

(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2005-513137

(P2005-513137A)

(43) 公表日 平成17年5月12日(2005.5.12)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C07H 17/08

A01N 25/04

A01N 25/08

A01N 43/90

F I

C07H 17/08

A01N 25/04

A01N 25/08

A01N 43/90 1 O 1

テーマコード (参考)

4 C O 5 7

4 H O 1 1

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2003-554704 (P2003-554704)  
 (86) (22) 出願日 平成14年12月20日 (2002.12.20)  
 (85) 翻訳文提出日 平成16年6月18日 (2004.6.18)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/014671  
 (87) 国際公開番号 W02003/053988  
 (87) 国際公開日 平成15年7月3日 (2003.7.3)  
 (31) 優先権主張番号 2363/01  
 (32) 優先日 平成13年12月21日 (2001.12.21)  
 (33) 優先権主張国 スイス (CH)  
 (31) 優先権主張番号 1190/02  
 (32) 優先日 平成14年7月5日 (2002.7.5)  
 (33) 優先権主張国 スイス (CH)

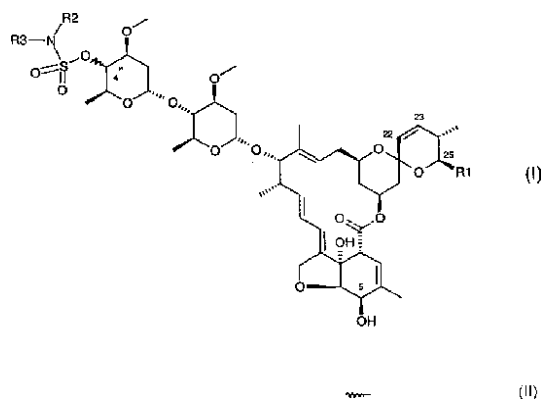
(71) 出願人 500584309  
 シンジェンタ パーティシペーションズ  
 アクチエンゲゼルシャフト  
 スイス国, ツューハー 4058 バーゼル,  
 シュバルツバルトアレー 215  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100117019  
 弁理士 渡辺 陽一  
 (74) 代理人 100082898  
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 4” 位にアミノスルホニルオキシ置換基を有するアベルメクチン誘導体

## (57) 【要約】

式 (I) { ここで、式 (II) で記した結合は、4” 位での R - 異性体及び S - 異性体を示し；そして R<sub>1</sub> は C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキル、C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub> シクロアルキル；又は C<sub>2</sub> - C<sub>12</sub> アルケニルであり；R<sub>2</sub> は、例えば、水素、非置換又は一～五置換 C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキル、あるいは非置換又は一～五置換 C<sub>2</sub> - C<sub>12</sub> アルケニルであり；R<sub>3</sub> は、例えば水素、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキル、一～五置換 C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキル、非置換又は一～五置換 C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub> シクロアルキル、非置換又は一～五置換 C<sub>2</sub> - C<sub>12</sub> アルケニルであり；そして、この中で、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> のもとで定義されるアルキル、アルケニル、アルキニル、アルキレン、アルケニレン及びシクロアルキル遊離基の置換基は、例えば O H、ハロゲン、ハロ - C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> アルキル、C N、NO<sub>2</sub> 及び C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub> アルキニルから成る群から選択される } の化合物、及び、適用可能な場合には、E / Z 異性体、E / Z 異性体の混合物及び / 又は互変異性体であって、遊離型又は塩型のもの；前記化合物及びそれらの異性体及び互変異性体の調製法及び使用；式 (I) の化合物の調製のための出発材料；活性成分が式 (I) の化合物及び

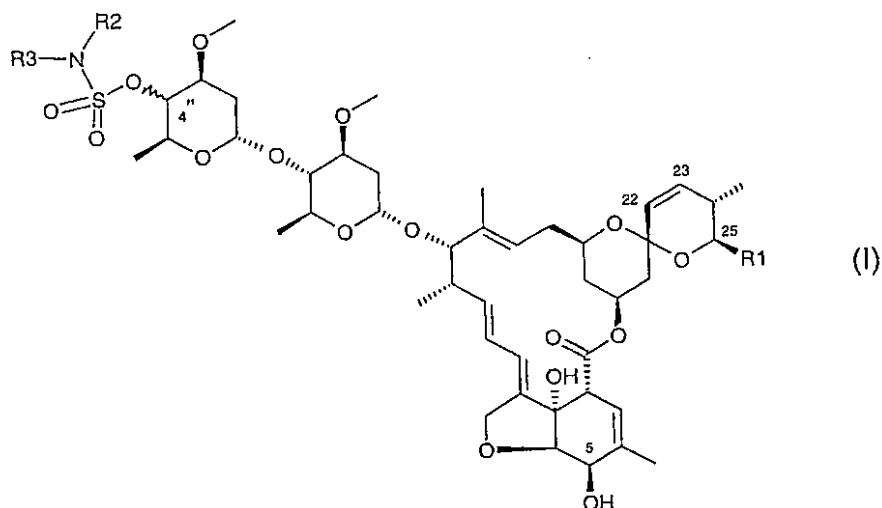


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式

## 【化 1】



10

20

{ ここで、

## 【化 2】

~~~~~

で記した結合は、4''位における R - 異性体及び S - 異性体を示し；そして

R<sub>1</sub>は C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルキル、C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>シクロアルキル；又は C<sub>2</sub> - C<sub>12</sub>アルケニルであり；

R<sub>2</sub>は、水素、非置換又は一～五置換 C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルキル、あるいは非置換又は一～五置換 C<sub>2</sub> - C<sub>12</sub>アルケニル；非置換又は一～五置換 C<sub>2</sub> - C<sub>12</sub>アルキニル；-C(O)R<sub>4</sub>又は SO<sub>2</sub>R<sub>4</sub>であり；

30

R<sub>3</sub>は、水素、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルキル、一～五置換 C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルキル、非置換又は一～五置換 C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>シクロアルキル、非置換又は一～五置換 C<sub>2</sub> - C<sub>12</sub>アルケニル；あるいは非置換又は一～五置換 C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルキニル；あるいは

R<sub>2</sub>と R<sub>3</sub>は共に 3～7 員のアルキレン架橋又は 4～7 員のアルケニレン架橋（ここで、当該アルキレン又はアルケニレン内の 1 つの CH<sub>2</sub>基が O、S 又は NR<sub>5</sub>によって置換されてもよい）；あるいは =N<sup>+</sup>=N<sup>-</sup>基であり、

そして、この中で、R<sub>2</sub>及び R<sub>3</sub>のもとで定義されるアルキル、アルケニル、アルキニル、アルキレン、アルケニレン及びシクロアルキル遊離基の置換基は、OH、ハロゲン、ハロ - C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>アルキル、CN、NO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>アルキニル；置換されていないか又は 1～3 個のメチル基で置換された C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>シクロアルキル、ノルボルニレニル；置換されていないか又は 1～3 個のメチル基で置換された C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>シクロアルケニル；C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>ハロシクロアルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルコキシ - C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルコキシ - C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルコキシ - C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>シクロアルコキシ、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>ハロアルコキシ、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルキルチオ、C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>シクロアルキルチオ、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>ハロアルキルチオ、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルキルスルフィニル、C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>シクロアルキルスルフィニル、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>ハロアルキルスルフィニル、C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>ハロシクロアルキルスルフィニル、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルキルスルホニル、C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>シクロアルキルスルホニル、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>ハロアルキルスルホニル、C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>ハロシクロアルキルスルホニル、C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub>アルケニル、C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub>アルキニル、NH(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキル)、N(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキル)<sub>2</sub>、-C(=O

40

50

$R_4$ 、 $-NHC(=O)R_7$ 、 $-P(=O)(OC_1-C_6アルキル)_2$ ；アリール、ヘテロシクリル、アリーロキシ、ヘテロシクリロキシ；アリール、ヘテロシクリル、アリーロキシ、ヘテロシクリロキシであって、当該環での置換の可能性に依存して、OH、ハロゲン、CN、NO<sub>2</sub>、 $C_1-C_{12}$ アルキル、 $C_3-C_8$ シクロアルキル、 $C_1-C_{12}$ ハロアルキル、 $C_1-C_{12}$ アルコキシ、 $C_1-C_{12}$ ハロアルコキシ、 $C_1-C_{12}$ アルキルチオ、 $C_1-C_{12}$ ハロアルキルチオ、 $C_1-C_6$ アルコキシ- $C_1-C_6$ アルキル、ジメチルアミノ- $C_1-C_6$ アルコキシ、 $C_2-C_8$ アルケニル、 $C_2-C_8$ アルキニル、フェノキシ、フェニル- $C_1-C_6$ アルキルで一～五置換されているもの；置換されていないか、又はハロゲン、メトキシ、トリフルオロメチル及びトリフルオロメトキシから互いに独立して選択される1～3個の置換基で置換されているフェノキシ；置換されていないか、又は又はハロゲン、メトキシ、トリフルオロメチル及びトリフルオロメトキシから互いに独立して選択される1～3個の置換基で置換されているフェニル- $C_1-C_6$ アルコキシ；フェニル- $C_2-C_6$ アルケニル、フェニル- $C_2-C_6$ アルキニル、メチレンジオキシ、 $-C(=O)R_4$ 、 $-O-C(=O)R_7$ 、 $-NH-C(=O)R_7$ 、NH<sub>2</sub>、NH( $C_1-C_{12}$ アルキル)、N( $C_1-C_{12}$ アルキル)<sub>2</sub>、 $C_1-C_6$ アルキルスルフィニル、 $C_3-C_8$ シクロアルキルスルフィニル、 $C_1-C_6$ ハロアルキルスルフィニル、 $C_3-C_8$ ハロシクロアルキルスルフィニル、 $C_1-C_6$ アルキルスルホニル、 $C_3-C_8$ シクロアルキルスルホニル、 $C_1-C_6$ ハロアルキルスルホニル及び $C_3-C_8$ ハロシクロアルキルスルホニル；から成る群から選択され、

$R_4$ は、H、OH、 $C_1-C_8$ アルキル、ハロゲン、ニトロ、 $C_1-C_8$ アルコキシ、OH、SH、NH<sub>2</sub>、NH( $C_1-C_{12}$ アルキル)又はN( $C_1-C_{12}$ アルキル)<sub>2</sub>で置換で一～七置換されている $C_1-C_8$ アルキル； $C_1-C_8$ アルコキシ、ハロ- $C_1-C_8$ アルコキシ、 $C_3-C_8$ シクロアルキル、 $C_3-C_8$ シクロアルコキシ、 $C_2-C_8$ アルケニル、 $C_2-C_8$ アルケニルオキシ、 $C_2-C_8$ アルキニル、 $C_2-C_8$ アルキニルオキシ、NH<sub>2</sub>、NH( $C_1-C_{12}$ アルキル)、N( $C_1-C_{12}$ アルキル)<sub>2</sub>、アリール、アリーロキシ、ベンジル、ベンジルオキシ、ヘテロシクリル、ヘテロシクリロキシ、ヘテロシクリルメチル又はヘテロシクリルメトキシであり；ここで、前記遊離基アリール、アリーロキシ、ベンジル、ベンジルオキシ、ヘテロシクリル、ヘテロシクリロキシ、ヘテロシクリルメチル及びヘテロシクリルメトキシは置換されていないか、又は当該環での置換の可能性に依存して、ハロゲン、 $C_1-C_{12}$ アルキル、 $C_1-C_{12}$ ハロアルキル、 $C_1-C_{12}$ アルコキシ、 $C_1-C_{12}$ ハロアルコキシ、 $C_1-C_6$ アルコキシ- $C_1-C_6$ アルコキシ、 $C_1-C_{12}$ アルキルチオ、 $C_1-C_{12}$ ハロアルキルチオ、 $C_2-C_8$ アルケニルオキシ、 $C_2-C_8$ アルキニルオキシ、ニトロ及びシアノから互いに独立して選択される1～3個の置換基で置換されており；  
 $R_5$ は、 $C_1-C_8$ アルキル、 $C_3-C_8$ シクロアルキル、 $C_2-C_8$ アルケニル、 $C_2-C_8$ アルキニル、ベンジル又は $-C(=O)-R_6$ であり；

$R_6$ は、H、OH、SH、NH<sub>2</sub>、NH( $C_1-C_{12}$ アルキル)、N( $C_1-C_{12}$ アルキル)<sub>2</sub>、 $C_1-C_{12}$ アルキル、 $C_1-C_{12}$ ハロアルキル、 $C_1-C_{12}$ アルコキシ、 $C_1-C_{12}$ ハロアルコキシ、 $C_1-C_6$ アルコキシ- $C_1-C_6$ アルコキシ、 $C_1-C_{12}$ アルキルチオ、 $C_2-C_8$ アルケニルオキシ、 $C_2-C_8$ アルキニルオキシ；フェニル、フェノキシ、ベンジルオキシ、NH-フェニル、N( $C_1-C_6$ アルキル)-フェニル、NH- $C_1-C_6$ アルキル- $C(=O)-R_8$ 、N( $C_1-C_6$ アルキル)- $C_1-C_6$ アルキル- $C(=O)-R_8$ ；又は各々が芳香環内でハロゲン、 $C_1-C_6$ アルコキシ、 $C_1-C_6$ ハロアルキル及び $C_1-C_6$ ハロアルコキシから互いに独立して選択される1～3個の置換基で置換されているフェニル、フェノキシ、ベンジルオキシ、NH-フェニル又はN( $C_1-C_6$ アルキル)-フェニル；であり、

$R_7$ は、H、 $C_1-C_{12}$ アルキル、 $C_1-C_{12}$ ハロアルキル、 $C_2-C_8$ アルケニル、 $C_2-C_8$ アルキニル、フェニル、ベンジル、NH<sub>2</sub>、NH( $C_1-C_{12}$ アルキル)、N( $C_1-C_{12}$ アルキル)<sub>2</sub>、NH-フェニル又はN( $C_1-C_{12}$ アルキル)-フェニルであり；そして  
 $R_8$ は、H、OH、 $C_1-C_{12}$ アルキル、 $C_1-C_{12}$ アルコキシ、 $C_1-C_6$ アルコキシ- $C_1-C_6$ アルコキシ、 $C_2-C_8$ アルケニルオキシ、フェニル、フェノキシ、ベンジルオキシ

10

20

30

40

50

、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{NH}(\text{C}_1 - \text{C}_{12}\text{アルキル})$ 、 $\text{N}(\text{C}_1 - \text{C}_{12}\text{アルキル})_2$ 、 $\text{NH}$ -フェニル又は  
 $\text{N}(\text{C}_1 - \text{C}_{12}\text{アルキル})$ -フェニルである}

の化合物、又は、適用可能な場合には、 $E/Z$ 異性体、 $E/Z$ 異性体の混合物及び/又は  
 互変異性体であって、遊離型又は塩型のもの。

【請求項 2】

活性成分として、請求項 1 に記載の式 (I) の少なくとも 1 つの化合物、及び少なくと  
 も 1 つの補助剤を含んで成る、殺虫組成物。

【請求項 3】

害虫の防除方法であって、害虫又はその一部に対して請求項 2 に記載の組成物を適用す  
 ることを含んで成る、防除方法。

10

【請求項 4】

請求項 2 に記載の少なくとも 1 つの補助剤を含んで成る組成物の調製方法であって、活  
 性成分と補助剤とをよく混合し、そして/あるいはすりつぶすことを含んでなる方法。

【請求項 5】

請求項 2 に記載の組成物の調製における、請求項 1 に記載の式 (I) の化合物の使用。

【請求項 6】

害虫の防除における請求項 2 に記載の組成物の使用。

【請求項 7】

植物繁殖材料の保護のための請求項 3 に記載の方法であって、繁殖材料又は繁殖材料の  
 植え付け部位を処理することを含んで成る方法。

20

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法に従い処理される植物繁殖材料。

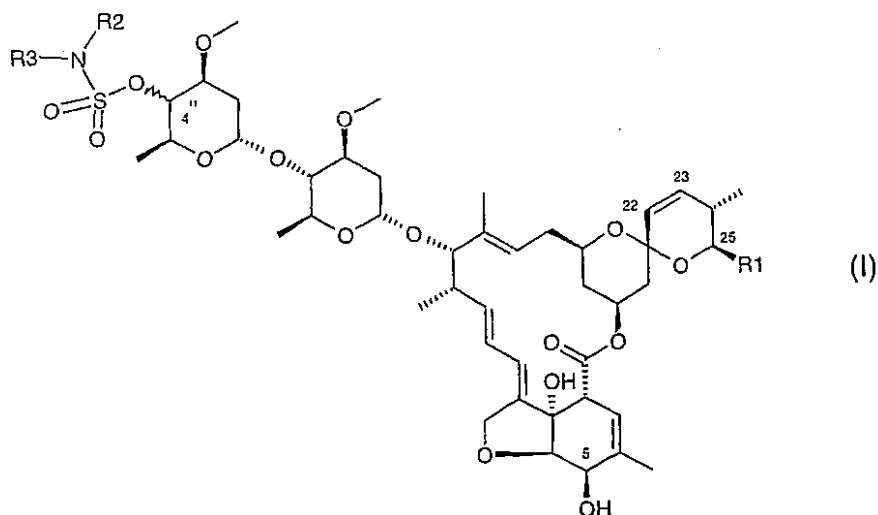
【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、(1) 式

【化 1】



30

40

{ここで、 $R_1$ は $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ アルキル、 $\text{C}_3 - \text{C}_8$ シクロアルキル；又は $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ アルケニ  
 ルであり；

$R_2$ は、水素、非置換又は一～五置換 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ アルキル、あるいは非置換又は一～五置換  
 $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ アルケニル；非置換又は一～五置換 $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ アルキニル； $-\text{C}(\text{O})\text{R}_4$ 又は  
 $\text{SO}_2\text{R}_4$ であり；

$R_3$ は、水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ アルキル、一～五置換 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ アルキル、非置換又は一～五置

50

換  $C_3 - C_{12}$  シクロアルキル、非置換又は一～五置換  $C_2 - C_{12}$  アルケニル；あるいは非置換又は一～五置換  $C_1 - C_{12}$  アルキニル；あるいは

$R_2$  と  $R_3$  は共に 3 ～ 7 員のアルキレン架橋又は 4 ～ 7 員のアルケニレン架橋（ここで、当該アルキレン又はアルケニレン内の 1 つの  $CH_2$  基が O、S 又は  $NR_5$  によって置換されてもよい）；あるいは  $=N^+ = N^-$  基であり、

そして、この中で、 $R_2$  及び  $R_3$  のもとで定義されるアルキル、アルケニル、アルキニル、アルキレン、アルケニレン及びシクロアルキル遊離基の置換基は、OH、ハロゲン、ハロ -  $C_1 - C_2$  アルキル、CN、 $NO_2$ 、 $C_2 - C_6$  アルキニル；置換されていないか又は 1 ～ 3 個のメチル基で置換された  $C_3 - C_8$  シクロアルキル、ノルボルニレニル；置換されていないか又は 1 ～ 3 個のメチル基で置換された  $C_3 - C_8$  シクロアルケニル； $C_3 - C_8$  ハロシ

クロアルキル、 $C_1 - C_{12}$  アルコキシ、 $C_1 - C_6$  アルコキシ -  $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_1 - C_6$  アルコキシ -  $C_1 - C_6$  アルコキシ -  $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_3 - C_8$  シクロアルコキシ、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルコキシ、 $C_1 - C_{12}$  アルキルチオ、 $C_3 - C_8$  シクロアルキルチオ、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルキルチオ、 $C_1 - C_{12}$  アルキルスルフィニル、 $C_3 - C_8$  シクロアルキルスルフィニル、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルキルスルフィニル、 $C_3 - C_8$  ハロシクロアルキルスルフィニル、 $C_1 - C_{12}$  アルキルスルホニル、 $C_3 - C_8$  シクロアルキルスルホニル、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルキルスルホニル、 $C_3 - C_8$  ハロシクロアルキルスルホニル、 $C_2 - C_8$  アルケニル、 $C_2 - C_8$  アルキニル、 $NH(C_1 - C_6$  アルキル)、 $N(C_1 - C_6$  アルキル) $_2$ 、 $-C(=O)$

$R_4$ 、 $-NHC(=O)R_7$ 、 $-P(=O)(OC_1 - C_6$  アルキル) $_2$ ；アリール、ヘテロシクリル、アリールオキシ、ヘテロシクリルオキシ；並びにアリール、ヘテロシクリル

、アリールオキシ及びヘテロシクリルオキシであって、当該環での置換の可能性に依存して、OH、ハロゲン、CN、 $NO_2$ 、 $C_1 - C_{12}$  アルキル、 $C_3 - C_8$  シクロアルキル、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルキル、 $C_1 - C_{12}$  アルコキシ、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルコキシ、 $C_1 - C_{12}$  アル

キルチオ、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルキルチオ、 $C_1 - C_6$  アルコキシ -  $C_1 - C_6$  アルキル、ジメチルアミノ -  $C_1 - C_6$  アルコキシ、 $C_2 - C_8$  アルケニル、 $C_2 - C_8$  アルキニル、フェノキシ、フェニル -  $C_1 - C_6$  アルキルで一～五置換されているもの；置換されていないか、又は

又はハロゲン、メトキシ、トリフルオロメチル及びトリフルオロメトキシから互いに独立して選択される 1 ～ 3 個の置換基で置換されているフェノキシ；置換されていないか、又は又はハロゲン、メトキシ、トリフルオロメチル及びトリフルオロメトキシから互いに独立して選択される 1 ～ 3 個の置換基で置換されているフェニル -  $C_1 - C_6$  アルコキシ；フェ

ニル -  $C_2 - C_6$  アルケニル、フェニル -  $C_2 - C_6$  アルキニル、メチレンジオキシ、 $-C(=O)R_4$ 、 $-O-C(=O)R_7$ 、 $-NH-C(=O)R_7$ 、 $NH_2$ 、 $NH(C_1 - C_{12}$  アルキル)、 $N(C_1 - C_{12}$  アルキル) $_2$ 、 $C_1 - C_6$  アルキルスルフィニル、 $C_3 - C_8$  シクロアルキルスルフィニル、 $C_1 - C_6$  ハロアルキルスルフィニル、 $C_3 - C_8$  ハロシクロアルキルスルフィニル、 $C_1 - C_6$  アルキルスルホニル、 $C_3 - C_8$  シクロアルキルスルホニル、 $C_1 - C_6$  ハロアルキルスルホニル及び  $C_3 - C_8$  ハロシクロアルキルスルホニル；から成る群から選択され、

$R_4$  は、H、OH、 $C_1 - C_8$  アルキル、ハロゲン、ニトロ、 $C_1 - C_8$  アルコキシ、OH、SH、 $NH_2$ 、 $NH(C_1 - C_{12}$  アルキル)又は  $N(C_1 - C_{12}$  アルキル) $_2$  で置換で一～七置換されている  $C_1 - C_8$  アルキル； $C_1 - C_8$  アルコキシ、ハロ -  $C_1 - C_8$  アルコキシ、 $C_3 - C_8$  シクロアルキル、 $C_3 - C_8$  シクロアルコキシ、 $C_2 - C_8$  アルケニル、 $C_2 - C_8$  アルケニルオキシ、 $C_2 - C_8$  アルキニル、 $C_2 - C_8$  アルキニルオキシ、 $NH_2$ 、 $NH(C_1 - C_{12}$  アルキル)、 $N(C_1 - C_{12}$  アルキル) $_2$ 、アリール、アリールオキシ、ベンジル、ベン

ジルオキシ、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルオキシ、ヘテロシクリルメチル又はヘテロシクリルメトキシであり；ここで、前記遊離基アリール、アリールオキシ、ベンジル、ベンジルオキシ、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルオキシ、ヘテロシクリルメチル及びヘテロシクリルメトキシは置換されていないか、又は当該環での置換の可能性に依存して、ハ

ロゲン、 $C_1 - C_{12}$  アルキル、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルキル、 $C_1 - C_{12}$  アルコキシ、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルコキシ、 $C_1 - C_6$  アルコキシ -  $C_1 - C_6$  アルコキシ、 $C_1 - C_{12}$  アルキルチオ、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルキルチオ、 $C_2 - C_8$  アルケニルオキシ、 $C_2 - C_8$  アルキニルオキシ、

$C_1 - C_{12}$  ハロアルキルチオ、 $C_2 - C_8$  アルケニルオキシ、 $C_2 - C_8$  アルキニルオキシ、

$R_4$  は、H、OH、 $C_1 - C_8$  アルキル、ハロゲン、ニトロ、 $C_1 - C_8$  アルコキシ、OH、SH、 $NH_2$ 、 $NH(C_1 - C_{12}$  アルキル)又は  $N(C_1 - C_{12}$  アルキル) $_2$  で置換で一～七置換されている  $C_1 - C_8$  アルキル； $C_1 - C_8$  アルコキシ、ハロ -  $C_1 - C_8$  アルコキシ、 $C_3 - C_8$  シクロアルキル、 $C_3 - C_8$  シクロアルコキシ、 $C_2 - C_8$  アルケニル、 $C_2 - C_8$  アルケニルオキシ、 $C_2 - C_8$  アルキニル、 $C_2 - C_8$  アルキニルオキシ、 $NH_2$ 、 $NH(C_1 - C_{12}$  アルキル)、 $N(C_1 - C_{12}$  アルキル) $_2$ 、アリール、アリールオキシ、ベンジル、ベン

ジルオキシ、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルオキシ、ヘテロシクリルメチル又はヘテロシクリルメトキシであり；ここで、前記遊離基アリール、アリールオキシ、ベンジル、ベンジルオキシ、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルオキシ、ヘテロシクリルメチル及びヘテロシクリルメトキシは置換されていないか、又は当該環での置換の可能性に依存して、ハ

ロゲン、 $C_1 - C_{12}$  アルキル、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルキル、 $C_1 - C_{12}$  アルコキシ、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルコキシ、 $C_1 - C_6$  アルコキシ -  $C_1 - C_6$  アルコキシ、 $C_1 - C_{12}$  アルキルチオ、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルキルチオ、 $C_2 - C_8$  アルケニルオキシ、 $C_2 - C_8$  アルキニルオキシ、

$C_1 - C_{12}$  ハロアルキルチオ、 $C_2 - C_8$  アルケニルオキシ、 $C_2 - C_8$  アルキニルオキシ、

$R_4$  は、H、OH、 $C_1 - C_8$  アルキル、ハロゲン、ニトロ、 $C_1 - C_8$  アルコキシ、OH、SH、 $NH_2$ 、 $NH(C_1 - C_{12}$  アルキル)又は  $N(C_1 - C_{12}$  アルキル) $_2$  で置換で一～七置換されている  $C_1 - C_8$  アルキル； $C_1 - C_8$  アルコキシ、ハロ -  $C_1 - C_8$  アルコキシ、 $C_3 - C_8$  シクロアルキル、 $C_3 - C_8$  シクロアルコキシ、 $C_2 - C_8$  アルケニル、 $C_2 - C_8$  アルケニルオキシ、 $C_2 - C_8$  アルキニル、 $C_2 - C_8$  アルキニルオキシ、 $NH_2$ 、 $NH(C_1 - C_{12}$  アルキル)、 $N(C_1 - C_{12}$  アルキル) $_2$ 、アリール、アリールオキシ、ベンジル、ベン

ジルオキシ、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルオキシ、ヘテロシクリルメチル又はヘテロシクリルメトキシであり；ここで、前記遊離基アリール、アリールオキシ、ベンジル、ベンジルオキシ、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルオキシ、ヘテロシクリルメチル及びヘテロシクリルメトキシは置換されていないか、又は当該環での置換の可能性に依存して、ハ

ロゲン、 $C_1 - C_{12}$  アルキル、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルキル、 $C_1 - C_{12}$  アルコキシ、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルコキシ、 $C_1 - C_6$  アルコキシ -  $C_1 - C_6$  アルコキシ、 $C_1 - C_{12}$  アルキルチオ、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルキルチオ、 $C_2 - C_8$  アルケニルオキシ、 $C_2 - C_8$  アルキニルオキシ、

10

20

30

40

50

ニトロ及びシアノから互いに独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基で置換されており；

$R_5$  は、 $C_1 - C_8$  アルキル、 $C_3 - C_8$  シクロアルキル、 $C_2 - C_8$  アルケニル、 $C_2 - C_8$  アルキニル、ベンジル又は  $-C(=O)-R_6$  であり；

$R_6$  は、 $H$ 、 $OH$ 、 $SH$ 、 $NH_2$ 、 $NH(C_1 - C_{12}$  アルキル)、 $N(C_1 - C_{12}$  アルキル)<sub>2</sub>、 $C_1 - C_{12}$  アルキル、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルキル、 $C_1 - C_{12}$  アルコキシ、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルコキシ、 $C_1 - C_6$  アルコキシ -  $C_1 - C_6$  アルコキシ、 $C_1 - C_{12}$  アルキルチオ、 $C_2 - C_8$  アルケニルオキシ、 $C_2 - C_8$  アルキニルオキシ；フェニル、フェノキシ、ベンジルオキシ、 $NH$ -フェニル、 $N(C_1 - C_6$  アルキル)-フェニル、 $NH - C_1 - C_6$  アルキル -  $C(=O) - R_8$ 、 $N(C_1 - C_6$  アルキル) -  $C_1 - C_6$  アルキル -  $C(=O) - R_8$ ；又は各々が芳香環内でハロゲン、 $C_1 - C_6$  アルコキシ、 $C_1 - C_6$  ハロアルキル及び  $C_1 - C_6$  ハロアルコキシから互いに独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基で置換されているフェニル、フェノキシ、ベンジルオキシ、 $NH$ -フェニル又は  $N(C_1 - C_6$  アルキル)-フェニル；であり、

$R_7$  は、 $H$ 、 $C_1 - C_{12}$  アルキル、 $C_1 - C_{12}$  ハロアルキル、 $C_2 - C_8$  アルケニル、 $C_2 - C_8$  アルキニル、フェニル、ベンジル、 $NH_2$ 、 $NH(C_1 - C_{12}$  アルキル)、 $N(C_1 - C_{12}$  アルキル)<sub>2</sub>、 $NH$ -フェニル又は  $N(C_1 - C_{12}$  アルキル)-フェニルであり；そして

$R_8$  は、 $H$ 、 $OH$ 、 $C_1 - C_{12}$  アルキル、 $C_1 - C_{12}$  アルコキシ、 $C_1 - C_6$  アルコキシ -  $C_1 - C_6$  アルコキシ、 $C_2 - C_8$  アルケニルオキシ、フェニル、フェノキシ、ベンジルオキシ、 $NH_2$ 、 $NH(C_1 - C_{12}$  アルキル)、 $N(C_1 - C_{12}$  アルキル)<sub>2</sub>、 $NH$ -フェニル又は  $N(C_1 - C_{12}$  アルキル)-フェニルである}

の化合物、

及び、適用可能な場合には、 $E/Z$  異性体、 $E/Z$  異性体の混合物及び/又は互変異性体であって、遊離型又は塩型のもの；

前記化合物及びそれらの異性体及び互変異性体の調製法及び使用；式 (I) の化合物の調製のための出発材料；活性成分が式 (I) の化合物及びそれらの互変異性体から選択されている殺虫組成物；並びに当該組成物を用いる防除法、に関する。

#### 【0002】

上文及び下文において、式 (I)、(II) 及び (IV) 中の記号

#### 【化2】

