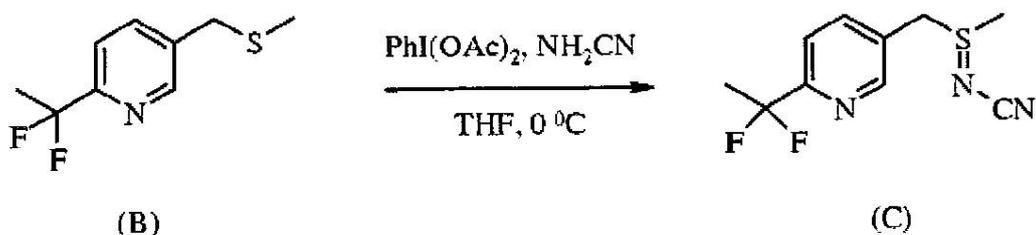
四塩化炭素中(100 mL)、2-(1,1-ジフルオロエチル)-5-メチルピリジン(A)(2.0 g、12.7 mmol)、N-プロモスクシンイミド(2.2 g、12.7 mmol)、および過酸化ベンゾイル(0.15 g、0.63 mmol)の混合物を一夜還流した。固体をろ過によって除去した後、ろ液を濃縮した。残渣をエタノール(40 mL)に再溶解し、チオメトキシドナトリウム(1.33 g、19 mmol)を室温に加え、3時間撹拌した。溶媒を減圧下で除去し、残りの混合物をCH₂Cl₂および水に溶解した。分離後、有機層をNa₂SO₄上で乾燥させ、ろ過し、濃縮した。粗製生成物である2-(1,1-ジフルオロエチル)-5-メチルチオメチル-ピリジン(B)はGC/MS上で9.4%純粋であり、これを、さらに精製することなく次の反応において直接

20

【0105】

【化68】

(C)



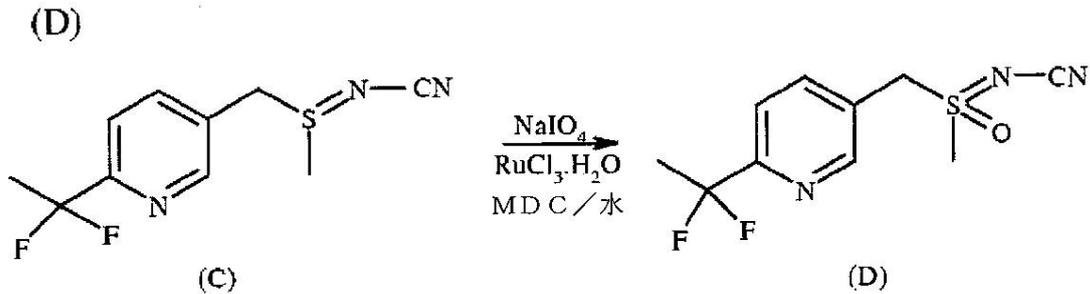
30

0 に冷却した、撹拌している、2-(1,1-ジフルオロエチル)-5-メチルチオメチル-ピリジン(B)(1.22 g、6.0 mmol)およびシアナミド(0.25 g、6.0 mmol)のTHF溶液(7 mL)に、ヨードベンゼン二酢酸(1.93 g、6.0 mmol)を一度に加え、得られた混合物を0 で1時間、次いで室温で2時間撹拌した。溶媒を真空中で除去し、得られた混合物をシリカゲルでヘキサン中60%アセトン(v/v)を用いて精製して、褐色油状の、[(6-(1,1-ジフルオロメチルピリジン-3-イル)メチル)メチル]-4-スルファニリデンシアナミド(C)1.22 gを得(収率8.4%)、これは冷蔵庫に一夜置いた後、褐色固体に変わった。LC-MS: C₁₀H₁₁F₂N₃S [M]⁺の質量計算値 243.28. 実測値 [M+1]⁺ 244.11.

40

【0106】

【化69】



10

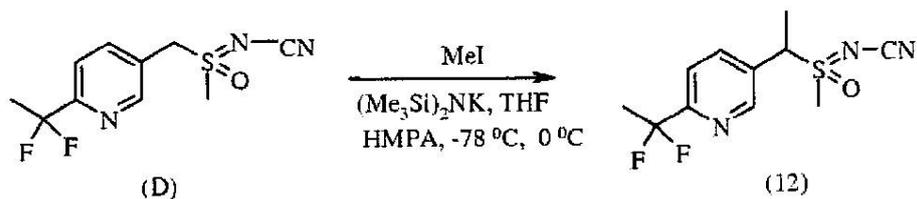
マグネチックスターラー、添加漏斗、および温度計を備えた丸底100mlフラスコに、過ヨウ素酸ナトリウム(0.95g、4.44mmol)および水(12mL)を充填した。固体が溶解した後、 CH_2Cl_2 15mLを加え、その後三塩化ルテニウム水合物(0.033g、0.15mmol)を加えた。 CH_2Cl_2 5mLに溶解した[(6-(1,1-ジフルオロエチルピリジン-3-イル)メチル)(メチル)-⁴-スルファニリデンシアナミド(C)](0.72g、2.96mmol)を30分間かけて滴下添加した。混合物を室温で1.5時間素早く攪拌し、次いでろ紙を通してろ過して不溶物をいくらか除去した。次いで、分離を促進するために酢酸エチルを加えた後、混合物を分液漏斗において分離した。水相を CH_2Cl_2 で2回抽出した。有機層を合わせ、塩水で洗浄し、乾燥 Na_2SO_4 上で乾燥させ、ろ過し、濃縮し、シリカゲルでヘキサン中70%アセトンを用いて簡潔に精製して、白色固体の、所望の生成物である[(6-(1,1-ジフルオロエチルピリジン-3-イル)メチル)(メチル)-オキシド⁴-スルファニリデンシアナミド(D)]0.652gを、収率87%で得た。LC-MS: $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{N}_3\text{OS}$ [M]⁺の質量計算値 259.28. 実測値 [M+]⁺ 260.02.

20

【0107】

【化70】

(E)



30

[(6-(1,1-ジフルオロエチルピリジン-3-イル)メチル)(メチル)-オキシド⁴-スルファニリデンシアナミド(D)](0.55g、2.0mmol)およびHMPA(0.09mL、0.55mmol)の無水THF溶液20mLに、トルエン中0.5Mビス(トリメチルシリル)アミドカリウム(4.4mL、2.2mmol)を、-78で滴下添加した。45分後、ヨードメタン(0.14mL、2.2mmol)をシリンジによって一度に加えた。10分後、温度を0に上げ、混合物を1.5時間攪拌し続けた。反応を、 NH_4Cl 飽和水溶液でクエンチし、塩水で希釈し、EtOAcおよび CH_2Cl_2 で各々一度抽出した。有機層を合わせ、 Na_2SO_4 上で乾燥させ、ろ過し、濃縮した。残渣をプレパラティブHPLCによって精製して、所望の[(6-(1,1-ジフルオロエチル)ピリジン-3-イル)エチル](メチル)-オキシド⁴-スルファニリデンシアナミド(12)]0.15gを、収率26%で得た。LC-MS: $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}$

40

50

S [M]⁺の質量計算値 273.31. 実測値 [M+1]⁺ 274.21.

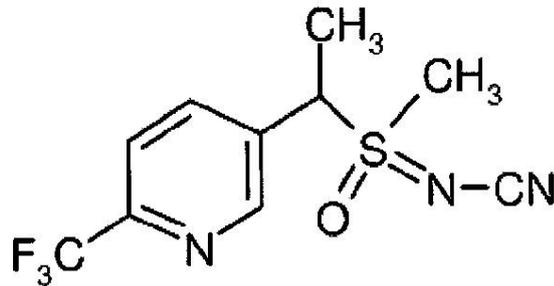
【 0 1 0 8 】

植物の成長力の増大 (Increasing Plant Vigor)

【 0 1 0 9 】

【 化 7 1 】

化合物 A



10

【 0 1 1 0 】

試験 1 (Test 1)

T = 0日に開始して、化合物 A、イミダクロプリド、または 0.125% (v:v) Tween 20 (チェック処理 (check treatment)) を含む淡水のいずれかの溶液に種子を浸した。化合物は、0.125% Tween 20 を含む水中に、技術材料 (technical material) として配合した。最初に各材料を容器中に量り、次いで 0.05 mg/ml (50 ppm) の濃度の溶液を作製するように水および Tween 20 (0.125%) を加えることによって、高割合の溶液を調製した。高割合の溶液を Tween 20 (0.125%) を含む水で 10 倍ずつ段階希釈して、連続的に低濃度を達成した。溶液の濃度は 50、5、0.5、0.05、および 0.005 ppm であった。蒸発は起こり得ず、各溶液から化合物 A またはイミダクロプリドのいずれかを確実に大量に利用可能とするために著しく過剰の溶液を存在させた。この試験の種子浸漬段階に必要なとされる種子のグループを浸漬するのに、平均して 20 ml の溶液を用いた。T = 2 日目に種子をこれらの溶液から取り出し、植えた。各々の独特の処理に曝した種子は、白砂を満たし、淡水を含んでいた、供されたプラスチック製浅型カップにおいて集団として出芽した。これら種子の植え付けは T = 2 日目に行い、種子は T = 10 日目までこれら浅型カップで成長した。植え付け時、最初に水 70 ml を各浅型カップに加え、さらなる水を、砂の湿り気を保つのに必要とされるだけカップに加えた。T = 10 日目、出芽した幼苗を、浅型出芽カップから白砂を満たした個々の容器 (プラスチック製カップ、1 処理ごとに 6 反復) に植え替えた。植え替え後、水 30 ml を用いて植物に水を与えた。最初の処理の後、植物が発達するために水分を維持するのに必要とされるだけカップに水を加えた。処理の概略を表 1 に示す。T = 14 日目、各試験植物に寄生葉の小片を移すことによって、各植物にワタアブラムシ (cotton aphid) (CA) である *Aphis gossypii* に寄生させた。各植物に移されたアブラムシの数は、肉眼の推定に基づいて均一であった。CA の数を計測し、各植物の重量を測定することによって、植物を T = 17 日および T = 18 日に評価した。重量測定した植物部分は、砂の表面で切り取った植物の空中部分であった。データを、分散の分析を用いて分析し、LSD は分離試験を意味する (ミニタブ (Minitab))。