~~~~~

で記した結合は、4 " 位において、 $R$ -異性体だけでなく  $S$ -異性体も意図されていることを示す。

#### 【背景技術】

#### 【0003】

幾つかのマクロライド化合物が文献において害虫防除のために提案されている。しかしながら、特に昆虫及びダニ目のメンバーの防除のための殺虫特性を有する追加の化合物を提供する必要性が存在するという理由により、それらの既知の化合物の生物学的特性は完全には満足行くものではない。この問題は、本発明に従い、式 (I) の本化合物の提供によって解決される。

#### 【0004】

本発明により特許を請求する化合物は、アベルメクチン誘導体である。アベルメクチンは、当業者にとって既知である。それらは、微生物種 *Streptomyces avermitilis* の発酵によって得られる構造的に密接に関連した殺虫活性化合物群である。アベルメクチン誘導体は、常用の化学合成を介して得ることができる。

#### 【0005】

*Streptomyces avermitilis* から得ることのでき

10

20

30

40

50

るアベルメクチンは、A 1 a、A 1 b、A 2 a、A 2 b、B 1 a、B 1 b、B 2 a 及び B 2 b と表示される。記号表示「A」の化合物は 5 位にメトキシラジカルを有し、「B」で表される化合物は OH 基を有する。「a」の系は、置換基 R<sub>1</sub> (2 5 位) が sec-ブチルラジカルである化合物を含んで成り、「b」の系には、2 5 位にイソプロプルラジカルが存在する。当該化合物名中にある数字の 1 は、原子 2 2 と 2 3 が二重結合によって結合していることを示し、数字の 2 は、それらが単結合によって結合しており、且つ炭素原子 2 3 が OH 基を有することを示す。上記表記は、天然のアベルメクチンに相当する特定の構造の型を示すために、本発明の記載において適切に維持されている。本発明に従い、B 1 系の化合物誘導体、更に特別には、S - 又は R - 配置のいずれかを 4 " 位に有するアベルメクチン B 1 a 及び B 1 b の誘導体の混合物を特許請求する。

10

#### 【0006】

式 (I) の化合物の幾つかは、互変異性体の形態であることがある。従って、上文及び下文における式 (I) の化合物についてのあらゆる言及は、妥当な場合、たとえ全ての場合に具体的に言及されてなくても、相当する互変異性体も含むとして解されるべきである。

#### 【0007】

式 (I) の化合物及び、適用可能であればそれらの互変異性体は、塩、例えば酸付加塩を形成し得る。これらの酸付加塩は、例えば、強力な無機酸、例えば鉱酸、例えば硫酸、リン酸又はハロゲン化水素酸、強力な有機カルボン酸、例えば非置換又は置換、例えばハロ置換、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルカンカルボン酸、例えば酢酸、不飽和又は飽和ジカルボン酸、例えば衆参、マロン酸、マレイン酸、フマル酸又はフタル酸、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、酒石酸若しくはクエン酸、又は安息香酸、あるいは有機スルホン酸、例えば、非置換又は置換、例えばハロ置換、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルカン - 又はアリール - スルホン酸、例えばメタン - 又は p - トルエン - スルホン酸により形成される。少なくとも 1 つの酸性基を有する式 (I) の化合物は、更に塩基と塩を形成することがある。塩基との適当な塩は、例えば金属塩、例えばアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、例えばナトリウム、カリウム又はマグネシウム塩、あるいはアンモニア又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 - 又はトリ - 低級アルキルアミン、例えばエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン又はジメチルプロピルアミン、あるいはモノ - 、ジ - 又はトリヒドロキシ - 低級アルキルアミン、例えばモノ - 、ジ - 又はトリ - エタノールアミンである。相当する内部塩も、妥当ならば形成される。遊離型が好ましい。式 (I) の化合物の塩の中でも、農芸化学的に有利な塩が好ましい。上文及び下文において、式 (I) の遊離化合物又はそれらの塩についてのあらゆる言及は、妥当ならば、式 (I) の相当する塩又は遊離化合物もそれぞれ含むとして解されるべきである。式 (I) の化合物の互変異性体及びそれらの塩にも同じことが言える。

20

30

#### 【0008】

特に断らない限り、上文及び下文において使用される一般的な用語は、以下に示す意味を有する。

#### 【0009】

特に断らない限り、炭素を含む基及び化合物はそれぞれ、1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4、特に 1 又は 2 の炭素原子を含む。

40

#### 【0010】

ハロゲンは、基自体として、そして他の基及び化合物、例えばハロアルキル、ハロアルコキシ及びハロアルキルチオの構造要素として、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素、特にフッ素、塩素又は臭素、更に特別にはフッ素又は塩素である。

#### 【0011】

アルキルは、基自体として、そして他の基及び化合物、例えばハロアルキル、アルコキシ及びアルキルチオの構造要素として、それぞれの場合において、問題の基又は化合物に含まれる炭素原子の数を考慮すると、直鎖状、すなわちメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル又はオクチル、あるいは分枝状、例えばイソプロピル

50

、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル又はイソヘキシルである。

【0012】

シクロアルキルは、基自体として、そして他の基及び化合物、例えばハロシクロアルキル、シクロアルコキシ及びシクロアルキルチオの構造要素として、それぞれの場合において、問題の基又は化合物に含まれる炭素原子の数を十分に考慮すると、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル又はシクロオクチルの

【0013】

アルケニルは、基自体として、そして他の基及び化合物の構造要素として、問題の基又は化合物に含まれる炭素原子及び共役型又は孤立型の二重結合の数を十分に考慮すると、直鎖状、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル、1-ヘキセニル、1-ヘプテニル、1,3-ヘキサジエニル又は1,3-オクタジエニル、あるいは分枝状、例えばイソプロペニル、イソブテニル、イソプレニル、tert-ペンテニル、イソヘキセニル、イソヘプテニル又はイソオクテニルである。3~12、特に3~6、更に特別には3又は4個の炭素原子を有するアルケニル基が好ましい。

10

【0014】

アルキニルは、基自体として、そして他の基及び化合物の構造要素として、それぞれの場合において、問題の基又は化合物に含まれる炭素原子及び共役型又は孤立型の二重結合の数を十分に考慮すると、直鎖状、例えばエチニル、プロパルギル、2-ブチニル、3-ペンチニル、1-ヘキシニル、1-ヘプチニル、3-ヘキセン-1-イニル又は1,5-ヘプタジエン-3-イニル、あるいは分枝状、例えば3-メチルブタ-1-イニル、4-エチルペンタ-1-イニル、4-メチルヘキサ-2-イニル又は2-メチルヘプタ-3-イニルである。3~12、特に3~6、更に特別には3又は4個の炭素原子を有するアルキニル基が好ましい。

20

【0015】

アルキレン及びアルケニレンは、直鎖状又は分枝状の架橋のメンバーであり、特に -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-又は-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-である。

30

【0016】

ハロ置換炭素を含有している基及び化合物、例えばハロゲンで置換されているアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、アルコキシ又はアルキルチオは、部分的にハロゲン化又はペルハロゲン化されていることがあり、ハロゲン置換基についてのポリハロゲン化の場合、同じ又は異なる可能性がある。ハロアルキルの例は、基自体として、そして他の基及び化合物、例えばハロアルコキシ及びハロアルキルチオの構造要素として、フッ素、塩素及び/又は臭素で1~5回置換されているメチル、例えばCHF<sub>2</sub>又はCF<sub>3</sub>；フッ素、塩素及び/又は臭素で1~5回置換されているエチル、例えばCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>CFCl<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>CHBr<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>CHClF、CF<sub>2</sub>CHBrF又はCClFCHClF；フッ素、塩素及び/又は臭素で1~7回置換されているプロピル又はイソプロピル、例えばCH<sub>2</sub>CHBrCH<sub>2</sub>Br、CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>又はCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>；フッ素、塩素及び/又は臭素で1~9回置換されているブチル又はその異性体、例えばCF(CF<sub>3</sub>)(CHF<sub>2</sub>)CF<sub>3</sub>又はCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>；フッ素、塩素及び/又は臭素で1~11回置換されているペンチル又はその異性体、例えばCF(CF<sub>3</sub>)(CHF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>又はCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>；並びにフッ素、塩素及び/又は臭素で1~13回置換されているヘキシル又はその異性体、例えば(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CHBrCH<sub>2</sub>Br、CF<sub>2</sub>(CHF)<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>又はC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CHF)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>である。

40

【0017】

アリールは、特にフェニル、ナフチル、アントラセニル又はペリレニル、好ましくはフ

50



エニルである。

【0018】

ヘテロシクリルは、特にピリジル、ピリミジル、s-トリアジニル、1,2,4-トリアジニル、チエニル、フリル、テトラヒドロフラニル、ピラニル、テトラヒドロピラニル、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、チアゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、オキサゾリル、チアジアゾリル、オキサジアゾリル、ベンゾチエニル、キノリニル、キノキサリニル、ベンゾフラニル、ベンズイミダゾリル、ベンゾピロリル、ベンゾチアゾリル、インドリル、クマリニル又はインダゾリルであり、これらは好ましくは炭素原子を介して結合しており；好ましいのはチエニル、チアゾリル、ベンゾフラニル、ベンゾチアゾリル、フリル、テトラヒドロピラニル及びインドリル；特にピリジル又はチアゾリルである。

10

【0019】

本発明の範囲内で、好ましいのは、

(2) 式(I)のグループ(1)に従う化合物であって、 $R_1$ がイソプロピル又はsec-ブチルであり、好ましくはイソプロピル又はsec-ブチル誘導体の混合物が存在するもの；

(3) 式(I)のグループ(2)に従う化合物であって、 $R_2$ がH、 $C_1 - C_8$ アルキル、ハロゲン、OH又はCNで一〜五置換されている $C_1 - C_8$ アルキル； $C_3 - C_{12}$ アルケニル、 $C_3 - C_{12}$ アルキニル又は $C(O)R_4$ であるもの；

(4) 式(I)のグループ(1)〜(3)のうちの1つに従う化合物であって、 $R_2$ が $C_1 - C_4$ アルキル、特にメチルであるもの；

(5) 式(I)のグループ(2)に従う化合物であって、 $R_2$ がエチルであるもの；

20

(6) 式(I)のグループ(2)に従う化合物であって、 $R_2$ がn-プロピルであるもの；

(7) 式(I)のグループ(1)〜(6)のうちの1つに従う化合物であって、 $R_3$ がH、 $C_1 - C_8$ アルキル、ハロゲン、OH又はCNで一〜五置換されている $C_1 - C_8$ アルキル； $C_3 - C_{12}$ アルケニル又は $C_3 - C_{12}$ アルキニルであるもの；

(8) 式(I)のグループ(1)〜(6)のうちの1つに従う化合物であって、 $R_3$ がHであるもの；

(9) 式(I)のグループ(1)〜(6)のうちの1つに従う化合物であって、 $R_3$ がメチルであるもの；

(10) 式(I)のグループ(1)〜(6)のうちの1つに従う化合物であって、 $R_3$ がエチルであるもの；

30

(11) 式(I)のグループ(1)〜(6)のうちの1つに従う化合物であって、 $R_3$ がn-プロピルであるもの；

(12) 式(I)のグループ(1)〜(6)のうちの1つに従う化合物であって、 $R_3$ がイソプロピルであるもの；

(13) 式(I)のグループ(3)及び(7)〜(12)のうちの1つに従う化合物であって、 $R_4$ がH、OH、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、ハロ- $C_1 - C_4$ アルキル、ハロ- $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_3 - C_8$ シクロアルコキシ、 $C_2 - C_8$ アルケニルオキシ、 $C_2 - C_8$ アルキニルオキシ、 $NH_2$ 、 $NH(C_1 - C_{12}アルキル)$ 、 $N(C_1 - C_{12}アルキル)_2$ 、アリール、アリールオキシ、ベンジル及びベンジルオキシであり；ここで、前記遊離基アリール、アリールオキシ、ベンジル及びベンジルオキシが、置換されていないか、又は $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ ハロアルコキシ、 $C_1 - C_{12}$ ハロアルキルチオ、ニトロ及びシアノから互いに独立して選択される1〜3個の置換基で置換されているもの；

40

(14) 式(I)の化合物のグループ(1)及び(2)のうちの1つに従う化合物であって、 $R_2$ と $R_3$ は共に $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 又は $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ であるもの；

(15) 式(I)の化合物のグループ(1)及び(2)のうちの1つに従う化合物( $R_2$ と $R_3$ は共に $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 又は $-CH_2-CH_2-N(CH_3)-CH_2-CH_2-$ であるもの；

50

(16) 式(I)のグループ(1)及び(7)~(12)のうちの1つに従う化合物であって、 $R_2$ が $C_1$ - $C_4$ アルキル、特に $-CH_2-$ で置換されており、且つ当該置換基が、OH、CN、ハロゲン、 $C_3$ - $C_8$ シクロアルキル；置換されていないか、又は1~3個のメチル基で置換されている $C_3$ - $C_8$ シクロアルケニル； $C_1$ - $C_{12}$ アルコキシ、 $C_2$ - $C_8$ アルキニル、 $-C(=O)R_4$ 、 $-NHC(=O)R_6$ 、 $-P(=O)(OC_1-C_6アルキル)_2$ ；並びにフェニル、ナフチル、アントラセニル、フェナントレニル、フルオレニル、ペリレニル及びヘテロシクリルであって、置換されていないか、又は当該環での置換の可能性に依存して、一~五置換されているもの、であり；

特に、 $R_2$ の置換基が、ハロゲン、CN、 $C_3$ - $C_8$ シクロアルキル、 $C_2$ - $C_8$ アルキニル、 $-C(=O)R_4$ 、 $-NHC(=O)R_6$ 、 $-P(=O)(OC_1-C_6アルキル)_2$ ；並びにフェニル、ナフチル、アントラセニル、ピリジル、チアゾリル、イミダゾリル、フリル、キノリニル及びピラゾリルであって、置換されていないか、又は当該環での置換の可能性に依存して、一~三置換されているものから成る群から選択されるもの；

(17) 式(I)のグループ(1)~(6)及び(16)のうちの1つに従う化合物であって $R_3$ が、OH、ハロゲン、CN、 $NO_2$ 、 $C_1$ - $C_2$ アルキル、ジメチルアミノ $C_1$ - $C_4$ アルコキシ、 $C_3$ - $C_6$ シクロアルキル、 $C_1$ - $C_2$ ハロアルキル、 $C_1$ - $C_2$ アルコキシ、 $C_1$ - $C_2$ ハロアルコキシ、フェノキシ、フェニル $C_1$ - $C_6$ アルキル、フェニル $C_1$ - $C_4$ アルケニル；置換されていないか、又は塩素若しくはメトキシで置換されているフェノキシ；置換されていないか、又は塩素、メトキシ若しくはトリフルオロメチルで置換されているベンジルオキシ；メチレンジオキシ、 $-C(=O)R_5$ 、 $-O-C(=O)R_6$ 及び $NHC(=O)R_6$ から成る群から選択される1~3個の置換基を芳香族部分上に有するベンジルであり；

$R_5$ が、H、OH、 $NH_2$ 、 $NH(C_1-C_2アルキル)$ 、 $N(C_1-C_2アルキル)_2$ 、 $-O-C_1-C_2アルキル-C(=O)-R_7$ 、 $NHC_1-C_2アルキル-C(=O)-R_7$ 、 $C_1-C_6アルキル$ 、 $C_1-C_2アルコキシ$ 、 $C_1-C_2アルコキシ-C_1-C_2アルコキシ$ 、 $C_2-C_4アルケニルオキシ$ 、 $C_2-C_4アルキニルオキシ$ ；フェニル、フェノキシ、ベンジルオキシ、 $NH$ -フェニル、 $NH-C_1-C_6アルキル-C(=O)-R_7$ ；又はハロゲン、ニトロ、メトキシ、トリフルオロメチル又はトリフルオロメトキシで置換されているフェニル、フェノキシ、ベンジルオキシ又は $NH$ -フェニルであり；

$R_6$ が、H、 $C_1$ - $C_3$ アルキル、フェニル又はベンジルであり；そして

$R_7$ が、H、OH、 $NH_2$ 、 $NH(C_1-C_{12}アルキル)$ 、 $N(C_1-C_{12}アルキル)_2$ 、 $C_1-C_{12}アルキル$ 、 $C_1-C_{12}アルコキシ$ 、 $C_1-C_6アルコキシ-C_1-C_6アルコキシ$ 、 $C_2-C_8アルケニルオキシ$ 、フェニル、フェノキシ、ベンジルオキシ又は $NH$ -フェニルであるもの；

(18) 式(I)のグループ(1)~(6)のうちの1つに従う化合物であって、 $R_3$ が $C_1$ - $C_4$ アルキル- $C(=O)-R_5$ 、特に $CH_2-C(=O)R_5$ であり；そして

$R_5$ が、H、OH、 $NH_2$ 、 $NH(C_1-C_2アルキル)$ 、 $N(C_1-C_2アルキル)_2$ 、 $C_1-C_4アルキル$ 、 $C_1-C_{12}アルコキシ$ 、 $C_2-C_4アルケニルオキシ$ 、フェニル、フェノキシ、ベンジルオキシ、 $NH$ -フェニル、 $NH-C_1-C_2アルキル-C(=O)-C_1-C_2アルキル$ -フェニル、 $-P(=O)(OC_1-C_6アルキル)_2$ ；あるいは塩素、フッ素、メトキシ、トリフルオロメチル又はトリフルオロメトキシで置換されているフェニル、フェノキシ、ベンジルオキシ又は $NH$ -フェニルであり；

更に特別には、 $R_5$ が $C_1$ - $C_{12}アルコキシ$ であるもの；

(19) 式(I)のグループ(1)~(6)のうちの1つに従う化合物であって、 $R_4$ が非置換ベンジルであるもの；

(20) 式(I)のグループ(1)~(19)のうちの1つに従う化合物であって、4"位においてR-配置を有するもの；

(21) 式(I)のグループ(1)~(19)のうちの1つに従う化合物であって、4"位においてS-配置を有するもの、である。

【0020】

10

20

30

40

50

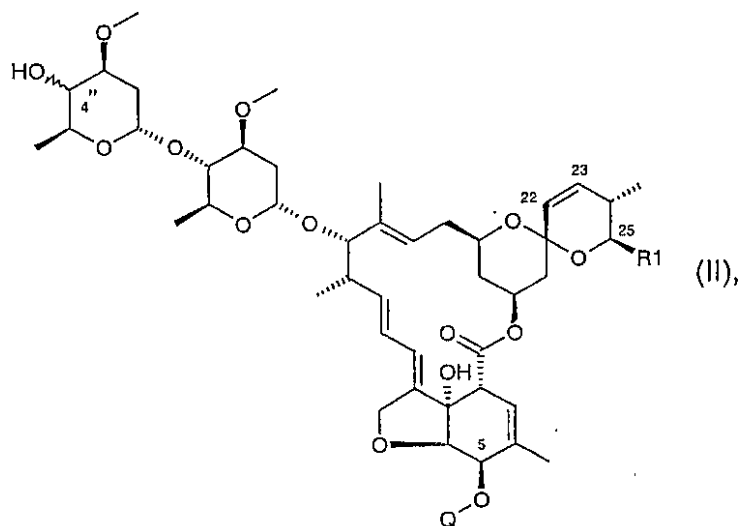
本発明の範囲内で特に好ましいのは、化合物 P . 1 ~ P . 17 及び表 1 ~ 3 において列記した式 ( I ) の化合物、並びに、適用可能であれば、それらの E / Z 異性体及び E / Z 異性体の混合物である。

【 0 0 2 1 】

本発明は更に、上文の ( 1 ) のもとで定義されるような式 ( I ) の化合物の調製方法、及び適用可能であれば、その互変異性体の調製方法であって、

( A ) 式

【 化 3 】



10

20

( ここで、

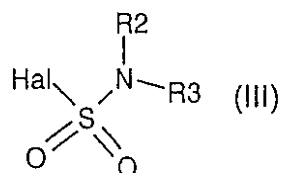
【 化 4 】



30

で記した結合は、4''位における R - 異性体並びに S - 異性体を示し；R<sub>1</sub>は式 ( I ) について ( 1 ) のもと上文で定義した通りであり、そして Q は保護基である ) の化合物であって、既知のものであるか、あるいはそれ自体知られている方法によって調製されうるものと、式

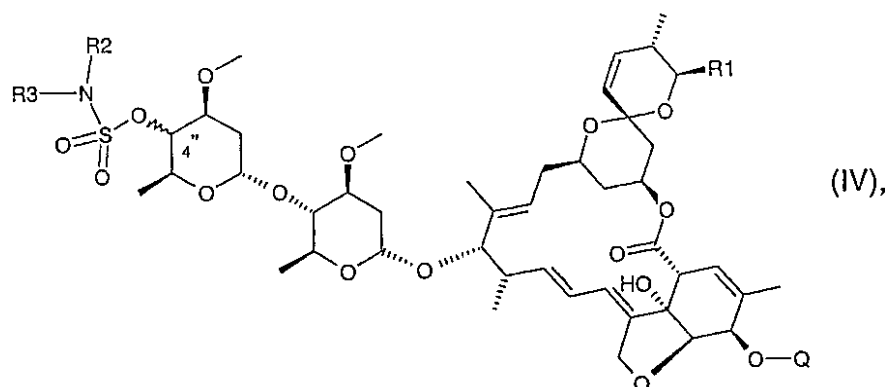
【 化 5 】



40

( ここで、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は式 ( I ) について上文で定義した通りであり、そして H a l はハロゲン原子、好ましくは臭素又はヨウ素である ) の化合物であって、既知であるか、又はそれ自体知られている方法によって調製されうるものとを反応させて、式

## 【化 6】



10

(ここで、Q、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は式(I I)について上文で定義した通りである)の化合物を形成させ；そして

(B) そのようにして得られた式(I V)の化合物の保護基Qを除去すること；あるいは  
(C) 式(I) (ここで、 $R_1$ 及び $R_3$ は式(I V)について上文で定義した通りであり、そして $R_2$ はHである)の化合物と、式Hal -  $R_2$  (ここで、 $R_2$ は、式(I)について上文で定義した通りであり、そしてHalはハロゲン、特に臭素又はヨウ素である)の化合物とを反応させること；あるいは

20

(D) 式(I V) (ここで、Q、 $R_1$ 及び $R_3$ は式(I V)について上文で定義した通りであり、そして $R_2$ はHである)の化合物と、式Hal -  $R_2$  (ここで、 $R_2$ は、式(I)について上文で定義した通りであり、そしてHalはハロゲン、特に臭素又はヨウ素である)の化合物とを反応させ；そして、そのようにして得られた式(I V)の化合物から、保護基Qを工程段階(B)と同様に除去すること；あるいは

(E) 式(I) (ここで、 $R_1$ は、式(I)について上文で定義した通りであり、そして $R_2$ と $R_3$ は同一であり、そして、水素を除いて式(I)について上文で定義した通りである)の化合物の調製の場合、式(I) (ここで、 $R_1$ は、式(I)について上文で定義した通りであり、そして $R_2$ と $R_3$ はHである)の化合物と、式Hal -  $R_2$  (ここで、 $R_2$ は、式(I)について上文で定義した通りであり、そしてHalはハロゲン、特に臭素又はヨウ素である)の化合物2モルとを反応させ；あるいは、式(I V) (ここで、 $R_1$ は、式(I V)について上文で定義した通りであり、そして $R_2$ と $R_3$ はHである)の化合物と、式Hal -  $R_2$  (ここで、 $R_2$ は、式(I)について上文で定義した通りであり、そしてHalはハロゲン、特に臭素又はヨウ素である)の化合物2モルとを反応させ；そして次に保護基Qを工程段階(B)と同様に除去すること；あるいは