20

30

40

【 0 1 1 1 】

【表 1】

表 1 処理の概略、アブラムシ数および植物の重量

No.	化合物	割合 (ppm)	アブラムシ(数/植物体)						植物の重量(g)					
			反復 1	反復 2	反復 3	反復 4	反復 5	反復 6	反復 1	反復 2	反復 3	反復 4	反復 5	反復 6
1	A	50	4	2	2	12	18	2	2.29	2.22	2.12	1.87	1.87	2.14
2	A	5	23	25	33	65	25	32	2.23	2.1	1.79	2.53	1.87	1.9
3	A	0.5	55	75	65	40	45	30	1.84	1.88	2.04	2.13	1.96	1.8
4	A	0.05	70	80	60	35	NR	NR	0.73	1.35	1.2	1.1	NR	NR
5	A	0.005	72	110	35	70	55	15	2.36	1.76	2.09	2.22	1.92	1.93
6	イミダク ロプリド	50	0	0	4	7	4	1	1.47	2.05	1.73	1.84	2.02	1.86
7	イミダク ロプリド	5	33	37	17	18	30	34	1.64	1.44	1.91	1.44	1.75	2.05
8	イミダク ロプリド	0.5	25	44	43	70	80	30	1.61	1.82	1.73	2.05	1.66	1.95
9	イミダク ロプリド	0.05	95	60	65	95	75	50	1.38	1.37	1.65	1.57	1.72	1.62
10	イミダク ロプリド	0.005	45	125	55	75	80	35	2.07	1.59	2.01	1.67	1.86	1.68
11	チェック		80	85	65	45	60	60	1.6	1.13	1.37	1.5	1.63	1.36
12	チェック		25	60	50	50	65	75	1.41	1.37	2.04	1.56	1.4	1.42

NR=死滅したため評価されなかった植物体

【 0 1 1 2 】

試験 2 (Test 2)

化合物 A およびイミダクロプリドの技術試料を、0.125% Tween 20 (V:V) を含む水に溶解した。各材料に対する高割合の溶液は 50 ppm であり、低割合は、各材料に対してさらなる体積の水中 0.125% Tween 20 で 4 倍希釈することによって作製した。化合物 A およびイミダクロプリドに対する処理濃度は、50、12.5、3.125、0.78、および 0.19 ppm であった。溶液を過剰に調製し、40 ml を、50 ml 遠心管に加えた。トウモロコシ (Zea mays 「M2T783」) 種子を、サイズの均一さ、および状態が損傷を受けていないかについて検査し、各割合の溶液ごとに特定の化合物を含んでいる各遠心管中に配置した。トウモロコシ種子を浸漬するのに 0.125% Tween 20 水溶液だけの処理を用い、非処理のチェックとして供した。種子および化合物溶液を含んでいる管を室温に保ち、48 後、種子を各溶液から取り出し、すすぎ、7.5 cm² ポットの砂中に植えた。ティッシュペーパーを各ポットの底部中に配置して砂がポットから浸出しないようにした。割合の組合せごとに各化合物の合計 8 反復を、両方のトウモロコシに対して植えた。割合の組合せごとに化合物の 8 反復のポットを、温室カート上に完全に無作為の設計で配列した。ポットにおけるこの配列の処理した種子を温室中に配置し、必要に応じて上部から水を与えた。各カートには、ポットをカートから持ち上げ、あらゆる停留水から避けるために働くプラスチック製のラックが装備されていた。カートは温室の中央に配置し、毎日 180 度回転した。13 日後、カートを実験室に移動し、植物を土壌表面で切り、重量測定した。新鮮な植物の重量のデータを、Levene 検定を用いて変動の均一性に対して分析し、個々の処置の組合せ (割合ごとの化合物) の変動の一元配置分析を用いてさらに評価し、各割合の化合物ごとにプールし

10

20

30

40

50

た。平均はT u k e yの平均分離検定を用いてファミリーワイズの誤差率0.05で分離した。分析は全てミニタブを用いて行った。

【0113】

結果 (Results)

試験1 (Test 1)

植物重量の分析 (Analysis of Plant Weights)

植物重量を表1に概略する。処理番号4は、これらの植物が発芽した段階の間の過剰な水遣りに関連するいくつかの負の効果を経験していた。その結果、植物は小型で、種子の多くが発芽しなかった。4反復だけの植物体を、個々の成長カップに植えることができた。データの均一性の分析を、L e v e n e検定(ミニタブ)を用いて、番号(処理番号)データ(表1)によって植物重量に対して行い、得られた検定の0.399という統計はデータが均一であることを(P値0.951)示していた。重量に対する個々の処理の効果の分析を行う前に(分散の要因解析、L S Dは分離検定 $P = 0.05$ 、ミニタブ、を意味する)、処理4(化合物A 0.05 ppm)を分析から除いた、なぜならば、上記に記載したように成長が劣ることに基づき外れ値(outlier)と判定されたからである。対になるイミダクロプリドの割合(0.005 ppm、No 9)も、データのバランスを保つために除いた。

10

【0114】

アブラムシ計数データの分析 (Analysis of Aphid Count Data)

生データは均一ではなかったので、アブラムシの計数値の反復を、平方根計数+0.5の変換を用いて変換した。これらのデータは均一であり(L e v e n e検定 $P = 0.438$)、化合物(イミダクロプリドまたは化合物A)の要因解析を用いて、割合によって(先に記載したようにイミダクロプリドおよび化合物A両方に対する0.005 ppmの割合を排除して)分析した。この分析により、化合物と割合の間には相関がなく、割合の要因だけが差に対して有意に貢献するものであることが指摘された。チェックを含む化合物の主な効果の分析により、化合物Aまたはイミダクロプリドに比べてチェック処理において有意に多いアブラムシが存在したが、化合物Aとイミダクロプリドの主な効果の間には差がなかったことが指摘された。

20

【0115】

試験2 (Test 2)

トウモロコシのデータは、分散の均一性に対するL e v e n e検定に基づいて均一であった(それぞれ、 $p = 0.116$ および $p = 0.69$)。トウモロコシのデータのA O Vは、個々の処置の効果に対してではなく、プールされた化合物の効果に対する差を指摘していた($F = 3.22$ 、 $P = 0.045$ 、 $df = 2$)。化合物の要因のT u k e yのペアワイズ比較は、化合物Aと非処理のT w e e n 20水チェックとの比較だけが有意差があったことを示していた(表2)。化合物Aに曝露した後のトウモロコシの苗における重量のこの有意な増大は、非処置のT w e e n 20水チェック処理に比べて、苗重量における38.9%の増大を示していた。他のペアワイズ比較(イミダクロプリド対化合物A、およびイミダクロプリド対非処理のチェック)は、有意に差がなかった。

30

【0116】

40

【表 2】

表 2 トウモロコシ植物重量に対する処理の効果

化合物	反復数	植物重量(g)		
		平均	SE 平均	増大%
イミダクロプリド	37	2.841	0.172	24.8
Tween20 水チェック	8	2.275	0.169	
化合物 A	38	3.162	0.148	38.9*

*Tween20 水チェックを超えた有意な増大(Tukey のペアワイズ比較 P=0.05)

10

【 0 1 1 7 】

結論 (Conclusions)

試験 1 (Test 1)

化合物 A を種子に適用すると、植物重量における有意な増大がもたらされる。この効果は、イミダクロプリドに対して観察されたものよりも有意に大きかった。イミダクロプリドおよび化合物 A は両方とも、チェック植物に比べて植物重量における増大をもたらした。平均して、化合物 A およびイミダクロプリドは植物上のアブラムシの数を低減したが、これらの効果は統計学的に差がなく、したがってこの結果は測定された成長効果に相関しない。植物重量の増大は、化合物 A への曝露に関連するものであり、化合物の処理または割合に起因する虫の密度などの他の要因によって説明されるものではない。

20

【 0 1 1 8 】

試験 2 (Test 2)

トウモロコシ種子を化合物 A の溶液に曝露すると、水中 0.125% Tween 20 のチェック処理に比べて植物重量の有意な増大 (38.9%) をもたらした。

【 0 1 1 9 】

害虫 (PESTS)

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、害虫を防除 (control pests) することができる。

30

【 0 1 2 0 】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、線形動物門 (Phylum Nematoda) の害虫を防除することができる。

【 0 1 2 1 】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、節足動物門 (Phylum Arthropoda) の害虫を防除することができる。

【 0 1 2 2 】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、鉗角亜門の (Subphylum Chelicerata) 害虫を防除することができる。

【 0 1 2 3 】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、クモ綱 (Class Arachnida) の害虫を防除することができる。

40

【 0 1 2 4 】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、多足亜門 (Subphylum Myriapoda) の害虫を防除することができる。

【 0 1 2 5 】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、コムカデ綱 (Class Symphyla) の害虫を防除することができる。

【 0 1 2 6 】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、六脚亜門 (Subphylum Hexapoda) の害虫を防除することができる。

50

xapoda) の害虫を防除することができる。

【0127】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、昆虫綱 (Class Insecta) の害虫を防除することができる。