30

(F) 式(I) (ここで、 $R_1$ は、式(I)について上文で定義した通りであり、そして $R_2$ と $R_3$ は共に3～7員のアルキレン架橋又は4～7員のアルケニレン架橋(ここで、当該アルキレン又はアルケニレン中の1つの $CH_2$ 基は、O、S又は $NR_5$ で置換されていてもよい)である)の化合物の調製の場合、式(I) (ここで、式(I)について上文で定義した通りであり、そして $R_2$ と $R_3$ はHである)の化合物と、式Hal - A - Hal (ここで、架橋の構成要素であるAは、 $R_2$ と $R_3$ 一緒に上文で言及した意味を有し、そしてHalはハロゲン、特に臭素又はヨウ素である)の化合物1モルとを反応させ；あるいは、工程段階(E)と同様に、式(I V) (ここで、 $R_1$ 及びQは、式(I V)について上文で定義した通りであり、そして $R_2$ 及び $R_3$ はHである)の化合物と、上文で定義したような式Hal - A - Halの化合物1モルと反応させ、そして工程段階(B)と同様に保護基Qを除去すること；あるいは

40

(G) 式(I) (ここで、 $R_2$ は - C(O) $R_4$ であり、そして $R_1$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は式(I)について上文で定義した通りである)の化合物の調製の場合、式(I) (ここで、 $R_1$ 及び $R_3$ は式(I)について上文で定義した通りであり、 $R_2$ はHである)と、式Hal -

50

C(O)R<sub>4</sub> (ここで、R<sub>4</sub>は、式(I)について上文で定義した通りであり、そしてHalはハロゲンである)の化合物とを反応させ;あるいは式(IV) (ここで、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びQは式(I)について上文で定義した通りであり、そしてR<sub>2</sub>はHである)の化合物と、式Hal-C(O)R<sub>4</sub> (ここで、R<sub>4</sub>は、式(I)について上文で定義した通りであり、そしてHalはハロゲンである)の化合物とを反応させ;そして保護基Qを除去すること、

を含んで成る方法に関する。

【0022】

式(I)の化合物の互変異性体に関して上文でなされた言及は、上文及び下文において言及する出発材料に対して、それらの互変異性体に関して同様に適用される。

10

【0023】

上文及び下文において記載する反応は、それ自体知られている方法で、例えば適当な溶媒又は希釈剤あるいはそれらの混合物の不在下で、あるいは習慣的にそれらの存在下で実施され、当該反応は、必要に応じて、室温に冷却して、又は例えば約-80 ~ 反応媒体の沸点、好ましくは約0 ~ 約+150 の範囲の温度で、そして必要により、密閉容器内で、加圧下で、不活性ガス雰囲気のもと、そして/あるいは無水条件下で加熱して実施される。特に有利な反応条件は、本実施例において見られる。

【0024】

反応時間は重要ではなく、約0.1 ~ 約72時間、特に約0.5 ~ 約24時間の反応時間が好ましい。

20

【0025】

生成物は、慣習的な方法によって、例えばろ過、結晶化、蒸留又はクロマトグラフィー、あるいはそのような方法の任意の適当な組み合わせによって単離される。

【0026】

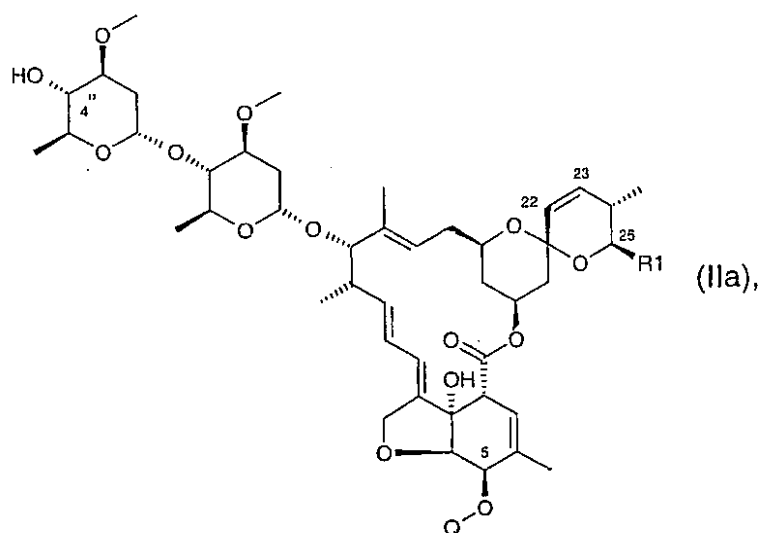
式(I)の化合物及び、妥当な場合それらの互変異性体、の調製に使用される上文及び下文で言及した出発材料は知られており、あるいはそれ自体が知られている、例えば下文に示すような方法によって調製されうる。

【0027】

式

【化7】

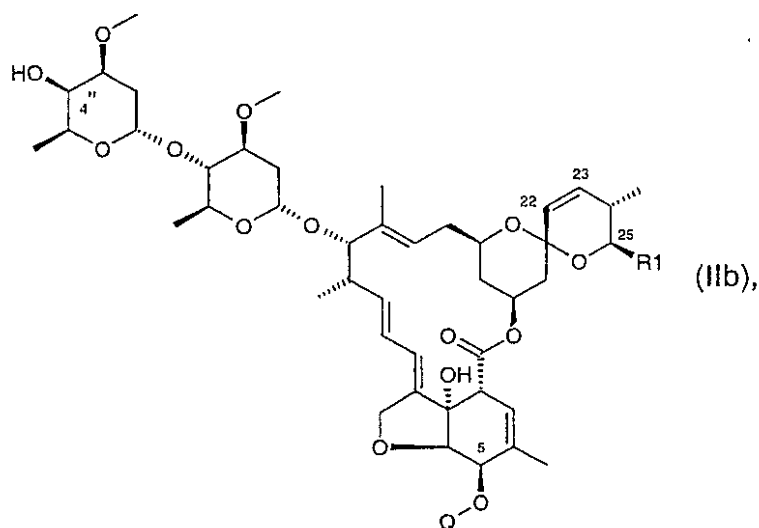
30



40

の出発材料及び

## 【化 8】



10

(ここで、 $R_1$ 及び $Q$ は上文で定義した通りである)の化合物は、当業者に知られており(アバメクチンB 1 a又は4"-*epi*-アバメクチンB 1 aであり、但し、各々5位に保護基を有する)、あるいはそれ自体が知られている方法によって調製されうる。

20

## 【0028】

## 変法(A)：

溶媒及び希釈剤の例には、芳香族、脂肪族及び脂環式炭化水素及びハロゲン化炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ブromoベンゼン、石油エーテル、ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエテン又はテトラクロロエテン；エーテル、例えばジエチルエーテル、ジブロピルエーテル、ジイソブロピルエーテル、ジブチルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジメトキシジエチルエーテル、テトラヒドロフラン又はジオキサン；カルボン酸エステル、例えば酢酸エチル；アミド、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド又は1-メチル-2-ピロリジン；ニトリル、例えばアセトニトリル；スルホキシド、例えばジメチルスルホキシド；あるいは言及した溶媒の混合物が含まれる。好ましいのはアミド、例えばジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミド、特にジメチルアセトアミドである。

30

## 【0029】

式(II)及び(IV)の化合物中の保護基 $Q$ は、アルキルエーテル遊離基、例えばメトキシメチル、メチルチオメチル、*tert*-ブチルチオメチル、ベンジルオキシメチル、*p*-メトキシベンジル、2-メトキシエトキシメチル、2,2,2-トリクロロエトキシメチル、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロフラニル、1-エトキシエチル、1-(2-クロロエトキシ)エチル、1-メチル-1-メトキシエチル、1-メチル-1-ベンジルオキシエチル、トリクロロエチル、2-トリメチルシリルエチル、*tert*-ブチル、アリル、*p*-メトキシフェニル、2,4-ジニトロフェニル、ベンジル、*p*-メトキシベンジル、*o*-ニトロベンジル、*p*-ニトロベンジル、トリフェニルメチル；トリアルキルシリル遊離基、例えばトリメチルシリル、トリエチルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチル-イソブロピルシリル、ジメチル-1,1,2-トリメチルプロピルシリル、ジエチル-イソブロピルシリル、ジメチル-*tert*-ヘキシルシリルだけでなく、フェニル-*tert*-アルキルシリル基、例えばジフェニル-*tert*-ブチルシリル；エステル、例えばギ酸エステル、酢酸エステル、クロロ酢酸エステル、

40

50

ジクロロ酢酸エステル、トリクロロ酢酸エステル、トリフルオロ酢酸エステル、メトキシ酢酸エステル、フェノキシ酢酸エステル、ピバル酸エステル(pivaloate)、安息香酸エステル；アルキルカーボネート、例えばメチル -、9 - フルオレニルメチル -、2, 2, 2 - トリクロロエチル -、2 - (トリメチルシリル)エチル -、ビニル -、アリル -、ベンジル -、p - メトキシベンジル、o - ニトロベンジル -、p - ニトロベンジル - だけでなく、p - ニトロフェニル - カーボネートを含む。

#### 【0030】

好ましいのは、トリアルキルシリル遊離基、例えばトリメチルシリル、トリエチルシリル、ジメチル-tert-ブチルシリル、ジフェニル - tert-ブチルシリル、エステル、例えばメトキシ酢酸エステル及びフェノキシ酢酸エステル、及びカーボネート、例えば9 - フル

10

#### 【0031】

前記反応は、有利には約 - 70 ~ 50、好ましくは - 10 ~ 25 の範囲の温度で実施される。

#### 【0032】

前記反応にとって特に好ましい条件を実施例 P . 1 に記す。

#### 【0033】

#### 変法 (B) :

溶媒及び希釈剤の例は、変法 A のもとと言及したものと同一である。尚、アルコール、例

20

#### 【0034】

前記反応は、有利には約 - 70 ~ 100、好ましくは - 10 ~ 25 の範囲の温度で実施される。

#### 【0035】

前記保護基の除去には、ルイス酸、例えば塩酸、メタンスルホン酸、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 $\text{HF}$  / ピリジン、 $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、p - トルエンスルホン酸、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{HgCl}_2$ ；フッ化アンモニウム、例えばフッ化テトラブチルアンモニウム；塩基、例えばアンモニア、トリアルキルアミン又は複素環式塩基；触媒、例えば  $\text{Pd} / \text{C}$  による水素化分解；還元剤、例えば水素化ホウ素ナトリウム又は水素化トリブチルスズと触媒、例えば  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、又は亜鉛と酢酸である。

30

#### 【0036】

好ましいのは、酸、例えばメタンスルホン酸又は  $\text{HF}$  / ピリジン；水素化ホウ素ナトリウムとパラジウム (0)；塩基、例えばアンモニア、トリエチルアミン又はピリジン；特に酸、例えば  $\text{HF}$  / ピリジン又は又はメタンスルホン酸である。

#### 【0037】

前記反応にとって特に好ましい条件を実施例 P . 1 中に記す。

#### 【0038】

#### 変法 (C) :

溶媒及び希釈剤の例は、変法 (A) のもとと言及したものと同一である。尚、アルコール、例えばメタノール、エタノール又は 2 - プロパノールが適している。好ましいのは、アミド、例えばジメチルホルムアミド、及びニトリル、例えばアセトニトリル；特にアセトニトリルである。

40

#### 【0039】

前記反応は、有利には - 10 ~ 120 の範囲の温度、好ましくは 20 ~ 100 で実施される。

#### 【0040】

適当な塩基は、特に炭酸塩、例えば炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、トリアルキルアミン、例えばトリエチルアミン、及び複素環塩基、例えばピリジンである。

50

## 【 0 0 4 1 】

前記反応にとって特に好ましい条件を実施例 P . 4 中に記す。

## 【 0 0 4 2 】

変法 ( D ) ~ ( F ) は、変法 ( C ) と実質的に同様に実施される。

## 【 0 0 4 3 】

変法 ( G ) :

溶媒及び希釈剤の例は、変法 ( B ) のもとで言及したものと同一である。

## 【 0 0 4 4 】

酢酸エチル及び水が好ましい。

## 【 0 0 4 5 】

前記反応は、有利には約 - 1 0 ~ 1 2 0 の温度範囲、好ましくは約 2 0 ~ 8 0 で実施される。

## 【 0 0 4 6 】

適当な塩基は、特に炭酸塩、例えば炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、トリアルキルアミン、例えばトリエチルアミン、及び複素環塩基、例えばピリジンである。

## 【 0 0 4 7 】

前記反応にとって特に好ましい条件を実施例 P . 1 1 に記す。

## 【 0 0 4 8 】

式 ( I ) の化合物は、可能性のある異性体のうちの 1 つの形態、又はそれらの混合物の形態、純粋な異性体の形態又は異性体混合物の形態、すなわちラセミ体混合物の形態であってもよく、本発明は、前記純粋な異性体及び前記異性体混合物の両方に関するものであって、たとえ立体化学的な詳細が全ての場合において具体的に言及されていなくても、上文及び下文においてそれ相応に解釈されるべきである。

## 【 0 0 4 9 】

ラセミ体は、既知の方法によって、例えば光学活性溶媒からの再結晶によって、キラル吸着剤 (chiral adsorbent) 上でのクロマトグラフィー、例えばアセチルセルロース上での高圧液体クロマトグラフィー ( H P L C ) によって、適当な微生物の助けを借りて、特異的な固定化酵素によって、又は包接化合物の形成を介して、例えば 1 つの異性体のみが錯化されているキラルなクラウンエーテルを用いて、光学的な対掌体に分割されうる。

## 【 0 0 5 0 】

異性体の相当する混合物の分離によるものは別として、純粋な光学異性体は、本発明に従い、更には鏡像選択的合成の一般的に知られている方法によって、例えばそれ相応に適当な立体化学を有する出発材料を用いて、本発明に従う方法を実施することによって得ることができる。

## 【 0 0 5 1 】

いずれの場合においても、個々の構成成分が異なる生物活性を有する場合、生物学的により活性な異性体を単離し、又は合成することは有益である。

## 【 0 0 5 2 】

式 ( I ) の化合物はまた、それらの水和物の形態でも得られることがあり、そして / あるいは他の溶媒、例えば固体の化合物の結晶化に使用されてもよい溶媒を含むことがある。

## 【 0 0 5 3 】

本発明は、前記方法のあらゆる段階における出発材料又は中間体として得ることができる化合物が出発材料として使用され、そして残りの段階の幾つか又は全てが実施され、あるいは出発材料が誘導体の形態で使用され、あるいは塩及び / 又はそのラセミ体若しくは対掌体が特に前記反応条件下で形成されることによる、前記方法の全てのそれらの態様に関する。

## 【 0 0 5 4 】

本発明の方法において、特に好ましい式 ( I ) の化合物をもたらすそれらの出発材料及

10

20

30

40

50



び中間体を使用することが好ましい。

【0055】

本発明は、特に本実施例に記載の調製方法に関する。

【0056】

本発明は更に、式(IV)の化合物、及び妥当ならばE/Z異性体、E/Z異性体の混合物及び/又は互変異性体に関し、それらはいずれも遊離型又は塩型である。

【0057】

防除の分野において、本発明に従う式(I)の化合物は、低濃縮率であっても、非常に有利な殺虫領域及び非常に広範囲な領域を有する、価値のある予防及び/又は治療活性を示す活性成分であって、同時に温血動物、魚及び植物が十分耐えられるものである。それらは、驚いたことに、ヒト及び更に特別には家畜(productive livestock)、家畜(domestic animal)及びペットにおける植物害虫並びに外部寄生虫及び内部寄生虫の全てを防除するのに特に適している。それらは通常感受性のある動物害虫だけでなく耐性のある動物害虫、例えば昆虫及びダニ目の代表的なもの、線虫、糸虫及び吸虫、の全ての又は個々の発生段階に対して、同時に有用な生物の保護に有効である。本発明に従う活性成分の殺虫又は殺ダニ活性も、それ自体を直接的に、すなわち、ある時期、例えば抜け替わりの時期の直後に又はその後に限り発生する害虫の死亡において、又は間接的に、産卵及び/又は孵化率の低下において、表すことがあり、例えば少なくとも50~60%の死亡率に相当する良好な活性である。

10

【0058】

本発明に従う化合物及びそれらを含んで成る組成物の動物害虫に対する作用は、他の殺虫剤、殺ダニ剤又は殺線虫剤の作用によって所定の環境に対し有意に広げられることがあり、そして応用されることがある。適当な添加物には、例えば以下の活性成分のクラス：有機リン化合物、ニトロフェノール及び誘導体、ホルムアミジン、ウレア、カルバメート、ピレスロイド、塩素化炭化水素、ネオニコチノイド及びバチルス・チューリンジェンシス(*Bacillus thuringiensis*)製剤、のうちの代表的なものが含まれる。

20

【0059】

特に適した混合パートナーの例には、アザメチホス；クロルフェンビンホス；シベルメトリン・ハイ-シス(high-cis)；シロマジン；ジアフェンチウロン；ダイアジノン；ジクロロボス；ジクロトホス；ジシクラニル(dicyclanil)；フェノキシカルブ；フルアツロン(fluazuron)；フラチオカルブ；イサゾフォス(isazofos)；ヨードフェンフォス(iodfenphos)；キノブレン；ルフエヌロン；メタクリフォス；メチダチオン；モノクロトフォス；フォスファミドン；プロフェノフォス；ジオフェノラン；バチルス・チューリンジェンシス(*Bacillus thuringiensis*)種G C 9 1又は種N C T C 1 1 8 2 1から得ることのできる化合物；ピメトロジン；プロモプロピレート；メトブレン；ジスルホトン；キナルフォス(quinalphos)；タウフルバリネート(taufluvalinate)；チオシクラム；チオメトン；アルジカルブ；アジンホス-メチル；ベンフラカルブ；ピフェントリン；ププロフェジン；カルボフラン；ジブチルアミノチオ；カルタブ；クロルフラズロン；クロルピリフォス；シフルトリン；ラムダ-シハロトリン；アルファ-シベルメトリン；ゼータ-シベルメトリン；デルタメトリン；ジフルベンズロン；エンドスルファン；エチオフェンカルブ；フェニトロチオン；フェノブカルブ；フェナバレレート；フォルモチオン；メチオカルブ；ヘプテノフォス；イミダクロプリド；イソプロカルブ；メタミドフォス；メトミル；メピンフォス；パラチオン；パラチオン-メチル；フォサロン；ピリミカルブ；プロボクスール；テフルベンズロン；テルブフォス；トリアザメート；フェノブカルブ；テブフェノジド；フィプロニル；ベータ-シフルトリン；シラフルオフエン；フェンピロキシメート；ピリダベン；フェナザキン；ピリプロキシフェン；ピリミジフェン；ニテンピラム；アセトアミピリド；エマメクチン；エマメクチン-ベンゾエート；スピノサド；昆虫に対して活性な植物抽出物；バチルス・サブチリス(*Bacillus subtilis*)から得ることのできる製剤；真菌を含んで成り、且つ昆虫に対して活性な製剤；ウイルスを含んで成り、且つ昆虫に対して活性な製剤；クロルフェナピル；アセフェート；アクリナトリン；アラニルカルブ

30

40

50

；アルファメトリン；アミトラズ；A Z 6 0 5 4 1；アジンフォス A；アジンフォス M；アザシクロチン；ベンジオカルブ；ベンスルタップ；ベータ - シフルトリン；B P M C；プロフェンブロクス；プロモフォス A；プフェンカルブ；プトカルボキシチン；プチルピリダベン；カズサフォス；カルバリル；カルボフェノチオン；クロエトカルブ；クロレトキシフォス；クロルメフォス；シス - レスメトリン；クロシトリン；クロフェンテジン；シアノフォス；シクロプロトリン；シヘキサチン；デメトン M；デメトン S；デメトン - S - メチル；ジクロフェンチオン；ジクリフォス；ジエチオン；ジメトエート；ジメチルピニフォス；ジオキサチオン；エジフェンフォス；エスフェンバレレート；エチオン；エトフェンブロクス；エトプロフォス；エトリムフォス；フェナミフォス；フェンブタチンオキシド；フェノチオカルブ；フェンプロパトリン；フェンピラド；フェンチオン；フルアジアナム；フルシクロクススロン；フルシトリネート；フルフェノクススロン；フルフェノブロクス；フォノフォス；フォスチアゼート；フブフェノブロクス；H C H；ヘキサフルムロン；ヘキシチアゾクス；I K I - 2 2 0；イプロベンフォス；イソフェンフォス；イソキサチオン；イベルメクチン；マラチオン；メカルバム；メスルフェンフォス；メタアルデヒド；メトルカルブ；ミルベムクチン；モキシデクチン；ナレド；N C 1 8 4；オメトエート；オキサミル；オキシデメトン M；オキシデプロフォス；ペルメトリン；フェントエート；フォレート；フォスメット；フォキシム；ピリミフォス M；ピリミフォス E；プロメカルブ；プロパフォス；プロチオフォス；プロトエート；ピラクロフォス；ピラダフェンチオン；ピレスメトリン；ピレトラム；テブフェノジド；サリチオン；セブフォス；サルフォテブ；サルプロフォス；テブフェンピラド；テブピリミフォス；テフルトリン；テメフォス；テルバム；テトラクロルピニフォス；チアクロプリド；チアフェノクス；チオジカルブ；チオフアノクス；チオナジン；チューリンジェンシン；トラロメトリン；トリアルテン；トリアゾフォス；トリアズロン；トリクロルフォン；トリフルムロン；トリメタカルブ；パミドチオン；キシリカルブ；Y I 5 3 0 1 / 5 3 0 2；ゼータメトリン；D P X - M P 0 6 2 - インドキサカルブ；メトキシフェノジド；ピフェナゼート；X M C ( 3 , 5 - キシリルメチルカルバメート )；又は病原糸状菌メタリジウム・アニソプリアエ (*Metarhizium anisopliae*)；最も特別にはフィプロニル、チアメトキサム、又はラムダシハロトリン、が含まれる。

#### 【 0 0 6 0 】

前記動物害虫には、例えば欧州特許出願 E P - A - 7 3 6 2 5 2、第 5 頁、第 5 5 行目 ~ 第 5 頁、第 5 5 行目において言及されているものが含まれる。従って、その中で言及されている害虫には、引用によって本発明の対象に含まれる。

#### 【 0 0 6 1 】

また、本発明に従う化合物を用いて、線虫網の害虫を防除することが可能である。そのような害虫には、例えば根瘤線虫、シスト形成線虫及び更には茎 (stem) 線虫及び葉線虫；特にヘテロデラ (*Heterodera*) 種のもの、例えばヘテロデラ・シャクチイ (*Heterodera Schachtii*)、ヘテロデラ・アベナエ (*Heterodera avenae*) 及びヘテロデラ・トリフォリイ (*Heterodera trifolii*)；グロボデラ (*Globodera*) 種のもの、例えばグロボデラ・ロストチエンシス (*Globodera rostochiensis*)；メロイドジャイネ (*Meloidogyne*) 種のもの、例えばメロイドジャイネ・インコグニータ (*Meloidogyne incognita*) 及びメロイドジャイネ・ジャバニカ (*Meloidogyne javaica*)；ラドフォラス (*Radopholus*) 種のもの、例えばラドフォラス・シミリス (*Radopholus similis*)；プラチレンカス (*Pratylenchus*) 種のもの、例えばプラチレンカス・ネグレクタンス (*Pratylenchus neglectans*) 及びプラチレンカス・ペネトランス (*Pratylenchus penetrans*)；タイレンチュラス (*Tylenchulus*) 種のもの、例えばタイレンチュラス・セミペネトランス (*Tylenchulus semipenetrans*)；ロンギドラス (*Longidorus*)、トリコドラス (*Trichodorus*)；キシフィネマ (*Xiphinema*)、ジチレンカス (*Ditylenchus*)、アフィーンコイデス (*Aphelenchoides*) 及びアングナ (*Anguina*) 種のもの、特にメロイドジャイネ (*Meloidogyne*) 種のもの、例えばメロイドジャイネ・インコグニータ (*Meloidogyne incognita*)、並びにヘテロデラ (*Heterodera*) 種のもの、例えばヘテロデラ・グリシンス (*Heterodera glycines*) が含まれる。

## 【 0 0 6 2 】

本発明の特に重要な側面は、寄生性摂食害虫(parasitic feeding pest)に対する植物の保護における、本発明に従う式( I )の化合物の使用にある。

## 【 0 0 6 3 】

本発明に従う化合物は、植物、特に農業、園芸、及び林業において有用な植物及び装飾植物、そのような植物の一部、例えば果実、花、葉、茎、塊茎又は根の上で発生する上文で言及した型の害虫を防除、すなわち阻害又は破壊するために使用されることがあり、一方で、場合によっては、その後生育する植物の一部もそれらの害虫から保護される。

## 【 0 0 6 4 】

標的作物には、特に穀類、例えばコムギ、オオムギ、ライムギ、オーツムギ、コメ、トウモロコシ及びモロコシ；ビート、例えばテンサイ及び飼料用ビート；果物、例えばナシ状果、石果及び柔らかい果物、例えばリンゴ、ナシ、プラム、モモ、アーモンド、チェリー及びベリー、例えばストロベリー、ラズベリー及びブラックベリー；マメ科植物、例えばマメ、レンズマメ、エンドウマメ、ダイズ；油脂植物、例えばナタネ、カラシナ、ケシ、オリーブ、ヒマワリ、ココナッツ、ヒマシ油、ココア及びラッカセイ；ウリ科植物、例えばマロー、キュウリ及びメロン；繊維植物、コットン、フラックス、ヘンプ及びジュート；柑橘植物、例えばオレンジ、レモン、グレープフルーツ及びマンダリン；野菜、例えばハウレンソウ、レタス、アスパラガス、キャベツ、ニンジン、タマネギ、トマト、ジャガイモ及びパプリカ；クスノキ科、例えばアボカド、シナモン及びショウノウ；及びタバコ、ナッツ、コーヒー、ナス、サトウキビ、ティー、ペッパー、ブドウの木、ホップ、バナナ、天然ゴム植物及び装飾植物が含まれる。

## 【 0 0 6 5 】

本発明に従う化合物の使用の更なる分野は、貯蔵品及び貯蔵室の保護及び原料の保護であり、そして更には衛生領域における、特に上文で言及した型の害虫からの家畜(domestic animal)及び家畜(productive livestock)の保護、更に特別には、家畜(domestic animal)、特にネコ及びイヌのノミ、ダニ及び線虫からの保護である。

## 【 0 0 6 6 】

従って、本発明はまた、殺虫性の組成物、乳剤、懸濁液、直接噴霧可能な又は希釈可能な溶液、塗布可能なペースト、希釈した乳濁液、水和剤、粉末、顆粒及びポリマー物質のカプセル充填物に関するものであり、これらは本発明に従う化合物のうち少なくとも1つを含んで成り、製剤の選択は、意図する目的及び現況に従い行われる。

## 【 0 0 6 7 】

活性成分は、純粋な形態、固体の活性成分、例えば特定の粒径で、あるいは、好ましくは製剤技術において一般的な補助剤、例えば増量剤、例えば溶媒若しくは固形のキャリアー、又は表面活性化合物(界面活性剤)と一緒に、それらの組成物中で使用される。ヒト、家畜(productive livestock)、家畜(domestic animal)及びペットにおける寄生虫対策の分野において、生理学的に許容される添加物が使用されることは自明であろう。

## 【 0 0 6 8 】

製剤の補助剤として、例えば固形のキャリアー、溶媒、安定化剤、「徐放性」補助剤、着色物質及び任意の表面活性物質(界面活性剤)が使用される。適当な担体及び補助剤には、一般的に使用される全ての物質が含まれる。本発明に従い使用される組成物中の補助剤、例えば溶媒、固形のキャリアー、界面活性化合物、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤及び追加の補助剤として、例えば欧州特許出願 E P - A - 7 3 6 2 5 2、第7頁、第51行目～第8頁、第39行目において記載されているものが考慮される。

## 【 0 0 6 9 】

作物の保護及びヒト、家畜(domestic animal)及び家畜(productive livestock)における使用のための組成物は、通常0.1～99%、特に0.1～95%、の活性成分、及び1～99.9%、特に5～99.9%の少なくとも1つの固形又は液体の補助剤を含んで成り、当該組成物は通常、0～25%、特に0.1～20%の界面活性剤(%=いずれも

重量%)を含む。市販の製品は好ましくは濃縮物として調製されるが、最終消費者は、かなり低い濃度の活性成分を含む希釈製剤を通常使用する。

#### 【0070】

好ましい作物保護製品は、特に以下の組成物(％＝重量パーセント)を含む：

##### 乳剤：

活性成分： 1～90％、好ましくは5～20％  
 界面活性剤： 1～30％、好ましくは10～20％  
 溶媒： 5～98％、好ましくは70～85％

#### 【0071】

##### 粉末：

活性成分： 0.1～10％、好ましくは0.1～1％  
 固形キャリアー： 99.9～90％、好ましくは99.9～90％

#### 【0072】

##### 懸濁液：

活性成分： 5～75％、好ましくは10～50％  
 水： 94～24％、好ましくは88～30％  
 界面活性剤： 1～40％、好ましくは2～30％

#### 【0073】

##### 水和剤：

活性成分： 0.5～90％、好ましくは1～80％  
 界面活性剤： 0.5～20％、好ましくは1～15％  
 固形キャリアー： 5～99％、好ましくは15～98％

#### 【0074】

##### 顆粒：

活性成分： 0.5～30％、好ましくは3～15％  
 固形キャリアー： 99.5～70％、好ましくは97～85％

#### 【0075】

本発明に従う組成物はまた、追加の固形又は液体の補助剤、例えば安定化剤、例えば植物油又はエポキシ化植物油(例えば、エポキシ化ココナッツ油、ナタネ油又はダイズ油)、消泡剤、例えばシリコン油、保存剤、粘性調節剤、結合剤及び/又は粘着付与剤並びに肥料又は特別な効果を得るためのほかの活性成分、例えば殺ダニ剤、殺菌剤、殺真菌剤、殺線虫剤、殺貝又は選択的除草剤を含んで成ることがある。

#### 【0076】

本発明に従う作物保護製品は、既知の方法で、補助剤無しで、例えば固形の活性成分又は活性成分混合物を粉碎し、ふるいにかけ、そして/あるいは、例えばある粒径に圧縮することによって、そして少なくとも1つの補助剤の存在下で、例えば活性成分又は活性成分混合物と補助剤とをよく混合し、そして/あるいはすりつぶすことによって調製される。本発明はまた、本発明に従う組成物の調製法及び、式(I)の化合物の、それらの組成物中での使用、に関する。

#### 【0077】

本発明はまた、作物保護製品の利用法、すなわち、上文で言及した型の害虫を防除、例えばスプレー、噴霧、散布、コーティング、ドレッシング、散乱又は注入の方法であって、意図する目的及び現況に従い選択される方法、及び上文で言及した型の害虫を防除するための組成物の使用に関する。典型的な濃縮率は、0.1～1000ppm、好ましくは0.1～500ppmの活性成分である。1ヘクタール当たりの利用率は、通常1ヘクタール当たり1～2000g、特に10～1000g、好ましくは20～600gの活性成分である。

#### 【0078】

作物保護の分野における好ましい利用方法は、植物の茎葉に対する利用(茎葉散布)で

10

20

30

40

50

あり、その利用頻度及び利用率は問題の害虫による繁殖の危険性に依存する。しかしながら、活性成分はまた、植物の根が液体製剤に含浸された場合に、あるいは活性成分が植物の当該部位内に固形の形態で、例えば土壌内に顆粒の形態（土壌利用）で組み込まれた場合、当該部位を経て植物に浸透する（全体作用）。水稻作物の場合、そのような顆粒が、水田に対して計量した量で利用され得る。

#### 【0079】

本発明に従う作物保護製品はまた、植物繁殖材料、例えば種、例えば果実、塊茎又は種子、あるいは植物の挿し木を動物害虫から保護するのに適している。前記繁殖材料は、植付けの前に前記組成物で処理されることがあり、例えば種が蒔かれる前にドレッシングされうる。本発明に従う活性成分はまた、液体製剤中に含浸することによって、又はそれらを固形製剤でコーティングすることによって、種子に適用され得る（コーティング）。前記組成物はまた、繁殖材料が種まきされる場合に植付け部位に、例えば種まきの間に種の皺に適用され得る。本発明はまた、植物繁殖材料のそのような処理方法及びそのように処理された植物繁殖材料に関する。

10

#### 【0080】

##### 調製例

以下の実施例において、アベルメクチン B 1 誘導体（アベルメクチン B 1 a 及び B 1 b 湯胴体混合物）の調製を記す。B 1 b 誘導体は、通常前記混合物のおよそわずかに 5 ~ 10 重量%の混合物を示しており、そしてその理由により、通常 B 1 a のバンドのみが NMR スペクトルにおいて検出されうる。

20

#### 【0081】

前記化合物は多くの場合アベルメクチン B 1 a 及び B 1 b 誘導体の混合物の形態にあるので、通常の物理的データ、例えば融点又は屈折指数による特徴づけはほとんど役に立たない。その理由により、前記化合物は、NMR 分光法、続くクロマトグラフィーによる精製によって、又は HPLC（高分解能液体クロマトグラフィー）による解析において決定された保持時間を参照して特徴付けられる。本調製例上での物理的データにおける用語「B 1 a」は、主成分を意味しており、ここで、R<sub>1</sub>はsec-ブチルである。「B 1 b」は二次成分を表しており、ここで、R<sub>1</sub>はイソプロピルである。保持時間が B 1 a 誘導体について示されている化合物の場合、B 1 b 誘導体の少ない割合により、B 1 b 成分の保持時間を決定することはできない。B 1 a 及び B 1 b の正確な構造の配分は、質量分析によ

30

#### 【0082】

以下の方法は、HPLC 解析に使用される。

【表 1】

HPLCグラジコント条件			
溶媒 A :	0.01%トリフルオロ酢酸/H <sub>2</sub> O		
溶媒 B :	0.01%トリフルオロ酢酸/CH <sub>3</sub> CN		
時間 [分]	A [%]	B [%]	流速 [μl/分]
0	80	20	500
0.1	50	50	500
10	5	95	500
15	0	100	500
17	0	100	500
17.1	80	20	500
22	80	20	500
カラム :	YMC-Pack ODS-AQ		
カラムの長さ :	125mm		
カラムの円径 :	2mm		
温度 :	40°C		

10

20

30

## 【0083】

前記化合物のクロマトグラフィーに使用するYMC-Pack ODS-AQカラムは、YMC (Alte Raefelderstrasse 6, 46514 Schermbeck, Germany)によって製造される。

## 【0084】

前記物理的データ情報において使用した略語は、以下の意味を有する：

## 【0085】

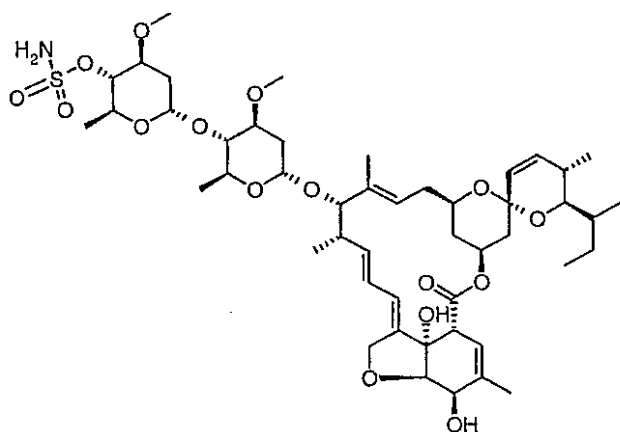
s : シングレット、MHz : メガヘルツ、b r s : ブロードシングレット ; t : トリプレット ; m : マルチプレット ; d : ダブルレット ; J : カップリング定数 ; b d : ブロードダブルレット ; LCMS : 液体クロマトグラフィー質量分析 ; t<sub>RT</sub> : 保持時間 (分) ; M + H : H 付加の質量ピーク ; M + Na : Na 付加の質量ピーク。実施例中のTBDMsは、ラジカル-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tert-ブチル)を表す。溶媒の混合比は、体積比で示す。「エーテル」は、ジエチルエーテルを意味すると解される。

40

## 【0086】

実施例 P . 1 : 4 " - スルファモイルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub>

## 【化 9】



10

スルファモイルクロライド ( $\text{CISO}_2\text{NH}_2$ ) の調製: 15.5 ml のギ酸を一滴ずつ -10 で 35 ml のクロロスルホニルイソシアネートに添加し、そして温度を氷で冷却することによって +10 未満に維持する。前記添加が終わった後、ガスの発生が終わるまで攪拌を室温で続ける。混合物をベンゼンに溶解し、ろ過し、そして減圧下での蒸発によって濃縮することで、所望のスルファモイルクロライドが生成する。