【0128】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、甲虫目 (Coleoptera) (カブトムシ (beetles)) を防除することができる。これら害虫の非網羅的な列挙には、それだけには限定されないが、*Acanthoscelides* spp. (ゾウムシ)、*Acanthoscelides obtectus* (インゲンマメゾウムシ)、*Agrius planipennis* (アオナガタムシ)、*Agriotes* spp. (コメツキムシ)、*Anoplophora glabripennis* (ツヤハダゴマダラカミキリ)、*Anthonomus* spp. (ゾウムシ)、*Anthonomus grandis* (ワタミハナゾウムシ)、*Aphidius* spp.、*Apion* spp. (ゾウムシ)、*Apogonia* spp. (ウジ)、*Ataenius* *pretulus* (Black Turgrass *Ataenius*)、*Atomaria linearis* (pygmy mangold beetle)、*Aulacophora* spp.、*Bothynoderes punctiventris* (beet root weevil)、*Bruchus* spp. (ゾウムシ)、*Bruchus pisorum* (エンドウゾウムシ)、*Cacoesia* spp.、*Callosobruchus maculatus* (ヨツモンマメゾウムシ)、*Carpophilus hemipteras* (クリヤケシキスイ)、*Cassida vittata*、*Cerosterna* spp.、*Cerotoma* spp. (ハムシ)、*Cerotoma trifurcata* (bean leaf beetle)、*Ceutorhynchus* spp. (ゾウムシ)、*Ceutorhynchus assimilis* (cabbage seedpod weevil)、*Ceutorhynchus napi* (cabbage curculio)、*Chaetocnema* spp. (ハムシ)、*Colaspis* spp. (soil beetle)、*Conoderus scalaris*、*Conoderus stigmosus*、*Conotrachelus nenuphar* (スモモゾウムシ)、*Cotinus nitidis* (Green June beetle)、*Crioceris asparagi* (アスパラガスクビナガハムシ)、*Cryptolestes ferrugineus* (サビカクムネヒラタムシ)、*Cryptolestes pusillus* (カクムネヒラタムシ)、*Cryptolestes turcicus* (トルコカクムネヒラタムシ)、*Ctenicera* spp. (コメツキムシ)、*Curculio* spp. (ゾウムシ)、*Cyclocephala* spp. (ウジ)、*Cylindrocpturus adspersus* (sunflower stem weevil)、*Deporaus marginatus* (mango leaf-cutting weevil)、*Dermestes lardarius* (オビカツオブシムシ)、*Dermestes maculatus* (ハラジオカツオブシムシ)、*Diabrotica* spp. (ハムシ)、*Epilachna varivestis* (インゲンテントウ)、*Faustinus cubae*、*Hyllobius pales* (pales weevil)、*Hypera* spp. (ゾウムシ)、*Hypera postica* (アルファルフアタコゾウムシ)、*Hyperdoes* spp. (オサゾウムシ)、*Hypothenemus hampei* (コーヒーノミクイムシ)、*Ips* spp. (クイムシ)、*Lasioderma serricorne* (タバコシバンムシ)、*Leptinotarsa decemlineata* (コロラドハムシ)、*Liogenys fuscus*、*Liogenys suturalis*、*Lissorhopterus oryzophilus* (イネミズゾウムシ)、*Lyctus* spp. (クイムシ/ヒラタクイムシ)、*Maecolaspis joliveti*、*Megascelis* spp.、*Melanotus communis*、*Meligethes* spp.、

10

20

30

40

50

Meligethes aeneus (blossom beetle)、Melolontha melolontha (common European cockchafer)、Oberaea brevis、Oberaea linearis、Oryctes rhinoceros (date palm beetle)、Oryzaephilus mercator (オオメノコギリヒラタムシ)、Oryzaephilus surinamensis (ノコギリヒラタムシ)、Otiorrhynchus spp. (ゾウムシ)、Oulema melanopus (クビアカクビホソハムシ)、Oulema oryzae、Pantomorus spp. (ゾウムシ)、Phyllophaga spp. (May/June beetle)、Phyllophaga cuyabana、Phyllotreta spp. (ハムシ)、Phynchites spp.、Popillia japonica (マメコガネ)、Prostephanus truncates (オオコナナガシクイムシ)、Rhizophorthea dominica (コナナガシクイムシ)、Rhizotrogus spp. (コフキコガネ)、Rhynchophorus spp. (ゾウムシ)、Scolytus spp. (クイムシ)、Shenophorus spp. (オサゾウムシ)、Sitona lineatus (アカアシチビコフキゾウムシ)、Sitophilus spp. (コクゾウムシ)、Sitophilus granaries (グラナリアコクゾウムシ)、Sitophilus oryzae (イネゾウムシ)、Stegobium paniceum (ジンサンシバンムシ)、Tribolium spp. (flour beetle)、Tribolium castaneum (コクヌストモドキ)、Tribolium confusum (ヒラタコクヌストモドキ)、Trogoderma variabile (キマダラカツオブシムシ)、および Zabrus tenebioides が含まれる。

【0129】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、革翅目 (Dermaptera) (ハサミムシ (earwigs)) を防除することができる。

【0130】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、網翅類 (Dictyoptera) (ゴキブリ (cockroaches)) を防除することができる。これら害虫の非網羅的な列挙には、それだけには限定されないが、Blattella germanica (チャパネゴキブリ)、Blatta orientalis (トウヨウゴキブリ)、Parcoblatta pennsylvanica、Periplaneta americana (ワモンゴキブリ)、Periplaneta australoasiae (コワモンゴキブリ)、Periplaneta brunnea (トビイロゴキブリ)、Periplaneta fuliginosa (クロゴキブリ)、Pyncoselus suninamensis (オガサワラゴキブリ)、および Supella longipalpa (チャオビゴキブリ) が含まれる。

【0131】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、双翅目 (Diptera) (ハエ (true flies)) を防除することができる。これら害虫の非網羅的な列挙には、それだけには限定されないが、Aedes spp. (カ)、Agromyza frontella (alfalfa blotch leafminer)、Agromyza spp. (ハモグリバエ)、Anastrepha spp. (ミバエ)、Anastrepha suspensa (カリブカイミバエ)、Anopheles spp. (カ)、Bactrocera spp. (ミバエ)、Bactrocera cucurbitae (ウリミバエ)、Bactrocera dorsalis (ミカンコミバエ)、Ceratitis spp. (ミバエ)、Ceratitis capitata (チチュウカイミバエ)、Chrysops spp. (アブ)、Cochliomyia spp. (ラセンウジバエ)、Contarinia spp. (タマバエ)、Culex spp. (カ)、Dasineura spp. (タマバエ)、Dasineura

brassiccae (ダイコンタマバエ)、*Delia* spp.、*Delia platura* (タネバエ)、*Drosophila* spp. (シヨウジョウバエ)、*Fannia* spp. (filth fly)、*Fannia canicularis* (ヒメイエバエ)、*Fannia scalaris* (コブアシヒメイエバエ)、*Gasterophilus intestinalis* (ウマバエ)、*Gracillia perseae*、*Haematobia irritans* (ノサシバエ)、*Hylemyia* spp. (ネクイムシ)、*Hypoderma lineatum* (キスジウシバエ)、*Liriomyza* spp. (ハモグリバエ)、*Liriomyza brassica* (マメハモグリバエ)、*Melophagus ovinus* (sheep ked)、*Musca* spp. (イエバエ)、*Musca autumnalis* (face fly)、*Musca domestica* (イエバエ)、*Oestrus ovis* (ヒツジバエ)、*Oscinella frit* (キモグリバエ)、*Pegomyia betae* (beet leafminer)、*Phorbia* spp.、*Psilla rosae* (ニンジンサビバエ)、*Rhagoletis cerasi* (オウトウミバエ)、*Rhagoletis pomonella* (リンゴミバエ)、*Sitodiplosis mosellana* (ムギアカタマバエ)、*Stomoxys calcitrans* (サシバエ)、*Tabanus* spp. (ウマバエ)、および *Tipula* spp. (ガガンボ) が含まれる。

10

【0132】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、半翅目 (true bug) を防除することができる。これら害虫の非網羅的な列挙には、それだけには限定されないが、*Acrosternum hilare* (green stink bug)、*Blissus leucopterus* (アメリカコバネナガカメムシ)、*Calocoris norvegicus* (potato mirid)、*Cimex hemipterus* (ネツタイナンキンムシ)、*Cimex lectularius* (ナンキンムシ)、*Dagbertus fasciatus*、*Dichelops furcatus*、*Dysdercus suturellus* (cotton stainer)、*Edessa mediotabunda*、*Eurygaster maura* (cereal bug)、*Euschistus heros*、*Euschistus servus* (brown stink bug)、*Helopeltis antonii*、*Helopeltis theivora* (tea blight plant bug)、*Lagynotomus* spp. (カメムシ)、*Leptocorisa oratorius*、*Leptocorisa varicornis*、*Lygus* spp. (メクラカメムシ)、*Lygus hesperus* (western tarnished plant bug)、*Maconellicoccus hirsutus*、*Neurocolpus longirostris*、*Nezara viridula* (ミナミアカカメムシ)、*Phytocoris* spp. (メクラカメムシ)、*Phytocoris californicus*、*Phytocoris relativus*、*Piezodorus guildingi*、*Poecillocapsus lineatus* (fourlined plant bug)、*Psallus vaccinicola*、*Pseudacysta perseae*、*Scaptocoris castanea*、および *Triatoma* spp. (オオサシガメ/サシガメ) が含まれる。

20

30

40

【0133】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、同翅目 (Homoptera) (アブラムシ (aphids)、カイガラムシ (scales)、コナジラミ (whiteflies)、ヨコバイ (leafhoppers)) を防除することができる。これら害虫の非網羅的な列挙には、それだけには限定されないが、*Acrythosiphon pisum* (エンドウヒゲナガアブラムシ)、*Adelges* spp. (カサアブラムシ)、*Aleurodes proleptella* (cabbage whitefly)、*Aleurodicus d*