20

## 【0087】

段階 A: 3.51 g のスルファモイルクロライドを、-10 で、アルゴン雰囲気のもと、一部 15 g の 5-O-TBDMS-アベルメクチン B<sub>1</sub> / 90 ml のジメチルアセトアミドに添加する。混合物を室温になるよう加温し、そして更に 1 時間攪拌する。混合物を飽和塩化ナトリウム水溶液上に注ぎ、tert-ブチルメチルエーテルで 2 回抽出し、硫酸ナトリウム上で脱水し、そして蒸発によって濃縮することで、所望の中間体 5-O-TBDMS-4"-O-スルファモイルオキシ-アベルメクチン B<sub>1</sub> が生成する。

## 【0088】

段階 B: 段階 A 由来の粗製生成物を 75 ml のメタノールに溶解する。続いて、-5 で、1.5 ml メタンスルホン酸 / 75 ml メタノールを一滴ずつ 1 時間かけて添加する。混合物を加温して室温にし、そして反応させるために 4 時間放置する。当該溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液上に注ぎ、減圧下での蒸発によって濃縮し、そして tert-ブチルメチルエーテルで 2 回抽出する。飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウム上で脱水し、そして蒸発によって濃縮することで、粗製生成物が生成する。シリカゲル上での  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  / 酢酸エチル (9:1) によるフラッシュクロマトグラフィーにより、無色の泡の形態の所望の生成物が生成する。

30

## 【0089】

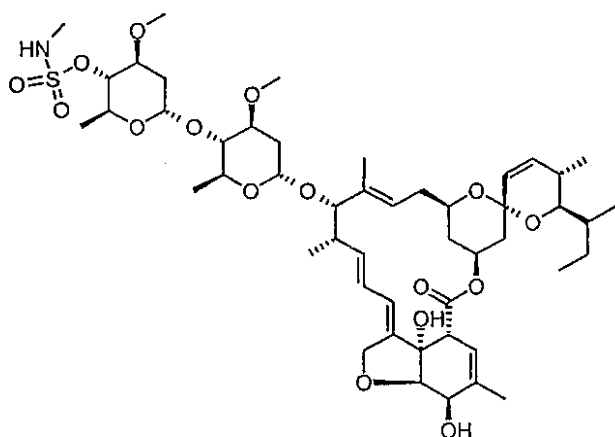
4"-スルファモイルオキシ-アベルメクチン B<sub>1</sub>:  $\text{C}_{48}\text{H}_{73}\text{NO}_{16}\text{S}$ 、分子量: 951.5. LC MS: tRr, B1a: 9.08 分, 974.5 (M+Na), 952.5 (M+H), B1b: 8.44 分; NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 選択データ、<sup>1</sup>H (ppm): 1.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-14a), 1.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-4a), 3.21 (t, 1H, J = 9.2 Hz, CH-4'), 3.28 (m, 1H, CH-2), 3.40 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.42 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.95 (d, 1H, J = 6.4 Hz, CH-6), 4.05 (s, 1H, HO-C-7), 4.14 (t, 1H, J = 9.6 Hz, CH-4"), 4.28 (m, 1H, CH-5), 4.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-8a), 4.76 (d, 1H, J = 2.75 Hz, CH-1'), 4.96 (m, 1H, CH-15), 5.10 (brs, 2H, H<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>OC-4").

40

## 【0090】

実施例 P. 2: 4"-メチルアミノスルホニルオキシ-アベルメクチン B<sub>1</sub> の調製

## 【化 10】



10

N - メチルスルファモイルクロライド (C I S O<sub>2</sub> N H M e) の調製 : 16 . 9 g の塩酸メチルアミン / 80 m l のアセトニトリルを、65 m l の塩化スルフルル / 50 m l のアセトニトリルの溶液に添加する。60 で24時間経過した後、反応混合物を室温に冷却し、ろ過し、そして蒸発によって濃縮する。生じた褐色の油の減圧蒸留により、無色の油の形態の所望の生成物が生成する。

20

## 【0091】

段階 A : 240 m g の N - メチルスルファモイルクロライドを、0 で、アルゴン雰囲気のもと、400 m g の 5 - O - T B D M S - アベルメクチン B<sub>1</sub> / 5 m l のジメチルアセトアミドの溶液に添加し、そして反応させるために室温で2時間放置する。混合物を飽和塩化ナトリウム溶液上に注ぎ、酢酸エチルで2回抽出し、硫酸ナトリウム上で脱水し、そして蒸発によって濃縮することで、所望の中間体 5 - O - T B D M S - 4 " - O - ( N - メチル ) - スルファモイルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub> が生成する。

## 【0092】

段階 B : 1 m l の H F - ピリジン試薬 ( 25 g の市販の 70 % H F - ピリジン溶液、27 . 5 m l のテトラヒドロフラン、12 . 5 m l のピリジン ) を、生じた粗製生成物 / 5 m l の無水テトラヒドロフランの溶液に添加し、そして混合物を室温で2時間放置する。反応混合物を水の上に注ぎ、そしてエーテルで2回抽出する。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウム上で脱水し、そして蒸発によって濃縮することで、粗製生成物が生成する。シリカゲル上でのヘキサン / 酢酸エチル ( 1 : 1 ) によるフラッシュクロマトグラフィーにより、無色の泡の形態の所望の生成物が生成する。

30

## 【0093】

4 " - メチルアミノスルフォニルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub> : C<sub>49</sub>H<sub>75</sub>NO<sub>16</sub>S、分子量 : 965.5、LCMS: t<sub>RT</sub>, B<sub>1a</sub> : 9.88 min. , 988.3 (M+Na), 966.6 (M+H), B<sub>1b</sub> : 9.24 min. ; NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 選択データ, <sup>1</sup>H (ppm): 1.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-14a), 1.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-4a), 2.80 (d, 3H, J = 5.5 Hz, H<sub>3</sub>CNHSO<sub>2</sub>OC-4"), 3.21 (t, 1 H, J = 9.2 Hz, CH-4'), 3.28 (m, 1 H, CH-2), 3.40 (s, 3H ; OCH<sub>3</sub>), 3.42 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.95 (d, 1 H, J = 6.4 Hz, CH-6), 4.08 (t, 1 H, J = 9.1 Hz, CH-4"), 4.28 (m, 1 H, CH-5), 4.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-8a), 4.76 (d, 1 H, J = 2.75 Hz, CH-1'), 4.78 (q, 1 H, J = 5.5 Hz, HN (CH<sub>3</sub>)SO<sub>2</sub>OC-4"), 4.96 (m, 1 H, CH-15)。

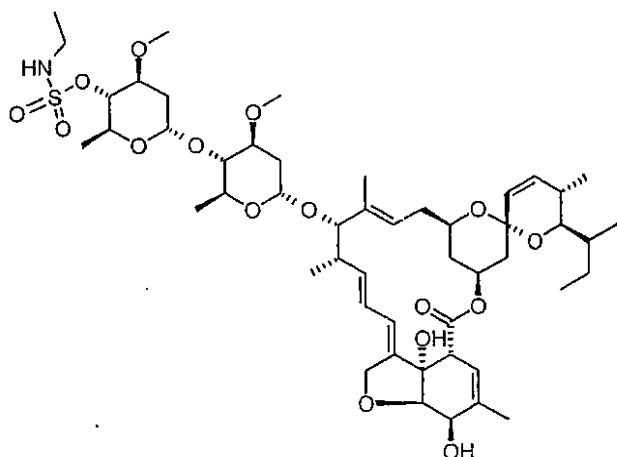
40

## 【0094】

実施例 P . 3 : 4 " - エチルアミノスルフォニルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub>



## 【化 1 1】



10

N - エチルスルファモイルクロライド (C I S O 2 N H E t) : 16.9 g の塩酸エチルアミンを、7.3 ml の塩化スルフィル / 15 ml のアセトニトリルの溶液に添加する。混合物の環流温度で 12 時間攪拌した後、反応物を室温に冷却し、ろ過し、そして蒸発によって濃縮する。生じた残渣の減圧蒸留 (0.05 mm、100 ) により、無色の油

20

## 【0095】

段階 A : 240 mg の N - メチルスルファモイルクロリドを、0 で、アルゴン雰囲気のもと、400 mg の 5 - O - T B D M S - アベルメクチン B<sub>1</sub> / 5 ml のジメチルアセトアミドの溶液に添加し、そして混合物を反応させるために 12 時間室温で放置する。混合物を飽和塩化ナトリウム溶液に添加し、酢酸エチルで 2 回抽出し、硫酸ナトリウム上で脱水し、そして蒸発によって濃縮することで、所望の中間体 5 - O - T B D M S - 4 " - O - (N - メチル) スルファモイルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub> が生成する。

## 【0096】

段階 B : 0.2 ml のメタンスルホン酸を、0 で、段階 A で得られた粗製生成物 / 1.5 ml のメタノールの溶液に添加し、そして当該混合物を反応させるために室温で 20 分間放置する。反応混合物を飽和炭酸水素ナトリウム溶液上に注ぎ、蒸発によって濃縮し、酢酸エチルで抽出し、続いて飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウム上で脱水し、そして蒸発によって濃縮する。シリカゲル上でのヘキサン / 酢酸エチル (1 : 1) による粗製生成物のフラッシュクロマトグラフィーにより、黄色の泡の形態の所望の生成物が生成する。

30

## 【0097】

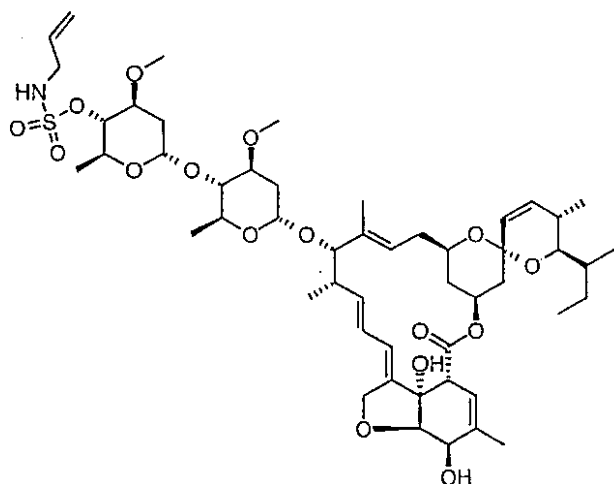
4 " - エチルアミノスルフォニルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub> : C<sub>50</sub>H<sub>77</sub>NO<sub>16</sub>S, 分子量 979. LCMS: t<sub>R</sub>, B<sub>1a</sub>: 10.25 min., 1002.2 (M+Na), 980.5 (M+H), Bib: 9.56 min.; NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 選択データ, <sup>1</sup>H (ppm): 1.21 (t, 3H, J = 7.3 Hz, H<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-14a), 1.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-4a), 2.80 (d, 3H, J = 5.5 Hz, H<sub>3</sub>CNHSO<sub>2</sub>OC-4"), 3.39 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.42 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.96 (d, 1H, J = 5.9 Hz, CH-6), 4.10 (t, 1H, J = 9.1 Hz, CH-4"), 4.28 (m, 1H, CH-5), 4.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-8a), 4.73 (t, 1H, J = 4.6 Hz, HN (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) SO<sub>2</sub>OC-4"), 4.96 (m, 1H, CH-15)。

40

## 【0098】

実施例 P . 4 : 4 " - アリルアミノスルフォニルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub>

## 【化 1 2】



10

238 mg の 4'' - スルファモイルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub>、138 mg の炭酸カリウム及び 0.1 ml の臭化アリル / 5 ml のアセトニトリルの溶液を室温で 5 時間攪拌する。当該溶液を水の上に注ぎ、エーテルで抽出し、そして硫酸ナトリウム上で脱水する。所望の生成物を、シリカゲル上でのヘキサン / 酢酸エチル (65 : 35) によるカラムクロマトグラフィーによって、粗製混合物から単離する。

20

## 【0099】

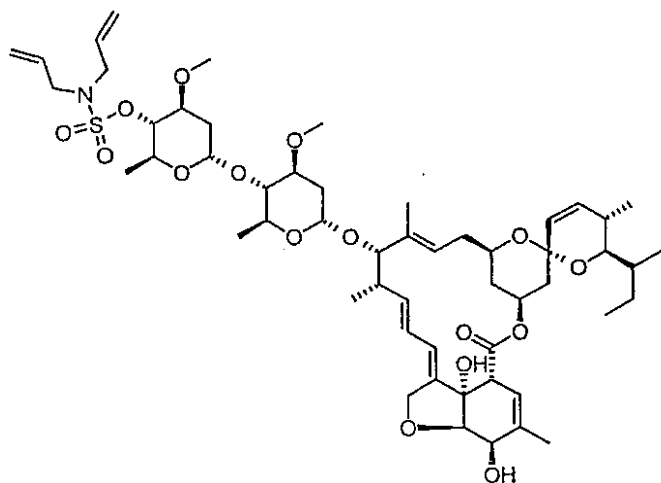
4'' - アリルアミノスルホニルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub> : C<sub>55</sub>H<sub>77</sub>NO<sub>16</sub>S、分子量 991.5. LCMS: t<sub>R</sub>T, B<sub>1a</sub> : 9.87 min. , 1014.5 (M+Na), 992.5 (M+H), B<sub>1b</sub> : 9.28 min.; NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 選択データ; H (ppm): 1.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-14a), 1.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-4a), 3.21 (t, 1H, J = 9.2 Hz, CH-4'), 3.29 (m, 1 H, CH-2), 3.36 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.42 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.96 (d, 1 H, J = 6.4 Hz, CH-6), 4.13 (t, 1 H, J = 9.6 Hz, CH-4"), 4.28 (m, 1 H, CH-5), 4.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-8a), 4.77 (d, 1 H, J = 2.8 Hz, CH-1'), 4.90 (dd, 1 H, J = 7.8, 4.6 Hz, HNSO<sub>2</sub>OC-4"), 4.96 (m, 1 H, CH-15), 5.20 (dd, 1 H, J = 10.5, 1.4 Hz, H<sub>2</sub>C=CH), 5.28 (dd, 1 H, J = 16.9, 1.4 Hz, H<sub>2</sub>C=CH).

30

## 【0100】

実施例 P . 5 : 4'' - ジアリルアミノスルフォニルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub> の調製

## 【化 1 3】



40

50

238 mg の 4'' - スルファモイルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub>、138 mg の炭酸カリウム及び 0.1 ml の臭化アリル / 5 ml のアセトニトリルを、環流して 1 時間攪拌する。当該溶液を水の上に注ぎ、エーテルで抽出し、そして硫酸ナトリウム上で脱水する。蒸発による濃縮によって、表題の生成物が生成する。

【0101】

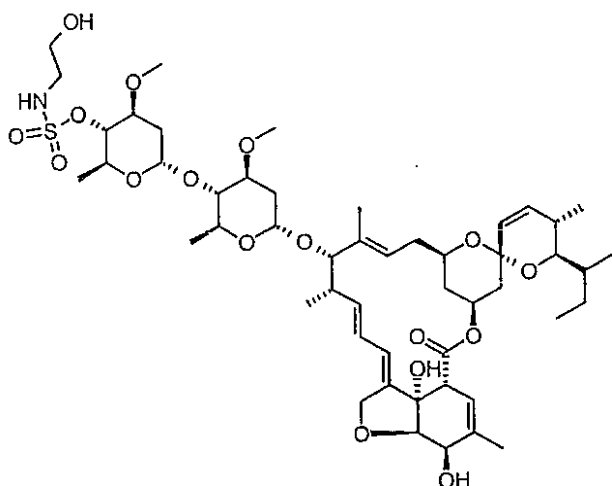
4'' - ジアリルアミノスルフォニルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub> : C<sub>59</sub>H<sub>81</sub>NO<sub>16</sub>S、分子量 1031.5. LCMS: t<sub>R</sub>T, B<sub>1a</sub> : 11.47 min., 1054.5 (M+Na), 1032.5 (M+H), Bib : 10.89 min.; NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 選択データ, H (ppm): 1.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-14a), 1.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-4a), 3.21 (t, 1H, J = 9.2 Hz, CH-4'), 3.29 (m, 1 H, CH-2), 3.43 (s, 3H, OC H<sub>3</sub>), 3.48 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.96 (d, 1H, J = 6.4 Hz, CH-6), 4.13 (t, 1 H, J = 9.1 Hz, CH-4''), 4.28 (m, 1 H, CH-5), 4.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-8a), 4.75 (m, 1 H, CH-1'), 4.96 (m, 1 H, CH-15)。

10

【0102】

実施例 P . 6 : 4'' - (2 - ヒドロキシエチルアミノスルフォニルオキシ) - アベルメクチン B<sub>1</sub>

【化14】



20

30

238 mg の 4'' - スルファモイルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub>、138 mg の炭酸カリウム及び 0.1 ml の 2 - プロモエタノール / 5 ml のアセトニトリルの溶液を環流して 12 時間攪拌する。当該溶液を水の上に注ぎ、エーテルで抽出し、そして硫酸ナトリウム上で脱水する。所望の生成物を、シリカゲル上でのヘキサン / 酢酸エチル (30 : 70) によるカラムクロマトグラフィーによって、粗製混合物から単離する。

【0103】

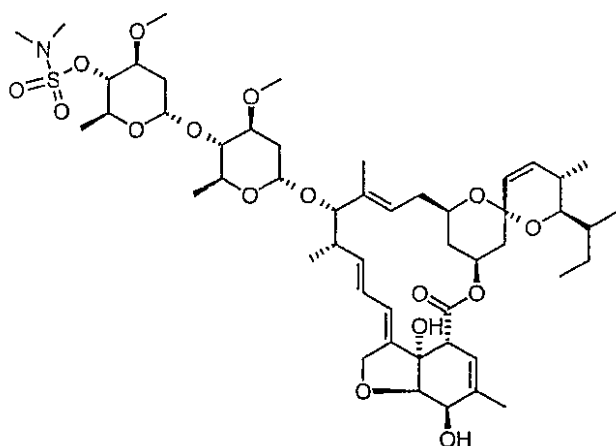
4'' - (2 - ヒドロキシエチルアミノスルフォニルオキシ) - アベルメクチン B<sub>1</sub> : C<sub>50</sub>H<sub>77</sub>N<sub>17</sub>S、分子量 995.5. LCMS: t<sub>R</sub>T, B<sub>1a</sub> : 8.43 min., 1018.45 (M+Na), 996.5 (M+H), B<sub>1b</sub> : 7.79 min.; NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 選択データ, H (ppm): 1.17 (t, 3H, J = 6.9 Hz, H<sub>2</sub>COH), 1.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-14a), 1.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-4a), 3.21 (t, 1 H, J = 9.1 Hz, CH-4'), 3.28 (m, 1 H, CH-2), 3.31 (m, 2H, H<sub>2</sub>CNH), 3.41 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.42 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.96 (d, 1H, J = 6.4 Hz, CH-6), 4.14 (t, 1 H, J = 9.1 Hz, CH-4''), 4.29 (m, 1 H, CH-5), 4.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-8a), 4.76 (d, 1 H, J = 3.2 Hz, CH-1'), 4.96 (m, 1 H, CH-15), 5.23 (dd, 1 H, J = 6.9, 5.5 Hz, HNSO<sub>2</sub>OC-4'')。

40

【0104】

実施例 P . 7 : 4'' - ジメチルアミノスルフォニルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub>

## 【化 1 5】



10

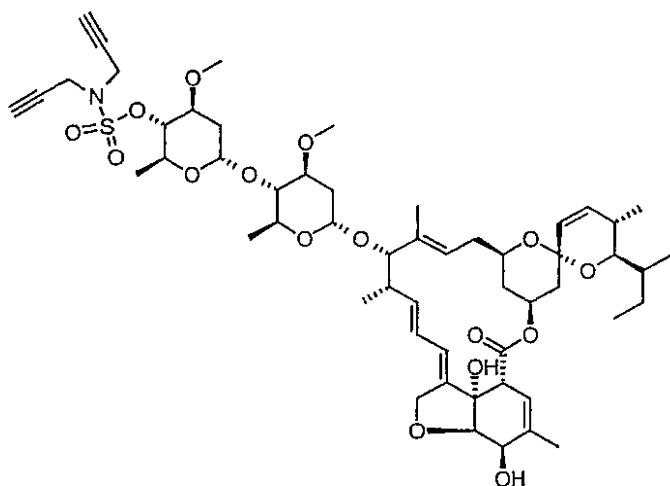
238 mg の 4'' - スルファモイルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub>、138 mg の炭酸カリウム及び 0.1 ml のヨードメタン / 5 ml のアセトニトリルの溶液を環流して 5 時間攪拌する。当該溶液を水の上に注ぎ、エーテルで抽出し、そして硫酸ナトリウム上で脱水する。表題の生成物は、シリカゲル上でのヘキサン / 酢酸エチル (1 : 1) によるカラムクロマトグラフィーによって、粗製混合物から単離する。

20

## 【0105】

実施例 P . 8 : 4'' - ジプロパルギルアミノスルフォニルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub>

## 【化 1 6】



30

238 mg の 4'' - スルファモイルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub>、138 mg の炭酸カリウム及び 0.14 ml の臭化プロパルギル (トルエン中 80 %) / 5 ml のアセトニトリルの溶液を室温で 18 時間攪拌する。当該溶液を水の上に注ぎ、エーテルで抽出し、そして硫酸ナトリウム上で脱水する。所望の生成物を、シリカゲル上でのヘキサン / 酢酸エチル (65 : 35) によるカラムクロマトグラフィーによって、粗製混合物から単離する。

40

## 【0106】

4'' - ジプロパルギルアミノスルフォニルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub> : C<sub>54</sub>H<sub>77</sub>NO<sub>16</sub>S、分子量 : 1027.5. LCMS : t<sub>R</sub>T, B<sub>1a</sub>, 10.62 min. , 1050.4 (M+Na), 1028.5 (M+H), B<sub>1b</sub> : 9.98 min.; NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 選択データ、H (ppm): 1.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-14a), 1.86

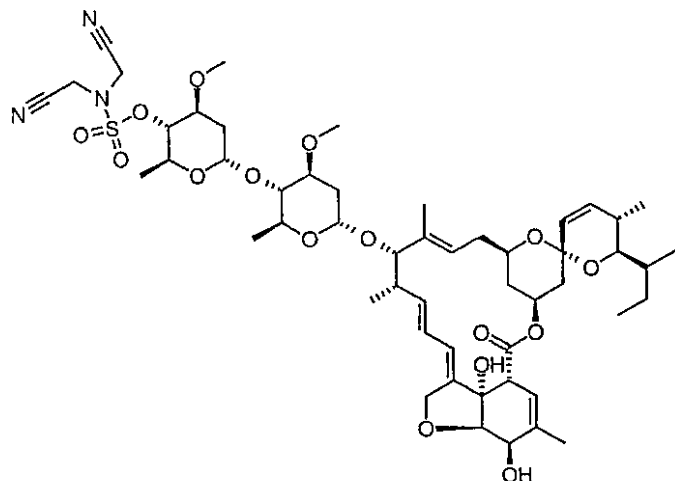
50

(s, 3H, CH<sub>3</sub>-4a), 2.34 (t, 2H, J = 2.3 Hz, HCCCH<sub>2</sub>), 3.20 (t, 1 H, J = 8.7 Hz, CH-4'), 3.28 (m, 1 H, CH-2), 3.40 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.42 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.96 (d, 1 H, J = 5.9 Hz, CH-6), 4.23 (ABX System, 4H, J = 17.8, 2.9 Hz, H<sub>2</sub>CNHSO<sub>2</sub>OC-4"), 4.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-8a), 4.76 (bd, 1 H, J = 3.2 Hz, CH-1'), 4.96 (m, 1H, CH-15)。

【 0 1 0 7 】

実施例 P . 9 : 4 " - ビス (シアノメチル) アミノスルフォニルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub>

【 化 1 7 】



10

20

238 mg の 4 " - スルファモイルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub>、138 mg の炭酸カリウム及び 0.09 ml のプロモアセトニトリル / 5 ml のアセトニトリルの溶液を室温で 10 時間攪拌する。当該溶液を水の上に注ぎ、エーテルで抽出し、そして硫酸ナトリウム上で脱水する。所望の生成物を、シリカゲル上でのヘキサン / 酢酸エチル (60 : 40) によるカラムクロマトグラフィーによって、粗製混合物から単離する。

【 0 1 0 8 】

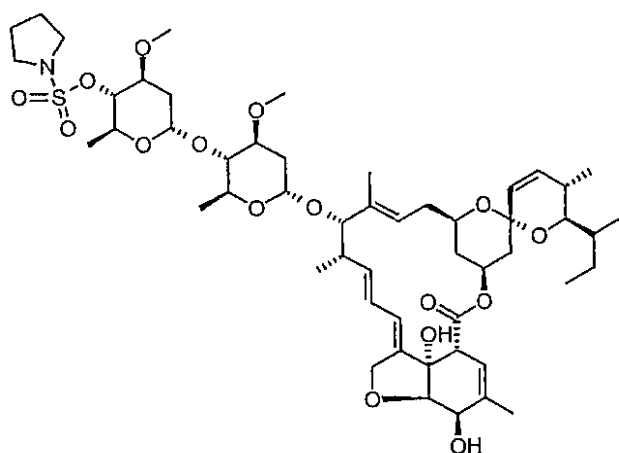
4 " - ビス (シアノメチル) アミノスルフォニルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub> : C<sub>52</sub>H<sub>75</sub>N<sub>3</sub>O<sub>16</sub>S, 分子量 : 1029.5. LCMS: t<sub>RT</sub>, B<sub>1a</sub> : 9.88 min., 1052.4 (M+Na), 1030.5 (M+H), B<sub>1b</sub> : 9.29 min.; NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 選択データ, H (ppm): 1.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-14a), 1.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-4a), 3.19 (t, 1 H, J = 8.7 Hz, CH-4'), 3.28 (m, 1 H, CH-2), 3.40 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.42 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.96 (d, 1 H, J = 6.4 Hz, CH-6), 4.22 (t, 1 H, J = 9.1 Hz, CH-4"), 4.38 (AB system, 4H, J = 18.3 Hz, H<sub>2</sub>CCN), 4.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-8a), 4.76 (bd, 1 H, J = 3.2 Hz, CH-1'), 4.96 (m, 1 H, CH-15)。

【 0 1 0 9 】

実施例 P . 10 : 4 " - ピロリジノアミノスルフォニルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub>

30

## 【化 1 8】



10

238 mg の 4'' - スルファモイルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub>、138 mg の炭酸カリウム及び 0.15 ml の 1, 4 - ジブロモブタン / 5 ml のアセトニトリルの溶液を環流して 12 時間攪拌する。当該溶液を水の上に注ぎ、エーテルで抽出し、そして硫酸ナトリウム上で脱水する。所望の生成物を、シリカゲル上でのヘキサン / 酢酸エチル (60 : 40) によるカラムクロマトグラフィーによって、粗製混合物から単離する。

20

## 【0110】

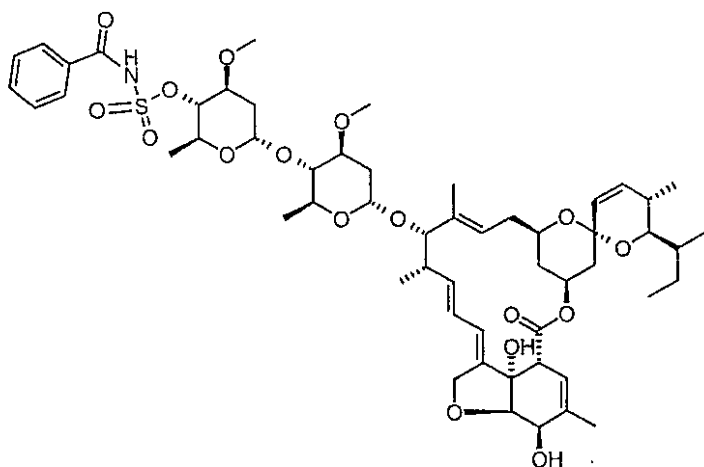
4'' - ピロリジノアミノスルフォニルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub> : C<sub>52</sub>H<sub>79</sub>NO<sub>16</sub>S, 分子量 1005.5. LCMS: t<sub>R</sub>T, B<sub>1a</sub>: 10.67 min., 1028.5 (M+Na), 1006.5 (M+H), B<sub>1b</sub>: 10.03 min.; NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 選択データ, H (ppm): 1.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-14a), 1.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-4a), 3.21 (t, 1H, J = 8.7 Hz, CH-4'), 3.28 (m, 1H, CH-2), 3.38 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.42 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.96 (d, 1H, J = 5.9 Hz, CH-6), 4.28 (m, 1H, HC-5), 4.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-8a), 4.76 (bd, 1H, J = 3.2 Hz, CH-1'), 4.96 (m, 1H, CH-15)。

## 【0111】

実施例 P . 11 : 4'' - ベンゾイルアミノスルフォニルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub>

30

## 【化 1 9】



40

200 mg の 4'' - スルファモイルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub>、0.15 ml の塩化ベンゾイル / 3 ml の酢酸エチル及び 3 ml の飽和炭酸水素ナトリウム溶液の混合物を 70 °C で 6 時間攪拌する。当該混合物を水に注ぎ、エーテルで抽出し、そして硫酸ナトリウム

50

ム上で脱水する。所望の生成物を、シリカゲル上でのヘキサン / 酢酸エチル ( 1 : 1 ) によるフラッシュクロマトグラフィーによって粗製混合物から単離する。

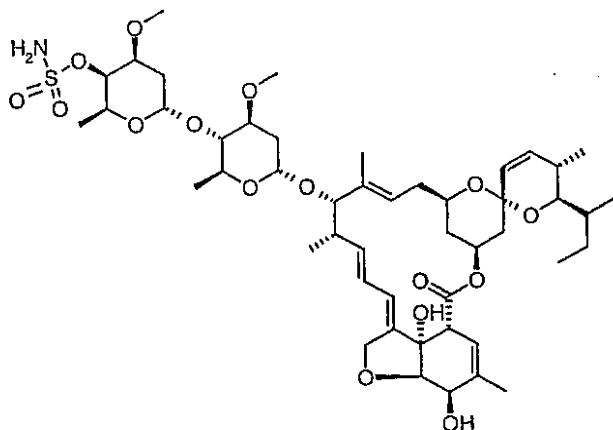
【 0 1 1 2 】

4 " - スルファモイルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub> : C<sub>55</sub>H<sub>77</sub>N<sub>01</sub>S, 分子量 : 1055.5. LC MS: t<sub>RT</sub>, B<sub>1a</sub> : 9.83 min. , 1078.4 (M+Na), 1056.5 (M+H), B<sub>1b</sub> : 9.18 min.。

【 0 1 1 3 】

実施例 P . 1 2 : 式

【 化 2 0 】



10

20

の 4 " - epi - スルファモイルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub> の調製

50 mg の塩化スルファモイルを、0 で、197 mg の 4 " - epi - 5 - O - T B D M S - アベルメクチン B<sub>1</sub> ( 0 . 2 mmol ) / 3 ml のジメチルアセトアミドの溶液にアルゴン雰囲気のもと添加し、そして当該混合物を反応させるために室温で 3 時間攪拌する。当該混合物を、冷却した塩化ナトリウム溶液上に注ぎ、酢酸エチルで 2 回抽出し、硫酸ナトリウム上で脱水し、そして蒸発によって濃縮することで、5 - O - T B D M S - 4 " - epi - スルファモイルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub> が生成する。

【 0 1 1 4 】

1 ml の H F - ピリジン試薬 ( 25 g の 70 % H F - ピリジン溶液、27 . 5 ml のテトラヒドロフラン、12 . 5 ml のピリジン ) を、5 - O - T B D M S - 4 " - epi - スルファモイルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub> / 5 ml の無水テトラヒドロフランの溶液に添加し、そして当該混合物を 12 時間室温で放置する。当該反応混合物を水の上に注ぎ、そしてエーテルで 2 回抽出する。飽和炭酸水素ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウム上で脱水し、そして蒸発によって濃縮することで、粗製生成物が生成する。シリカゲル上でのヘキサン / 酢酸エチル ( 1 : 1 ) によるフラッシュクロマトグラフィーにより、所望の生成物が生成する。

【 0 1 1 5 】

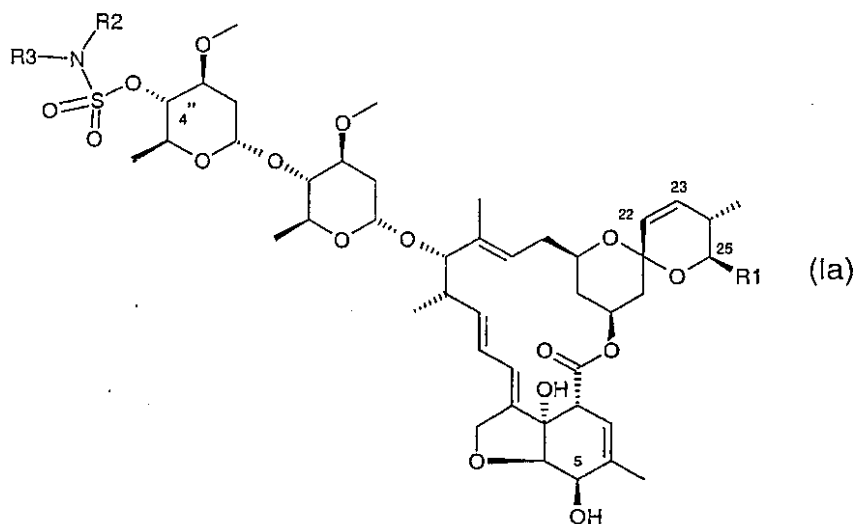
4 " - epi - スルファモイルオキシ - アベルメクチン B<sub>1</sub> : C<sub>48</sub>H<sub>73</sub>N<sub>01</sub>S, 分子量 : 951. 40  
5. LCMS : t<sub>RT</sub>, B<sub>1a</sub> : 9.13 min. , 974.5 (M+Na), 952.5 (M+H), B<sub>1b</sub> : 8.49 min.

【 0 1 1 6 】

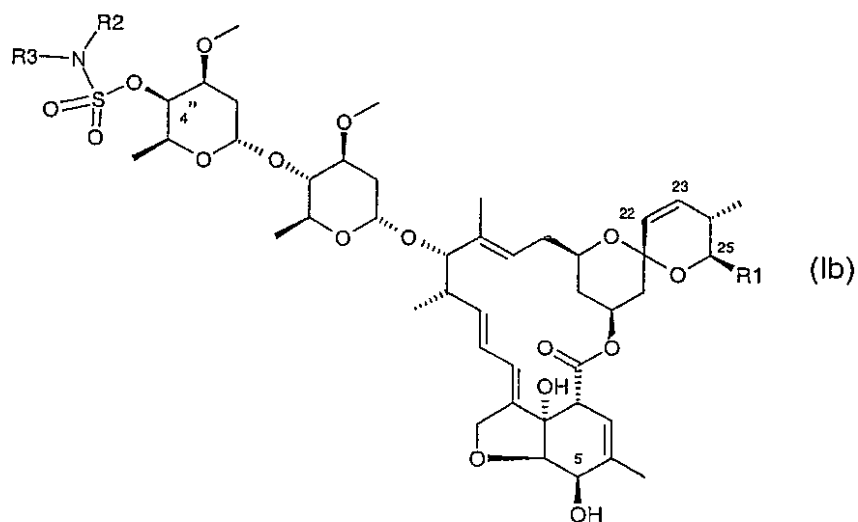
表 A 及び表 1 ~ 6 に列記した化合物はまた、上記調製例と同様に調製されうる。

【表 2】

表 A : 式



又は式



の化合物（ここで、R<sub>1</sub> はsec-ブチル (B1a) 又はイソプロピル (B1b) であり、R<sub>2</sub> は水素である）

番号	式	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	保持時間 (分)	
				B <sub>1a</sub>	B <sub>1b</sub>
P. 1	1a	H	H	9.08	8.44
P. 2	1a	H	CH <sub>3</sub>	9.88	9.24
P. 3	1a	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	10.25	9.56
P. 4	1a	H	アリル	9.47	9.28
P. 5	1a	アリル	アリル	11.47	10.89



【表 3】

番号	式	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	保持時間 (分)	
				B <sub>1a</sub>	B <sub>1b</sub>
P. 6	la	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	8.43	7.77
P. 7	la	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	10.69	
P. 8	la	プロパギル	プロパギル	10.62	9.98
P. 9	la	CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>2</sub> CN	9.88	9.29
P. 10	la	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		10.67	10.03
P. 11	la	H	C(O)Ph	9.83	9.18
P. 12	la	H	H	9.13	8.49
P. 13	la	H	C(O)イロプロピル	9.65	8.98
P. 14	la	H	C(O)Me	9.12	8.43
P. 15	la	H	C(O)Et	9.28	8.54
P. 16	la	H	C(O)シクロプロピル	9.44	8.80
P. 17	la	H	C(O)OCH <sub>3</sub>	9.55	8.91