50

disperses, *Aleurothrixus floccosus* (ウーリーコナジ
 ラミ)、*Aluacaspis* spp., *Amrasca bigutella bi*
gutella, *Aphrophora* spp. (ヨコバイ)、*Aonidiella*
aurantii (アカマルカイガラムシ)、*Aphis* spp. (アブラムシ)、
Aphis gossypii (cotton aphid)、*Aphis pomi* (リ
 ンゴアブラムシ)、*Aulacorthum solani* (ジャガイモヒゲナガア
 ブラムシ)、*Bemisia* spp. (コナジラミ)、*Bemisia argenti*
folii, *Bemisia tabaci* (タバココナジラミ)、*Brachycol*
us noxius (Russian aphid)、*Brachycorynella*
asparagi (asparagus aphid)、*Brevennia reh* 10
i, *Brevicoryne brassicae* (ダイコンアブラムシ)、*Cerop*
lastes spp. (カイガラムシ)、*Ceroplastes rubens* (ル
 ビーロウカイガラムシ)、*Chionaspis* spp. (カイガラムシ)、*Chry*
somphalus spp. (カイガラムシ)、*Coccus* spp. (カイガラム
 シ)、*Dysaphis plantaginea* (オオバコアブラムシ)、*Empoa*
sca spp. (ヨコバイ)、*Eriosoma lanigerum* (リンゴワタム
 シ)、*Icerya purchasi* (イセリアカイガラムシ)、*Idioscopu*
s nitidulus (mango leafhopper)、*Laodelphax*
striatellus (ヒメトビウンカ)、*Lepidosaphes* spp.,
Macrosiphum spp., (*Macrosiphum euphorbiae* 20
 (ジャガイモヒゲナガアブラムシ)、*Macrosiphum granarium* (ム
 ギヒゲナガアブラムシ)、*Macrosiphum rosae* (イバラヒゲナガアブラ
 ムシ)、*Macrosteles quadrilineatus* (aster lea
 fhopper)、*Mahanarva frimbiolata*, *Metopolop*
hium dirhodum (rose grain aphid)、*Mictis l*
ongicornis, *Myzus persicae* (モモアカアブラムシ)、*Nep*
hotettix spp. (ヨコバイ)、*Nephotettix cinctipe*
s (ツマグロヨコバイ)、*Nilaparvata lugens* (トビイロウンカ)、
Parlatoria pergandii (chaff scale)、*Parlat*
oria ziziphi (ebony scale)、*Peregrinus mai* 30
dis corn delphacid, *Philaenus* spp. (アワフキムシ
)、*Phylloxera vitifoliae* (grape phylloxera
)、*Physokermes piceae* (spruce bud scale)、*P*
lanococcus spp. (コナカイガラムシ)、*Pseudococcus* s
 pp. (コナカイガラムシ)、*Pseudococcus brevipes* (パイナツ
 プルコナカイガラムシ)、*Quadraspidiotus perniciosus* (サ
 ンホーゼカイガラムシ)、*Rhapalosiphum* spp. (アブラムシ)、*R*
hapalosiphum maida (corn leaf aphid)、*Rhap*
alosiphum padi (oat bird-cherry aphid)、*Sa*
issetia spp. (カイガラムシ)、*Saissetia oleae* (bla 40
 ck scale)、*Schizaphis graminum* (ムギミドリアブラムシ
)、*Sitobion avenae* (English grain aphid)、*S*
ogatella furcifera (セジロウンカ)、*Therioaphis* s
 pp. (アブラムシ)、*Toumeyella* spp. (カイガラムシ)、*Toxop*
tera spp. (アブラムシ)、*Trialeurodes* spp. (コナジラミ
)、*Trialeurodes vaporariorum* (オンシツコナジラミ)、*T*
rialeurodes abutiloneus (bandedwing white
 fly)、*Unaspis* spp. (カイガラムシ)、*Unaspis yanone*
nsis (ヤネノカイガラムシ)、および *Zulia entreriana* が含まれる
 。

【0134】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、膜翅目 (Hymenoptera) (アリ (ants)、スズメバチ (wasps)、およびミツバチ (bees)) を防除することができる。これら害虫の非網羅的な列挙には、それだけには限定されないが、*Acromyrmex* spp.、*Athalia rosae*、*Atta* spp. (ハキリアリ)、*Camponotus* spp. (オオアリ)、*Diprion* spp. (ハバチ)、*Formica* spp. (アリ)、*Iridomyrmex humilis* (アルゼンチンアリ)、*Monomorium* spp.、*Monomorium minimum* (little black ant)、*Monomorium pharaonis* (ファラオアリ)、*Neodiprion* spp. (ハバチ)、*Pogonomyrmex* spp. (シュウカクアリ)、*Polistes* spp. (アシナガバチ)、*Solenopsis* spp. (カミアリ)、*Tapoinema sessile* (odorous house ant)、*Tetranomorium* spp. (pavement ant)、*Vesputula* spp. (スズメバチ)、および *Xylocopa* spp. (クマバチ) が含まれる。

10

【0135】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、シロアリ目 (Isoptera) (シロアリ (termites)) を防除することができる。これら害虫の非網羅的な列挙には、それだけには限定されないが、*Coptotermes* spp.、*Coptotermes curvignathus*、*Coptotermes frenchii*、*Coptotermes formosanus* (Formosan subterranean termite)、*Cornitermes* spp. (nasute termite)、*Cryptotermes* spp. (カンザイシロアリ)、*Heterotermes* spp. (desert subterranean termite)、*Heterotermes aureus*、*Kaloterme*s spp. (カンザイシロアリ)、*Incistitermes* spp. (カンザイシロアリ)、*Macrotermes* spp. (fungus growing termite)、*Marginitermes* spp. (カンザイシロアリ)、*Microcerotermes* spp. (harvester termite)、*Microtermes obesi*、*Procornitermes* spp.、*Reticulitermes* spp. (subterranean termite)、*Reticulitermes banyulensis*、*Reticulitermes grassei*、*Reticulitermes flavipes* (eastern subterranean termite)、*Reticulitermes hageni*、*Reticulitermes hesperus* (western subterranean termite)、*Reticulitermes santonensis*、*Reticulitermes speratus*、*Reticulitermes tibialis*、*Reticulitermes virginicus*、*Schedorhinotermes* spp.、および *Zootermopsis* spp. (rotten-wood termite) が含まれる。

20

30

40

【0136】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、鱗翅目 (Lepidoptera) (ガ (moths) およびチョウ (butterflies)) を防除することができる。これら害虫の非網羅的な列挙には、それだけには限定されないが、*Achoea janata*、*Adoxophyes* spp.、*Adoxophyes orana*、*Agrotis* spp. (ヨトウムシ)、*Agrotis ipsilon* (タマナヤガ)、*Alabama argillacea* (cotton leafworm)、*Amorbia cuneana*、*Amyelosis transitella* (navel orangeworm)、*Anacamptodes defectaria*、*Anarsia lineatella* (モモキバガ)、*Anomis sabulifera* (jute l

50

ooper)、*Anticarsia gemmatalis* (velvet bean caterpillar)、*Archips argyrosbila* (fruit tree leafroller)、*Archips rosana* (rose leafroller)、*Argyrotaenia* spp. (ハマキガ)、*Argyrotaenia citrana* (ミカンコハマキ)、*Autographa gamma*、*Bonagota cranaodes*、*Borbo cinnara* (コブノメイガ)、*Bucculatrix thurberiella* (cotton leaf perforator)、*Caloptilia* spp. (ハモグリムシ)、*Capua reticulana*、*Carposina niponensis* (モモシンクイガ)、*Chilo* spp.、*Chlumetia transversa* (マンゴーフサヤガ)、*Choristoneura rosaceana* (ハスオビハマキ)、*Chrysodeixis* spp.、*Cnaphalocerus medinalis* (grass leafroller)、*Colias* spp.、*Conpomorpha cramerella*、*Cossus cossus* (carpenter moth)、*Crambus* spp. (Sod webworm)、*Cydia funebrana* (スモモヒメハマキ)、*Cydia molesta* (ナシヒメシンクイ)、*Cydia nignicana* (pea moth)、*Cydia pomonella* (コドリング)、*Darna diducta*、*Diaphania* spp. (stem borer)、*Diatraea* spp. (stalk borer)、*Diatraea saccharalis* (sugarcane borer)、*Diatraea graniosella* (southwestern corn borer)、*Earias* spp. (ワタキバガ)、*Earias insulata* (Egyptian bollworm)、*Earias vitella* (rough northern bollworm)、*Ecdytopopha aurantianum*、*Elasmopalpus lignosellus* (モロコシマダラメイガ)、*Epiphysias postruttana* (light brown apple moth)、*Ephestia* spp. (flour moth)、*Ephestia cauteilla* (スジマダラメイガ)、*Ephestia elutella* (チャマダラメイガ)、*Ephestia kuehniella* (スジコナマダラメイガ)、*Epimeces* spp.、*Epinotia aporema*、*Erionota thrax* (トガリバナナセセリ)、*Eupoecilia ambiguella* (ブドウホソハマキ)、*Euxoa auxiliaris* (army cutworm)、*Feltia* spp. (ネキリムシ)、*Gortyna* spp. (stemborer)、*Grapholita molesta* (ナシヒメシンクイ)、*Hedylepta indicata* (bean leaf webber)、*Helicoverpa* spp. (ヤガ)、*Helicoverpa armigera* (オオタバコガ)、*Helicoverpa zea* (bollworm/corn earworm)、*Heliothis* spp. (ヤガ)、*Heliothis virescens* (タバコガ)、*Hellula undalis* (ハイマダラノメイガ)、*Indarbela* spp. (root borer)、*Keiferia lycopersicella* (トマトギョウチュウ)、*Leucinodes orbonalis* (ナスノメイガ)、*Loxoptera malifoliella*、*Lithocollectis* spp.、*Lobesia botrana* (grape fruit moth)、*Loxagrotis* spp. (ヤガ)、*Loxagrotis albicosta* (western bean cutworm)、*Lymantria dispar* (マイマイガ)、*Lyonetia clerkella* (キンモンホソガ)、*Mahasena corbetti* (oil palm bagworm)、*Malacosoma* spp. (テンマクケムシ)、*Mamestra brassicae* (ヨトウガ)、*Maruca testulalis* (マメノメイガ)、*Metisa plana* (ミノガ)、*Mythimna unipuncta* (true armyworm)、*Neoleuc*

inodes elegantalis (small tomato borer)、*Nymphula depunctalis* (rice case worm)、*Operophtera brumata* (winter moth)、*Ostrinia nubilalis* (アワノメイガ)、*Oxydia vesulia*、*Pandemis cerasana* (ヤマトビハマキ) *Pandemis heparana* (brown apple tortrix)、*Papilio demodocus*、*Pectinophora gossypiella* (ワタキバガ)、*Peridroma* spp. (ヨトウムシ)、*Peridroma saucia* (ニセタマナヤガ)、*Perileucoptera coffeella* (white coffee leafminer)、*Phthorimaea operculella* (ジャガイモキバガ)、*Phyllonorycter* spp. (ハモグリムシ)、*Pieris rapae* (imported cabbage worm)、*Plathypena scabra*、*Plodia interpunctella* (ノシメマダラメイガ)、*Plutella xylostella* (コナガ)、*Polychrosis viteana* (ブドウヒメハマキ)、*Prays endocarpa*、*Prays oleae* (olive moth)、*Pseudaletia* spp. (ヤガ)、*Pseudaletia unipunctata* (ヨトウムシ)、*Pseudoplusia includens* (soybean looper)、*Rachiplusia nu*、*Scirpophaga incertulas*、*Sesamia* spp. (stemborer)、*Sesamia inferens* (イネヨトウ)、*Sesamia nonagrioides*、*Setora nitens*、*Sitotroga cerealella* (バクガ)、*Sparganothis pilleriana*、*Spodoptera* spp. (アワヨトウ)、*Spodoptera exigua* (シロイチモンジヨトウ)、*Spodoptera fugiperda* (fall armyworm)、*Spodoptera oridania* (southern armyworm)、*Synanthedon* spp. (root borer)、*Thecla basilides*、*Thermisia gemmatalis*、*Tineola bisselliella* (コイガ)、*Trichoplusia ni* (イラクサギンウワバ)、*Tuta absoluta*、*Yponomeuta* spp.、(*Zeuzera coffeae* (コーヒーゴマフボクトウ)、および *Zeuzera pyrina* (leopard moth) が含まれる。