10

20

【表 4】

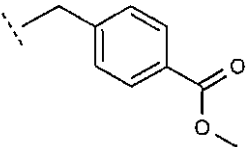
表B：式(1)の化合物：

番号	R <sub>2</sub>	保持時間 (分)	
		B1a	B1b
B. 1	イソプロピル		
B. 2	プロピル		
B. 3	n-ブチル		
B. 4	sec-ブチル		
B. 5	イソブチル		
B. 6	tert-ブチル		
B. 7	CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
B. 8	CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Cl		
B. 9	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		
B. 10	2-クロロプロピル		
B. 11	3-クロロプロピル		
B. 12	2-クロロエチル		
B. 13	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		
B. 14	2-フルオロエチル		
B. 15	2-モリホリノエチル		

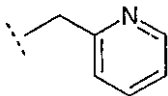
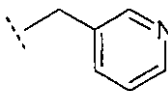
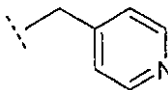
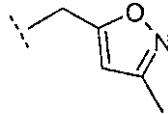
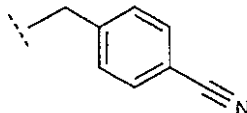
30

40

【表 5】

番号	R <sub>2</sub>	保持時間 (分)	
		B1a	B1b
B. 16	2-ピロリジノエチル		
B. 17	シクロプロピル		
B. 18	シクロブチル		
B. 19	シクロペンチル		
B. 20	シクロヘキシル		
B. 21	ビス (トリフルオロメチル) メチル		
B. 22	ベンジル		
B. 23	2-メチルアリル		
B. 24	3-メチルアリル		
B. 25	CH <sub>2</sub> C (O) OCH <sub>3</sub>		
B. 26	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C (O) OCH <sub>3</sub>		
B. 27	2-フタルイミドエチル		
B. 28	2-アミノエチル		
B. 29	2-メチルアミノエチル		
B. 30	2-ジメチルアミノエチル		
B. 31	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		
B. 32	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		
B. 33	3-フタルイミドプロピル		
B. 34	4-フタルイミドブチル		
B. 35	CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>		
B. 36	CH <sub>2</sub> COOH		
B. 37	(2-フルオロフェニル) メチル		
B. 38	(3-フルオロフェニル) メチル		
B. 39	(2, 6-ジフルオロフェニル) メチル		
B. 40	(4-フルオロフェニル) メチル		
B. 41	(4-トリフルオロメチルフェニル) メチル		
B. 42			
B. 43	(4-トリフルオロメトキシフェニル) メチル		
B. 44	(4-ジフルオロメチルフェニル) メチル		

【表 6】

番号	R <sub>2</sub>	保持時間 (分)	
		B1a	B1b
B. 45			
B. 46			
B. 47			
B. 48			
B. 49			
B. 50	(4-メトキシフェニル) メチル		

10

20

【表 7】

番号	R <sub>4</sub>	保持時間 (分)	
		B1a	B1b
C. 001	イソプロピル		
C. 002	プロピル		
C. 003	n-ブチル		
C. 004	sec-ブチル		
C. 005	イソブチル		
C. 006	tert-ブチル		
C. 007	メチル		
C. 008	エチル		

30

40

【0117】

表 1 : 式 ( I a ) ( ここで、R<sub>1</sub>は sec - ブチル ( B 1 a ) 又はイソプロピル ( B 1 b ) であり、R<sub>3</sub>は水素であり、そして R<sub>2</sub>は B . 1 ~ B . 5 0 で列記した表 B の遊離基のうちの 1 つに相当する ) の化合物。

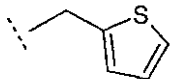
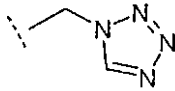
【0118】

表 2 : 式 ( I b ) ( ここで、R<sub>1</sub>は sec - ブチル ( B 1 a ) 又はイソプロピル ( B 1 b

50

）であり、 $R_3$ は水素であり、そして $R_2$ はB . 1 ~ B . 5 0 で列記した表Bの遊離基のうちの1つに相当する）の化合物。

【表 8】

番号	$R_4$	保持時間（分）	
		B1a	B1b
C. 009	ビニル		
C. 010	2-クロロプロピル		
C. 011	3-クロロプロピル		
C. 012	2-クロロエチル		
C. 013	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$		
C. 014	アリル		
C. 015	$\text{CH}_2\text{OCH}_3$		
C. 016	$\text{CH}_2\text{O}$ フェニル		
C. 017	シクロプロピル		
C. 018	シクロペンチル		
C. 019	シクロヘキシル		
C. 020	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$		
C. 021	ベンジル		
C. 022	フルオロメチル		
C. 023	ジフルオロメチル		
C. 024			
C. 025			
C. 026	$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ome}$		
C. 027	$\text{OCH}_3$		
C. 028	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$		
C. 029	〇-アリル		
C. 030	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		
C. 031	$\text{NH}_2$		
C. 032	$\text{NHCH}_3$		
C. 033	$\text{N}(\text{CH}_3)$		
C. 034	ベンジル		

【0119】

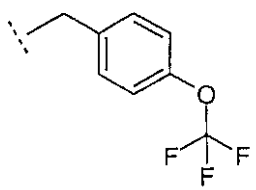
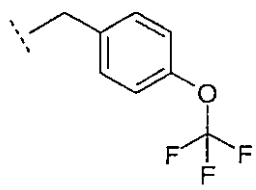
表3：式（I a）（ここで、 $R_1$ はsec-ブチル（B1a）又はイソプロピル（B1b）であり、 $R_2$ はC（=O） $R_4$ であり、そして $R_3$ は水素であり、そして $R_2$ はC . 1 ~ C . 034で列記した表Dの遊離基のうちの1つに相当する）の化合物。

【0120】

表 4 : 式 ( I b ) ( ここで、 $R_1$  は *sec*-ブチル ( B 1 a ) 又はイソプロピル ( B 1 b ) であり、 $R_2$  は  $C(=O)R_4$  であり、そして  $R_3$  は水素であり、そして  $R_2$  は C . 1 ~ C . 0 3 4 で列記した表 D の遊離基のうちの 1 つに相当する ) の化合物。

【表 9】

表 D : 式 ( I ) の化合物

番号	$R_2$	$R_3$	保持時間 (分)	
			B1a	B1b
D. 001		$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		
D. 002		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$		
D. 003		$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$		
D. 004		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$		
D. 005	エチル	エチル		
D. 006	エチル	メチル		
D. 007	アリル	メチル		
D. 008	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	メチル		
D. 009	$\text{C}(O)\text{CH}_3$	メチル		
D. 010	$\text{C}(O)\text{OCH}_3$	メチル		
D. 011	$\text{C}(O)\text{Ph}$	メチル		
D. 012	$\text{SO}_2\text{NH}_2$	H		
D. 013	$\text{SO}_2\text{NMe}_2$	H		
D. 014		$=\text{N}^+=\text{N}^-$		
D. 015	ベンジル	ベンジル		
D. 016				
D. 017	(4-メトキシフェニル)メチル	(4-メトキシフェニル)メチル		

【0121】

表 5 : 式 ( I a ) ( ここで、 $R_1$  は *sec*-ブチル ( B 1 a ) 又はイソプロピル ( B 1 b ) であり、そして  $R_2$  及び  $R_3$  は D . 1 ~ D . 0 1 6 で列記した表 D の遊離基のうちの 1 つに相当する ) の化合物。

【0122】

表 6 : 式 ( I b ) ( ここで、 $R_1$  は *sec*-ブチル ( B 1 a ) 又はイソプロピル ( B 1 b ) であり、そして  $R_2$  及び  $R_3$  は D . 1 ~ D . 0 1 6 で列記した表 D の遊離基のうちの 1 つに相当する ) の化合物。

【0123】

作物保護における使用のための製剤例 ( % = 重量パーセント )

実施例 F 1 : 乳剤

	a )	b )	c )
活性成分	2 5 %	4 0 %	5 0 %
ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム	5 %	8 %	6 %
ヒマシ油ポリエチレングリコールエーテル	5 %	-	-

( 3 6 モル E O )

トリブチルフェノールポリエチレングリコールエーテル - 1 2 % 4 %

( 3 0 モル E O )

シクロヘキサノン - 1 5 % 2 0 %

キシレン混合物 6 5 % 2 5 % 2 0 %

細かく粉碎した活性成分と添加物を混合し、水で希釈した所望の濃度の乳濁液を生成する  
乳化剤をもたらす。

【 0 1 2 4 】

実施例 F 2 : 溶液

	a )	b )	c )	d )	
活性成分	8 0 %	1 0 %	5 %	9 5 %	10
エチレングリコールモノメチルエーテル		2 0 %	-	-	
ポリエチレングリコール ( MW 4 0 0 )		-	7 0 %	-	
N - メチルピロリド - 2 - オン	2 0 %	-	-	-	
エポキシ化ココナッツ油	-	-	-	-	
ベンジン ( 沸点範囲 : 1 6 0 ~ 1 9 0 )	-	-	-	-	

細かく粉碎した活性成分と添加物を混合し、微小滴の形態での使用に適した溶液をもたらす。

【 0 1 2 5 】

実施例 F 3 : 顆粒

	a )	b )	c )	d )	
活性成分	5 %	1 0 %	8 %	2 1 %	20
カオリン	9 4 %	-	7 9 %	5 4 %	
高分散ケイ酸	1 %	-	1 3 %	7 %	
アタパルジャイト	-	9 0 %	-	1 8 %	

活性成分をジクロロメタンに溶解し、当該溶液をキャリアー混合物上に噴霧し、そして溶媒を減圧下で蒸発させる。

【 0 1 2 6 】

実施例 F 4 : 水和剤

	a )	b )	c )	
活性成分	2 5 %	5 0 %	7 5 %	
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 %	30
ジイソブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム	-	6 %	5 %	
オクチルフェノールポリエチレングリコールエーテル ( 7 ~ 8 モル E O )	-	2 %	1 2 %	
高分散ケイ酸	5 %	1 0 %	1 0 %	
カオリン	6 2 %	2 7 %	-	

活性成分と添加物を一緒に混合し、そして当該混合物を適当なミル内ですりつぶすことで、水で希釈されて所望の濃度の懸濁液を形成しうる水和剤が生成する。

【 0 1 2 7 】

実施例 F 5 : 乳剤

活性成分		1 0 %		40
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 E O )		3 %		
ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム		3 %		
ヒマシ油ポリエチレングリコールエーテル ( 3 6 モル E O )		4 %		
シクロヘキサノン		3 0 %		
キシレン混合物		5 0 %		

細かく粉碎した活性成分と添加物を混合し、水で希釈した所望の濃度の乳濁液を生成する  
乳化剤をもたらす。

【 0 1 2 8 】

実施例 F 6 : 押出顆粒

活性成分	1 0 %	50
------	-------	----

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 8 7 %  
 活性成分と添加物を一緒に混合し、当該混合物を粉碎し、水で湿らせ、押出し、そして顆粒化し、そして当該顆粒は気流内で乾燥される。

【 0 1 2 9 】

実施例 F 7 : コーティング顆粒

活性成分 3 %  
 ポリエチレングリコール ( MW 2 0 0 ) 3 %  
 カオリン 9 4 % 10  
 ミキサー内での、ポリエチレングリコールで湿らせたカオリンに対する細かく粉碎した活性成分の均一な適用により、無粉塵性のコーティング顆粒が生成する。

【 0 1 3 0 】

実施例 F 8 : 懸濁液

活性成分 4 0 %  
 エチレングリコール 1 0 %  
 ノニルフェノールポリエチレングリコールエーテル ( 1 5 モル E O ) 6 %  
 リグノスルホン酸ナトリウム 1 0 %  
 カルボキシメチルセルロース 1 %  
 ホルムアルデヒド水溶液 ( 3 7 % ) 0 . 2 % 20  
 水性シリコン油乳濁液 ( 7 5 % ) 0 . 8 %  
 水 3 2 %  
 細かく粉碎した活性成分と添加物を混合し、水で希釈して所望の濃度の懸濁液を生成する懸濁液濃縮物をもたらす。

【 0 1 3 1 】

生物学的実施例 :

実施例 B 1 : スポドプテラ・リトラリス (Spodoptera littoralis) に対する作用

若いダイズ植物を、1 2 . 5 p p m の試験化合物を含んで成る水性乳濁液のスプレー混合物で噴霧し、スプレーコーティングが乾燥した後、当該植物は、初期段階にある 1 0 匹の毛虫のスポドプテラ・リトラリス (Spodoptera littoralis) が住まわされ、そしてプラスチック容器内に植えられる。3 日後、個体群の低下率及び食害の低下率 ( % 活性 ) が、処理した植物上での死んだ毛虫の数及び食害と、未処理の植物上のものと比較することによって決定される。 30

【 0 1 3 2 】

表 1 ~ 3 の化合物 P . 1 ~ P . 1 1 は、本試験において良好な活性を示す。特に、化合物 P . 1 及び P . 2 は 8 0 % 以上有効である。

【 0 1 3 3 】

実施例 B 2 : スポドプテラ・リトラリス (Spodoptera littoralis) に対する全身作用

トウモロコシの苗を試験溶液中に据える。6 日後、葉を切り落とし、ペトリ皿中の湿った紙上に据え、そして L 1 期の 1 2 ~ 1 5 匹のスポドプテラ・リトラリス (Spodoptera littoralis) の幼虫を群がらせる。4 日後、個体群の低下率 ( % 活性 ) が、処理した植物上で死んだ毛虫の数と、未処理の植物上でのものとを比較することによって決定される。 40

【 0 1 3 4 】

表 1 ~ 3 の化合物 P . 1 ~ P . 1 1 は、本試験において良好な活性を示す。特に、P . 1 及び P . 2 は 8 0 % 以上有効である。

【 0 1 3 5 】

実施例 B 3 : ヘリオディス・ヴィレセンス (Heliothis virescens) に対する作用

0 ~ 2 4 時齢の、3 0 ~ 3 5 個のヘリオディス・ヴィレセンス (Heliothis virescens) の卵を、人工の栄養層を載せたペトリ皿内のろ紙上に据える。0 . 8 m l の試験溶液を当該ろ紙上にビベッティングする。6 日後に評価を行う。個体群の低下率 ( % 活性 ) が、処 50

理した植物上で死んだ卵及び幼虫の数と、未処理の植物上でのものとを比較することによって決定される。

【0136】

表1～3の化合物P.1～P.11は、本試験において良好な活性を示す。特に、P.1、P.2、P.3及びP.7は80%以上有効である。

【0137】

実施例B4：プルテラ・キシロステラ(Plutella xylostella)の毛虫に対する作用

若いキャベツ植物に、12.5ppmの試験化合物を含んで成る水性乳濁液のスプレー混合物をスプレーする。スプレーコーティングが乾燥した後、キャベツ植物は、初期段階にある10匹の毛虫のプルテラ・キシロステラ(Plutella xylostella)が住まわされ、そしてプラスチック容器内に植えられる。評価は3日後にする。個体群の低下率及び食害の低下率(%活性)が、処理した植物上での死んだ毛虫の数及び食害と、未処理の植物上のものとを比較することによって決定される。

10

【0138】

表1～3の化合物P.1～P.11は、本試験において良好な活性を示す。特に、化合物P.1、P.2、P.3及びP.7は80%以上有効である。

【0139】

実施例B5：ジアブロチカ・バルテアタ(Diabrotica balteata)に対する作用

トウモロコシの苗を、12.5ppmの試験化合物を含んで成る水性乳濁液スプレー混合物でスプレーし、スプレーコーティングが乾燥した後、トウモロコシの苗は、第二段階にある10匹のジアブロチカ・バルテアタ(Diabrotica balteata)が住まわされ、そしてプラスチック容器内に据えられる。6日後、個体群の低下率(%活性)が、処理した植物上で死んだ毛虫の数と、未処理の植物上でのものとを比較することによって決定される。

20

【0140】

表1～3の化合物P.1～P.11は、本試験において良好な活性を示す。特に、P.1、P.2、P.3及びP.7は80%以上有効である。

【0141】

実施例B6：テトラニカス・ウルチカエ(Tetranychus urticae)に対する作用

若いマメ植物に、テトラニカス・ウルチカエ(Tetranychus urticae)の混合した個体群を住まわせ、そして1日後に12.5ppmの試験化合物を含んで成る水性乳濁液スプレー混合物をスプレーする。当該植物を6日間25℃でインキュベートし、そしてその後評価する。個体群の低下率(%活性)が、処理した植物上で死んだ卵、幼虫及び成体の数と、未処理の植物上でのものとを比較することによって決定される。

30

【0142】

表1～3の化合物P.1～P.11は、本試験において良好な活性を示す。特に、P.1、P.2、P.3及びP.7は80%以上有効である。



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internal application No PCT/EP 02/14671
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C07H17/08 A01N43/90		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07H 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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 427 663 A (MROZIK HELMUT H) 24 January 1984 (1984-01-24) the whole document	1,2
A	MROZIK H ET AL: "4-deoxy-4-aminoavermectins with potent broad spectrum antiparasitic activities" BIOORGANIC & MEDICINAL CHEMISTRY LETTERS, OXFORD, GB, vol. 5, no. 20, 19 October 1995 (1995-10-19), pages 2435-2440, XP004135279 ISSN: 0960-894X the whole document	1,2
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
16 June 2003		25/06/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer de Nooy, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat Application No

PCT/EP 02/14671

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4427663	A	24-01-1984	
		AU 556527 B2	06-11-1986
		AU 1239383 A	22-09-1983
		DE 3363686 D1	03-07-1986
		EP 0089202 A1	21-09-1983
		JP 1914207 C	23-03-1995
		JP 6033273 B	02-05-1994
		JP 58167591 A	03-10-1983
		MX 9202896 A1	30-06-1992
		NZ 203492 A	09-05-1986
		ZA 8301784 A	31-10-1984

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ, GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE, ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,M Z,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 カッセイル, ジェローム

スイス国, ツェーハー - 4 0 5 8 パーゼル, シュバルツバルトアレー 2 1 5, 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

Fターム(参考) 4C057 BB03 DD01 KK25

4H011 AB03 AC01 BA01 BA05 BB08 BC07 BC19 DA02 DA13 DA15  
DA16 DH03 DH10

## 【要約の続き】

それらの互変異性体から選択されている殺虫組成物;並びに当該組成物を用いる防除法を記載する。