【0137】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、ハジラミ目 (Mallophaga) (ハジラミ (chewing lice)) を防除することができる。これら害虫の非網羅的な列挙には、それだけには限定されないが、*Bovicola ovis* (ヒツジハジラミ)、*Menacanthus stramineus* (ニワトリオオハジラミ)、および *Menopon gallinea* (common hen house) が含まれる。

【0138】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、直翅目 (Orthoptera) (バッタ (grass hoppers)、イナゴ (locusts)、およびコオロギ (crickets)) を防除することができる。これら害虫の非網羅的な列挙には、それだけには限定されないが、*Anabrus simplex* (モルモンコオロギ)、*Gryllotalpidae* (ケラ)、*Locusta migratoria*、*Melanoplus* spp. (バッタ)、*Microcentrum retinerve* (angular winged katydid)、*Pterophylla* spp. (キリギリス)、*chistocerca gregaria*、*Scudderia furcata* (forktailed bush katydid)、および *Valanga nigricorni* が含まれる。

【0139】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を、シラミ目 (Phthiraptera) (シ

ラミ (sucking lice)) を防除することができる。これら害虫の非網羅的な列挙には、それだけには限定されないが、*Haematopinus spp. (cattle and hog lice)*、*Linognathus ovis (sheep louse)*、*Pediculus humanus capitis (アタマジラミ)*、*Pediculus humanus humanus (コロモジラミ)*、および *Pthirus pubis (ケジラミ)* が含まれる。

【0140】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、ノミ目 (Siphonaptera) (ノミ (fleas)) を防除することができる。これら害虫の非網羅的な列挙には、それだけには限定されないが、*Ctenocephalides canis (イヌノミ)*、*Ctenocephalides felis (ネコノミ)*、および *Pulex irritans (ヒトノミ)* が含まれる。

10

【0141】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、アザミウマ目 (Thysanoptera) (アザミウマ (thrips)) を防除することができる。これら害虫の非網羅的な列挙には、それだけには限定されないが、*Frankliniella fusca (tobacco thrips)*、*Frankliniella occidentalis (ミカンキイロアザミウマ)*、*Frankliniella shultzei*、*Frankliniella williamsi (corn thrips)*、*Heliothrips haemorrhoidalis (greenhouse thrips)*、*Rhipiphorothrips cruentatus*、*Scirtothrips spp.*、*Scirtothrips citri (citrus thrips)*、*Scirtothrips dorsalis (チャノキイロアザミウマ)*、*Taeniothrips rhopalantennalis*、および *Thrips spp.* が含まれる。

20

【0142】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、シミ目 (Thysanura) (シミ (bristletails)) を防除することができる。これら害虫の非網羅的な列挙には、それだけには限定されないが、*Lepisma spp. (シミ)* および *Thermobia spp. (マダラシミ)* が含まれる。

30

【0143】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、ダニ目 (Acarina) (ダニ (mites) およびマダニ (ticks)) を防除することができる。これら害虫の非網羅的な列挙には、それだけには限定されないが、*Acaropsis woodi (tracheal mite of honey bees)*、*Acarus spp. (食品ダニ)*、*(Acarus siro (コナダニ))*、*Aceria mangiferae (mango bud mite)*、*Aculops spp.*、*Aculops lycopersici (トマトサビダニ)*、*Aculops pelekasi*、*Aculus pelekassi*、*Aculus schlechtendali (リンゴサビダニ)*、マダニ (*Amblyomma americanum (アメリカアムブリオマ)*、*Boophilus spp. (マダニ)*、*Brevipalpus obovatus (privet mite)*、*Brevipalpus phoenicis (red and black flat mite)*、*Demodex spp. (ヒゼンダニ)*、*Demacentor spp. (カタダニ)*、*Demacentor variabilis (アメリカイヌカクダニ)*、*Dermatophagoides pteronyssinus (チリダニ)*、*Eotetranychus spp.*、*Eotetranychus carpini (yellow spider mite)*、*Epitimerus spp.*、*Eriophyes spp.*、*Ixodes spp. (マダニ)*、*Metatetranychus spp.*、*Notoedres cati*、*Oligonychus spp.*、*Oligonychus coffee*、*Oligon*

40

50

y chus ilicus (southern red mite)、Panonychus spp.、(Panonychus citri (ミカンハダニ)、Panonychus ulmi (リンゴハダニ)、Phyllocoptruta oleivora (citrus rust mite)、Polyphagotarsonemus latus (チャノホコリダニ)、Rhipicephalus sanguineus (クリロコイタマダニ)、Rhizoglyphus spp. (ネダニ)、Sarcoptes scabiei (ヒゼンダニ)、Tegolophus perseiflorae、Tetranychus spp.、Tetranychus urticae (ナミハダニ)、および Varroa destructor (ミツバチヘギイタダニ) が含まれる。

10

【0144】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、線虫類 (Nematoda) (線虫 (nematodes)) を防除することができる。これら害虫の非網羅的な列挙には、それだけには限定されないが、Aphelenchoides spp. (bud and leaf & pine wood nematode)、Belonolaimus spp. (sting nematode)、Criconemella spp. (ring nematode)、Dirofilaria immitis (犬糸状虫)、Ditylenchus spp. (stem and bulb nematode)、Heterodera spp. (シストセンチュウ)、Heterodera zea (corn cyst nematode)、Hirschmanniella spp. (root nematode)、Hoplolaimus spp. (lance nematode)、Meloidogyne spp. (ネコブセンチュウ)、Meloidogyne incognita (ネコブセンチュウ)、Onchocerca volvulus (回施糸状虫)、Pratylenchus spp. (ネグサレセンチュウ)、Radopholus spp. (ネモグリセンチュウ)、および Rotylenchus reniformis (kidney-shaped nematode) が含まれる。

20

【0145】

別の実施形態において、本明細書に開示する本発明を用いて、コムカデ目 (Symphyla) (コムカデ (symphylans)) を防除することができる。これら害虫の非網羅的な列挙には、それだけには限定されないが、Scutigerebella immaculata が含まれる。

30

【0146】

より詳しい情報については、Arnold Mallis、「Handbook of Pest Control - The Behavior, Life History, and Control of Household Pests」、第9版、著作権2004年、GIE Media社を参考にされたい。

【0147】

混合物 (MIXTURES)

本明細書に開示する本発明と組み合わせて有利に使用することができる殺虫剤のいくつかには、それだけには限定されないが、以下のものが含まれる。

40

1, 2ジクロロプロパン、1, 3ジクロロプロペン、

アバメクチン、アセフェート、アセキノシル、アセタミプリド、アセチオン、アセトプロール、アクリナトリン、アクリロニトリル、アラニカルブ、アルジカルブ、アルドキシカルブ、アルドリン、アレスリン、アロサミジン、アリキシカルブ、シベルメトリン、エクジソン、アミジチオン、アミドフルメト、アミノカルブ、アミトン、アミトラズ、アナバシン、三酸化ヒ素、アチダチオン、アザディラクチン、アザメチホス、アジンホスエチル、アジンホスメチル、アゾベンゼン、アゾシクロチン、アゾトエート、

50

ヘキサフルオロケイ酸バリウム、バルトリン、ベンクロチアズ、ベンジオカルブ、ベンフラカルブ、ベノミル、ベノキサホス、ベンスルタブ、ベンゾキシメート、安息香酸ベンジル、シフルスリン、シベルメトリン、ピフェナザート、ピフェンスリン、ピナバクリル、ピオアレスリン、ピオエタノメトリン、ピオペルメトリン、ピストリフルロン、ホウ砂、ホウ酸、ブロムフェンビンフォス、ブロモDDT、ブロモシクレン、ブロモホス、ブロモホスエチル、ブロモプロピレート、ブフェンカルブ、ブプロフェジン、ブタカルブ、ブタチオフォス、ブトカルボキシム、ブトネート、ブトキシカルボキシム、

カデュサフォス、砒酸カルシウム、多硫化カルシウム、カンフェクロール、カルバノレート、カルバリル、カルボフラン、二硫化炭素、四塩化炭素、カルボフェノチオン、カルボスルファン、カルタップ、キノメチオナート、クロラントラニルプロール、クオルベンシド、クオルピシクレン、クオルダン、クオルデコン、クオルジメフォルム、クオルエトキシフォス、クオルフェナピル、クオルフェネトール、クオルフェンソン、クオルフェンスルフィド、クオルフェンビンホス、クオルフルアズロン、クオルメホス、クオロベンジレート、クオロホルム、クオロメブホルム、クオロメチウロン、クオロピクリン、クオロプロピレート、クオロホキシム、クオルプラゾホス、クオルピロホス、クオルピロホスメチル、クオルチオホス、クオマフェノジド、シネリンI、シネリンII、シスメトリン、クオエトカルブ、クオフェンタジン、クオサンテール、クオチアニジン、アセト亜ヒ酸第二銅、ヒ酸銅(II)、ナフテン酸銅、オレイン酸銅、クマホス、クミトエート、クオタミトン、クオトキシホス、クレンタレンAおよびB、クホルメート、クリオライト、シアノフェンホス、シアノホス、シアントエート、シクレトリン、シクロプロトリン、シエノピラフェン、シフルメトフェン、シフルトリン、シハロトリン、シヘキサチン、シベルメトリン、シフェノトリン、シロマジン、シチオエート、

d-リモネン、ダゾメット、DBC P、DCIP、DDT、デカルボフラン、デルタメトリン、デメフィオン、デメフィオンO、デメフィオンS、デメトン、デメトンメチル、デメトンO、デメトンOメチル、デメトンS、デメトンSメチル、デメトンSメチルスルホン、ジアフェンチウロン、ジアリフォス、ジアミダホス、ジアジノン、ジカプトン、ジクロフェンチオン、ジクロフルアニド、ジクロルボス、ジコフォール、ジクレシル、ジクロトホス、ジシクラニル、ジエルドリン、ジエノクロール、ジフロビダジン、ジフルベンズロン、ジロール(dilor)、ジメフルトリン、ジメフォックス、ジメタン、ジメトエート、ジメトリン、ジメチルビンホス、ジメチラン、ジネックス、ジノプトン、ジノカップ、ジノカップ4、ジノカップ6、ジノクトン、ジノペントン、ジノプロップ、ジノサム、ジノスルフォン、ジノテフラン、ジノテルボン、ジオフェノラン、ジオキサベンゾフォス、ジオキサカルブ、ジオキサチオン、ジフェニルスルフォン、ジスルフィラム、ジスルフォトン、ジチクロホス、DNOC、ドフェナピン、ドラメクチン、

エクジステロン、エマメクチン、EMPC、エムペントリン、エンドスルファン、エンドチオン、エンドリン、EPN、エポフェノナン、エプリノメクチン、エスフェンバレート、エタホス(etaphos)、エチオフェンカルブ、エチオン、エチプロール、エトエートメチル、エトプロホス、エチルDDD、ギ酸エチル、エチレンジプロミド、エチレンジクロリド、エチレンオキシド、エトレンブロックス、エトキサゾール、エトリムホス、EXD、

ファミフル、フェナミホス、フェナザフロール、フェナザキン、フェンブタチンオキシド、フェンクオルホス、フェネタカルブ(fenethacarb)、フェンフルトリン、フェニトロチオン、フェノブカルブ、フェノチオカルブ、フェノキサクリム、フェノキシカルブ、フェンピリトリン、フェンプロパトリン、フェンピロキシメート、フェンソン、フェンスルホチオン、フェンチオン、フェンチオンエチル、フェントリファニル、フェンバレート、フィプロニル、フロニカミド、フルアクリピリム、フルアズロン、フルベンジアミ

10

20

30

40

50

ド、フルベンジミン、フルコフロン、フルシクロクスロン、フルシトリネート、フルエネチル、フルフェネリウム、フルフェノクスロン、フルフェンブロックス、フルメトリン、フルオルベンシド (fluorbenside)、フルバリネート、ホノホス、ホルメタネート、ホルモチオン、ホルムパラネート (formparanate)、ホスメチラン、ホスピレート (fospirate)、ホスチアゼート、ホスチエタン、ホスチエタン、フラチオカルブ、フレスリン、フルフラール、

シハロトリン、 H C H、

ハロフェンブロックス、ハロフェノジド、H C H、H E O D、ヘブタクロル、ヘブテノホス、ヘテロホス (heterophos)、ヘキサフルムロン、ヘキシチアゾックス、H H D N、ヒドラメチルノン、シアン化水素、ハイドロブレン、ヒキンカルブ (hyquincarb)、

10

イミシアホス、イミダクロブリド、イミプロトリン、インドキサカルブ、ヨードメタン、I P S P、イサミドホス、イサゾホス、イソベンザン、イソカルボホス、イソドリン、イソフェンホス、イソプロカルブ、イソプロチオラン、イソチオエート、イソキサチオン、イベルメクチン、

ジャスモリン I、ジャスモリン II、ジョドフェンホス (jodfenphos)、幼若ホルモン I、幼若ホルモン II、幼若ホルモン III、

20

ケレバン、キノブレン、

シハロトリン、ヒ酸鉛、レピメクチン、レプトホス、リンデン、リリムホス (lirimfos)、ルフェヌロン、リチダチオン、

マラチオン、マロノベン (malonoben)、マジドックス、メカルバム、メカルホン、メナゾン、メホスホラン、塩化第一水銀、メスルフェン、メスルフェンホス、メタフルミゾン、メタム、メタクリホス、メタミドホス、メチダチオン、メチオカルブ、メトクロトホス (methocrotophos)、メトミル、メトブレン、メトキシクロル、メトキシフェノジド、臭化メチル、メチルイソチオシアネート、メチルクロロホルム、塩化メチレン、メトフルトリン、メトルカルブ、メトキサジアゾン、メビンホス、メキサカルバート、ミルベメクチン、ミルベマイシンオキシム、ミパホックス (mipafox)、ミレックス、M N A F、モノクロトホス、モルホチオン (morphothion)、モキシデクチン、

30

ナフタロホス、ナレド、ナフタレン、ニコチン、ニフルリジド、ニッコーマイシン、ニテンピラム、ニチアジン、ニトリラカルブ、ノバルロン、ノビフルムロン、

オメトエート、オキサミル、オキシデメトンメチル、オキシデプロホス、オキシジスルホトン、

40

パラジクロロベンゼン、パラチオン、パラチオンメチル、ペンフルロン、ペンタクロロフェノール、ペルメトリン、フェンカプトン、フェノトリン、フェントエート、ホレート、ホサロン、ホスホラン、ホスメット、ホスニクロル (phosnichlor)、ホスファミドン、ホスフィン、ホスホカルブ、ホキシム、ホキシムメチル、ピリメタホス、ピリミカルブ、ピリミホスエチル、ピリミホスメチル、亜ヒ酸カリウム、チオシアン酸カリウム、p p ' D D T、プラレトリン、プレコセン I、プレコセン II、プレコセン III、プリミドホス、プロクロノール、プロフェノホス、プロフルトリン、プロマシル、プロメカルブ、プロパホス、プロパルギト、プロペタンホス、プロポクスール、プロチダチオン、プロチオホス、プロトエート、プロトリフェンブト、ピラクロホス、ピラフルプロール、ピラゾ

50

ホス、ピレスメトリン、ピレトリン I、ピレトリン II、ピリダベン、ピリダリル、ピリダフェンチオン、ピリフルキナゾン、ピリミジフェン、ピリミテート (pyriminate)、ピリプロール、ピリプロキシフェン、

カッシア、キナルホス、キナルホス、キナルホスメチル、キノチオン、クアンティファイズ (quantifies)、

ラフォキサニド、レスメトリン、ロテノン、リアニア、

サバジラ、シュラーダン、セラメクチン、シラフルオフェン、亜ヒ酸ナトリウム、フッ化ナトリウム、ヘキサフルオロケイ酸ナトリウム、チオシアン酸ナトリウム、ソファミド (sophamide)、スピネトラム、スピノサド、スピロジクロフェン、スピロメシフェン、スピロテトラマト、スルコフロン、スルフィラム、スルフラミド、スルフォテップ、イオウ、フッ化スルフリル、スルプロホス、

10

タウフルバリネート、タジムカルブ、TDE、テブフェノジド、テブフェンピラド、テブピリムホス、テフルベンズロン、テフルスリン、テメホス、TEPP、テラレトリン、テルブホス、テトラクロロエタン、テトラクロロピンホス、テトラジホン、テトラメトリン、テトラナクチン、テトラスル、シベルメトリン、チアクロブリド、チアメトキサム、チクロホス (thicrofos)、チオカルボキシム、チオシクラム、チオジカルブ、チオフ

20

アノックス、チオメトン、チオナジン、チオキノックス、チオスルタップ (thiosultap)、

チューリンゲンシン (thuringiensin)、トルフェンピラド、トラロメトリン、トランスフルトリン、トランスベルメトリン、トリアラテン、トリアザメート、トリアゾホス、トリクロルホン、トリクロルメタホス 3 (trichlorometaphos 3)、トリクロロナート (trichloronat)、トリフェノホス、トリフルムロン、トリメタカルブ、トリプレン、

バミドチオン、バミドチオン、バニリプロール、バニリプロール、

XMC、キシリカルブ、

30

シベルメトリン、およびゾラプロホスが
含まれる。

【0148】

さらに、上記の殺虫剤のあらゆる組合せを用いることができる。

【0149】

本明細書に開示する本発明を、経済上および相乗性両方の理由で、除草剤および殺真菌剤とともに用いることもできる。

【0150】

本明細書に開示する本発明を、経済上および相乗性の理由で、抗微生物剤、殺細菌剤、枯葉剤、毒性緩和剤、相乗剤、殺藻剤、誘引剤、乾燥剤、フェロモン、忌避剤、動物浸液、殺鳥剤、消毒剤、信号化学物質、および軟体動物駆除剤（これらの分類は必ずしも相互に排他的ではない）とともに用いることもできる。

40

【0151】

さらなる情報には、本明細書の出願日の、<http://www.alanwood.net/pesticides/index.html>にある、「Compendium of Pesticide Common Names」を参考にされたい。CDS Tomlin 編集、著作権 2006 年、British Crop Production Council、「The Pesticide Manual」第 14 版も参考にされたい。

【0152】

50

相乗的混合物 (SYNERGISTIC MIXTURES)

本明細書に開示する本発明を、「混合物」の表題の下に言及するものなどの他の化合物とともに用いて、混合物における化合物の作用機序が同じ、類似の、または異なる相乗的混合物を形成することができる。

【0153】

作用機序の例には、それだけには限定されないが、アセチルコリンエステラーゼインヒビター、ナトリウムチャンネルモジュレーター、キチン生成インヒビター、GABAゲートキッドクロライドチャンネルアンタゴニスト (GABA-gated chloride channel antagonist)、GABAおよびグルタメートゲートキッドクロライドチャンネルアゴニスト、アセチルコリン受容体アゴニスト、METインヒビター、Mgが刺激するATPaseインヒビター、ニコチン性アセチルコリンレセプター、中腸膜ディスラプター、および酸化的リン酸化ディスラプターが含まれる。

10

【0154】

さらに、以下の化合物が相乗剤として知られており、本明細書に開示する本発明とともに用いることができる：ピペロニルブトキシド、ピプロタル、プロピルイソーム (propyl isome)、セサメックス、セサモリン、およびスルホキシド。

【0155】

製剤 (FORMULATIONS)

殺虫剤は、その純粋な形態では適用にほとんど適さない。殺虫剤を必要とされる濃度および好適な形態で用いることができるように他の物質を加え、適用、取扱い、輸送、貯蔵の容易さ、および最大の殺虫作用を可能にすることが通常必要である。したがって、殺虫剤は、例えば、餌、濃縮乳剤、ダスト、乳化性の濃縮物、燻蒸剤、ゲル剤、顆粒剤、マイクロカプセル封入、種子処理、懸濁濃縮物、サスポエマルジョン、錠剤、水溶性液剤、水に分散可能な顆粒剤またはドライフロアブル、水和剤、および超小体積の溶液に調合される。

20

【0156】

製剤タイプに関するさらなる情報には、「Catalogue of pesticide formulation types and international coding system」、Technical Monograph、2号、第5版、CropLife International (2002年)を参照されたい。

30

【0157】

殺虫剤は、このような殺虫剤の濃縮製剤から調製された水性懸濁剤または乳剤として適用されることが最も多い。このような水溶性の、水に懸濁性の、または乳化性の製剤は、水和剤もしくは水に分散可能な顆粒剤として通常知られている固体、または乳化性の濃縮物もしくは水性懸濁液として通常知られている液体のいずれかである。水に分散可能な顆粒剤を形成するように凝縮されることがある水和剤は、殺虫剤、担体、および界面活性剤の均質な混合物を含んでいる。殺虫剤の濃度は、通常約10重量%から約90重量%までである。担体は、アタパルジャイト粘土、モンモリロナイト粘土、珪藻土、または純粋なケイ酸塩の中から通常選択される。約0.5%から約10%までの水和剤を含む有効な界面活性剤は、硫酸化リグニン、濃縮ナフタレンスルホネート、ナフタレンスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルサルフェート、およびアルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物などの非イオン性界面活性剤の中に見出される。

40

【0158】

殺虫剤の乳化性の濃縮物は、水混和性の溶媒、または水不混和性の有機溶媒および乳化剤の混合物のいずれかである担体中に、液体1リットルあたり約50から約500グラムまでを溶解するなどの、好都合な濃度の殺虫剤を含んでいる。有用な有機溶媒には、芳香族、特にキシレンおよび石油留分、特に石油の高沸点ナフタレンおよびオレフィン部分、例えば芳香族のヘビーナフサが含まれる。他の有機溶媒、例えば、ロジン誘導体、脂肪族ケトン (例えば、シクロヘキサノン)、および複合アルコール (例えば、2-エトキシエタノール) を含むテルペンの溶媒も用いてもよい。乳化性の濃縮物に適する乳化剤は、従

50

来の陰イオン性および非イオン性の界面活性剤から選択される。

【0159】

水性懸濁液は、約5重量%から約50重量%までの範囲の濃度で水性の担体中に分散している水不溶性の殺虫剤の懸濁液を含んでいる。懸濁液は、殺虫剤を細かく粉碎し、水および界面活性剤からなる担体中に勢いよく混合することによって調製される。無機塩および合成または天然のゴムなどの成分も、水性の担体の密度および粘度を増大するために加えることができる。混合水溶液を調製し、サンドミル、ボールミル、またはピストンタイプのホモジナイザーなどの器具中でホモジナイズすることによって、殺虫剤を同時に粉碎および混合するのが最も有効であることが多い。

【0160】

殺虫剤を、土に適用するのに特に有用である顆粒の組成物として適用してもよい。顆粒の組成物は、粘土または類似の物質を含む担体中に分散した約0.5重量%から約10重量%までの殺虫剤を通常含んでいる。このような組成物は、殺虫剤を適切な溶媒中に溶解し、約0.5mmから3mmまでの範囲の好適な粒子サイズに予め形成された顆粒の担体にそれを適用することによって通常調製される。このような組成物は、担体および化合物の生地またはペーストを作成し、押し砕き、乾燥して所望の顆粒の粒子サイズを得ることによっても調合され得る。

【0161】

殺虫剤を含むダストは、粉末の形態の殺虫剤を、カオリン粘土、粉碎した火山岩などの適切なダスト状の農業用担体と均質に混合することによって調製される。ダストは、適切には約1%から約10%までの殺虫剤を含むことができる。これらは種子粉衣として、または葉の適用として、ダストブロー機（dust blower machine）で適用することができる。

【0162】

好適な有機溶媒中（通常、農業化学において広く使われている、スプレーオイルなどの石油）の溶液の形態の殺虫剤を適用することは同程度に実用的である。

【0163】

殺虫剤を、エアロゾル組成物の形態で適用してもよい。このような組成物において、殺虫剤は、圧力発生性の噴射剤混合物である担体中に溶解または分散している。エアロゾル組成物は、そこから混合物が噴霧弁を通して分散される容器に包装される。

【0164】

殺虫剤の餌は、殺虫剤を食品もしくは誘引剤、または両方と混合する場合に形成される。害虫が餌を食べるときに殺虫剤も摂取する。餌は、顆粒、ゲル、フロアブルパウダー、液体、または固体の形態をとることができる。これらは害虫の生息場所において用いられる。

【0165】

燻蒸剤は、比較的高い蒸気圧を有し、したがって土または囲まれたスペースにおいて害虫を死滅させるのに十分な濃度のガスとして存在することができる殺虫剤である。燻蒸剤の毒性は、その濃度および暴露時間に比例する。これらは拡散能力が良好であること、および害虫の呼吸器系に浸透し、または害虫の角皮を通して吸収されることによる作用を特徴とする。燻蒸剤は、ガス密封されている部屋もしくは建物において、または特別な室において、ガスを透過しないシートのもとで、貯蔵製品害虫を防除するために適用される。

【0166】

殺虫剤を、様々なタイプのプラスチックポリマーに殺虫剤粒子または液滴を懸濁させることによってマイクロカプセル化してもよい。ポリマーの化学的性質を変更することによって、または処理加工における要因を変化させることによって、様々なサイズ、溶解性、肉厚、および浸透度のマイクロカプセルを形成することができる。これらの要因は、内部の有効成分が放出される速度を支配し、これは次に生成物の残留性能、作用速度、および匂いに影響を及ぼす。

【0167】

10

20

30

40

50

油剤濃縮物は、殺虫剤を溶液中に保持する溶媒中に殺虫剤を溶解することによって作成する。殺虫剤の油剤は、溶媒自体が殺虫作用を有し、外皮の口ウ様の被覆の溶解が殺虫剤の取り込みの速度を増大することにより、通常、他の製剤よりも速やかに害虫を打ち倒し、死滅をもたらす。油剤の他の利点には、貯蔵安定性がより良好で、間隙への浸透がより良好で、脂肪の多い表面への付着がより良好であることが含まれる。

【0168】

別の実施形態は水中油型乳剤 (oil-in-water emulsion) であり、乳剤は各々層状の液晶コーティングを備え水相に分散される油状小球を含み、各々の油状小球は農業上活性である少なくとも1つの化合物を含み、(1) 少なくとも1つの非イオン性の親油性表面活性剤、(2) 少なくとも1つの非イオン性の親水性表面活性剤、および(3) 少なくとも1つのイオン性の表面活性剤を含む単層またはオリゴ多重層 (monolamellar or oligolamellar layer) で個々にコーティングされており、小球の粒子直径の平均は800ナノメートル未満である。この実施形態に対するさらなる情報は、特許出願第11/495, 228号を有する、2007年2月1日公開の米国特許出願公開第20070027034号に開示されている。使用を容易にするために、この実施形態を「OIWE」と呼ぶ。

10

【0169】

さらなる情報には、D. Dent、「Insect Pest Management」、第2版、著作権CAB International (2000年)を参考にされたい。さらに、より詳しい情報には、Arnold Mallis「Handbook of Pest Control - The Behavior, Life History, and Control of Household Pests」、第9版、著作権、2004年、GIE Media Inc.を参考にされたい。

20

【0170】

他の製剤成分 (OTHER FORMULATION COMPONENTS)

一般に、本明細書に開示する本発明を製剤において用いる場合、このような製剤は他の成分も含むことができる。これらの成分には、それだけには限定されないが(これは非網羅的で、相互に排他的ではない列挙である)、湿潤剤、展着剤、固着剤、浸透剤、バッファー、金属イオン封鎖剤、ドリフト低減剤、相容化剤、消泡剤、洗浄剤、および乳化剤が含まれる。少数の成分を即刻記載する。

【0171】

湿潤剤は、液体に加えた場合、液体とそれが広がる表面との間の界面張力を低減することによって、液体の拡散および浸透の力を増大する物質である。湿潤剤は、農芸化学的製剤において2つの主な機能のために用いられる：処理加工および製造の間に水中の粉末の湿潤の速度を増大して可溶性液体または懸濁性濃縮物に対する濃縮物を作成するために、ならびに圧搾空気タンクにおいて生成物を水と混合する間に水和剤の湿潤時間を低下させて水分散性顆粒中への水の浸透を改善するために。水和剤、懸濁性濃縮物、および水分散性顆粒の製剤に用いられる湿潤剤の例は、ラウリル硫酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルフェノールエトキシレート、および脂肪族アルコールエトキシレートである。

30

【0172】

分散剤は、粒子の表面上に吸着し、粒子の分散の状態を保存するのを助け、それらが再凝集するのを防ぐ物質である。分散剤は、製造の間の分散および懸濁を促進し、圧搾空気タンク中で粒子が確実に水中に再分散するように農芸化学的製剤に加えられる。これらは水和剤、懸濁性濃縮物、および水分散性顆粒において広く用いられる。分散剤として用いられる界面活性剤は、粒子表面上に強力に吸着し、粒子の再凝集に対する荷電した、または立体的なバリアを提供する能力を有する。最も一般的に用いられる界面活性剤は、陰イオン性の、非イオン性の、または2タイプの混合である。水和剤製剤では、最も一般的な分散剤は、リグノスルホン酸ナトリウムである。懸濁性濃縮物では、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルムアルデヒド縮合物などの高分子電解質を用いて、非常に良好な吸着および安定化を得る。トリスチリルフェノールエトキシレートホスフェートエステルも用い

40

50

られる。アルキルアリールエチレンオキシド縮合物およびEO-POブロック共重合体などの非イオン性物質は、懸濁性濃縮物用の分散剤として陰イオン性物質と組み合わせられることがある。近年、新しいタイプの、非常に高分子量のポリマー性界面活性剤が分散剤として開発されている。これらは、非常に長い疎水性の「バックボーン」、および界面活性剤の「くし」の「歯」を形成する多数のエチレンオキシド鎖を有する。疎水性のバックボーンは粒子表面上に対して多くの繋留点を有するので、これら高分子量のポリマーは懸濁性濃縮物に非常に優れた長期間の安定性をもたらすことができる。農芸化学製剤で用いられる分散剤の例は、リグノスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルムアルデヒド縮合物、トリスチリルフェノールエトキシレートホスフェートエステル、脂肪族アルコールエトキシレート、アルキルエトキシレート、EO-POブロック共重合体、およびグラフト共重合体である。

10

【0173】

乳化剤は、ある液相の液滴の、別の液相における懸濁を安定化する物質である。乳化剤がないと、2つの液体は2つの不混和性の液相に分離してしまう。最も一般的に用いられる乳化剤のブレンドは、12個またはそれを超えるエチレンオキシド単位およびドデシルベンゼンスルホン酸の油溶性のカルシウム塩とともに、アルキルフェノールまたは脂肪族アルコールを含んでいる。親水親油バランス(「HLB」)の範囲が8から18までの値であれば、通常安定性の良好な乳剤がもたらされる。乳剤の安定性は、少量のEO-POブロック共重合体の界面活性剤を加えることによって改善されることがあり得る。

【0174】

20

可溶化剤は、臨界ミセル濃度を越えた濃度の水中でミセルを形成する界面活性剤である。次いで、ミセルは、ミセルの疎水性部分の内側で水不溶の材料を溶解し、または可溶化することができる。可溶化に通常用いられる界面活性剤のタイプは非イオン性物質：モノオレイン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタンエトキシレート、およびオレイン酸メチルエステルである。

【0175】

界面活性剤は、時に、単独で、または標的に対する殺虫剤の生物学的性能を改善するために圧搾空気タンク混合物に対する補助剤として鉱物油または植物油などの他の添加剤と一緒に、のいずれかで用いられる。バイオエンハンスメントに用いられる界面活性剤のタイプは、一般的に殺虫剤の性質および作用機序に依存する。しかし、これらは、アルキルエトキシレート、直鎖脂肪族アルコールエトキシレート、脂肪族アミンエトキシレートなど、非イオン性物質であることが多い。

30

【0176】

農業用製剤における担体または希釈剤は、必要とされる強度の生成物をもたらすために殺虫剤に添加される材料である。担体は、通常、吸収能力の高い材料であり、希釈剤は、通常、吸収能力の低い材料である。担体および希釈剤は、ダスト、水和剤、顆粒剤、および水分散性顆粒剤の製剤で用いられる。

【0177】

有機溶媒は、主に、乳化性濃縮物の製剤、ULV製剤において、より低い程度で顆粒製剤において用いられる。溶媒の混合物が用いられることがある。溶媒の第1の主なグループは、灯油または精製パラフィン蠟などの脂肪族パラフィン油である。第2の主なグループで最も一般的なものは、キシレン、およびC₉およびC₁₀芳香族溶媒の高分子量分画などの芳香族溶媒を含んでいる。製剤を水中に乳化する場合は、殺虫剤の結晶化を防ぐための共溶媒として塩素化炭化水素が有用である。アルコールは、溶媒の強度を増大するために共溶媒として用いられることがある。

40

【0178】

増粘剤またはゲル化剤は、液体のレオロジーすなわち流動の性質を改変し、分散した粒子または液滴の分離および沈降を防ぐために、主に懸濁性濃縮物、乳剤、およびサスポエマルジョンの製剤において用いられる。増粘剤、ゲル化剤、および抗沈降剤は、概ね2つの分類、すなわち水不溶性粒子および水溶性ポリマーに分けられる。粘土およびシリカを

50

用いて懸濁性濃縮物の製剤を生成することが可能である。これらのタイプの材料の例には、それだけには限定されないが、モンモリロナイト（例えば、ベントナイト）、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、およびアタパルジャイトが含まれる。水溶性多糖は、長年、増粘-ゲル化剤として用いられている。最も一般的に用いられる多糖のタイプは、種子および海藻の天然抽出物、または合成のセルロース誘導体である。これらのタイプの材料の例には、それだけには限定されないが、グアーゴム、ロカストビーンガム、カラギーナン、アルギン酸塩、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム（SCMC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）が含まれる。他のタイプの抗沈降剤は、加工デンプン、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、およびポリエチレンオキシドをベースにしたものである。別の良好な抗沈降剤はキサンタンガムである。

10

【0179】

微生物は調合した生成物の損傷（spoilage）を引き起こす。したがって、保存剤を用いてこれらの効果を除去または低減する。このような薬剤の例には、それだけには限定されないが、プロピオン酸およびそのナトリウム塩、ソルビン酸およびそのナトリウムまたはカリウム塩、安息香酸およびそのナトリウム塩、p-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム塩、p-ヒドロキシ安息香酸メチル、および1,2-ベンズイソチアザリン-3-オン（BIT）が含まれる。

【0180】

界面張力を低減する界面活性剤が存在すると、生成における、および圧搾空気タンクを通じた適用における混合操作の間に、水ベースの製剤に泡立ちをもたらすことが多い。泡立つ傾向を低減するために、生成段階の間に、またはボトル中に充填する前に、のいずれかに消泡剤を加えることが多い。一般的に、2つのタイプの、すなわちシリコンおよび非シリコンの消泡剤が存在する。シリコンは、通常ジメチルポリシロキサンの水性乳剤であり、非シリコンの消泡剤は、オクタノールおよびノナノール、またはシリカなどの水不溶性油である。両方の場合において、消泡剤の機能は、界面活性剤を空気-水界面から置換することである。

20

【0181】

さらなる情報には、D. A. Knowles 編集、「Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations」、著作権1998年、Kluwer Academic Publishersを参照されたい。また、A. S. Perry、I. Yamamoto、I. Ishaaya、およびR. Perry、「Insecticides in Agriculture and Environment - Retrospects and Prospects」、著作権1998年、Springer-Verlagも参照されたい。

30

【0182】

適用（APPLICATIONS）

害虫の部位に適用する殺虫剤の実際の量は決定的ではなく、当業者は容易に決定することができる。一般的に、1ヘクタールあたり約0.01グラムの殺虫剤から1ヘクタールあたり約5000グラムの殺虫剤の濃度が、良好な防除をもたらすと予想される。

【0183】

それに対して殺虫剤を適用する部位は害虫が生息するあらゆる部位、例えば、野菜作物、果実および堅果をつける木、ブドウのツル、観賞植物、家畜、建物の内面または外面、および建物周囲の土であってよい。

40

【0184】

一般的に、餌では、餌は、例えば、シロアリが餌と接触することがある地面に配置される。餌は、また、例えば、アリ、シロアリ、ゴキブリ、およびハエが餌と接触することがある建物の表面（水平面、垂直面、または斜面の表面）に適用することもある。

【0185】

害虫の卵には、殺虫剤に抵抗する独特の能力のあるものがあるので、新たに現れる幼虫を防除するために繰り返し適用することが望ましいことがある。

50

【0186】

植物の異なる部分に殺虫剤を適用することによって、植物における殺虫剤の全体的な動きを利用して、植物の一部分の害虫を防除してもよい。例えば、葉面補給の昆虫の防除は、点滴灌漑もしくは畦間散布によって、または植え付け前に種子を処理することによって、防除することができる。種子処理は、特殊化された形質を発現するように遺伝的に形質転換された植物がそれから発芽するものを含めて、すべてのタイプの種子に適用することができる。代表的な例には、無脊椎動物の害虫に毒性であるタンパク質を発現するもの（例えば、*Bacillus thuringiensis* もしくは他の殺虫性の毒素）、除草剤抵抗性を発現するもの（例えば、「ラウンドアップレディー（Roundup Ready）」種子）、または殺虫性毒素、除草剤抵抗性、栄養増強、もしくはあらゆる他の有益な形質を発現する「積み重なった（stacked）」外来遺伝子を有するものが含まれる。さらに、本明細書に開示する本発明で処理した種子は、ストレスの多い成長条件により良好に持ちこたえる植物の能力をさらに増強することができる。これにより、収穫期により高い収量を得ることができる、より健康でより活気のある植物がもたらされる。

10

【0187】

本明細書に開示する本発明は、獣医学の部門において、または動物の維持の分野において、内部寄生虫および外部寄生虫を防除するのに適する。本発明による化合物は、例えば、錠剤、カプセル剤、飲料、顆粒剤の形態における経口投与、例えば、浸漬、噴霧、注入、スポッティング、およびダスティングの形態における皮膚適用、および例えば注射の形の非経口投与などによる知られている様式でここに適用される。

20

【0188】

本明細書に開示する本発明は、ウシ、ヒツジ、ブタ、ニワトリ、およびガチョウなどの家畜の維持に有利に使用され得る。適切な製剤を、飲料水または餌と一緒に動物に経口投与する。適切である投与量および製剤は種によって決まる。

【0189】

本明細書に開示する本発明は、用いることもできる。

【0190】

殺虫剤を使用し、または市販することができる前に、このような殺虫剤は様々な（地方、地域、州、国、国際的）政府機関による非常に長い（lengthy）評価プロセスを受ける。監督機関によって多量のデータの必要性が明記され、多量のデータの必要性は製品の登録者または製品の登録の担当の他者によるデータの生成および提出によって是正されなければならない。次いで、これらの政府機関は、このようなデータを見直し、安全性の決定が結論付けられる場合は、潜在的なユーザまたは販売者に製品の登録の認可を提供する。その後、製品の登録が承諾され支持される地方において、このようなユーザまたは販売者は、このような殺虫剤を使用し、または販売することができる。

30

【0191】

本明細書における表題（headings）は便宜上のものにすぎず、そのあらゆる部分を解釈するために用いてはならない。

フロントページの続き

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 バブコック, ジョナサン

アメリカ合衆国 インディアナ州 46032, カーメル, マジック スタリオン ドライブ 1
3668

審査官 坂崎 恵美子

(56)参考文献 特許第4975046(JP, B2)

国際公開第2006/060029(WO, A1)

特開2012-072165(JP, A)

特表2010-502604(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A01N 47/40

CAplus/REGISTRY(STN)