

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5047588号  
(P5047588)

(45) 発行日 平成24年10月10日(2012.10.10)

(24) 登録日 平成24年7月27日(2012.7.27)

(51) Int.Cl. F I  
**CO7D 405/12 (2006.01)** CO7D 405/12 CSP  
**AO1P 7/04 (2006.01)** AO1P 7/04  
**AO1N 43/42 (2006.01)** AO1N 43/42 IOI

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-296248 (P2006-296248)	(73) 特許権者	000006091
(22) 出願日	平成18年10月31日(2006.10.31)		Meiji Seikaファルマ株式会社
(65) 公開番号	特開2008-110953 (P2008-110953A)		東京都中央区京橋2丁目4番16号
(43) 公開日	平成20年5月15日(2008.5.15)	(73) 特許権者	000004086
審査請求日	平成21年8月14日(2009.8.14)		日本化薬株式会社
			東京都千代田区富士見1丁目11番2号
		(74) 代理人	100075812
			弁理士 吉武 賢次
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100094640
			弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

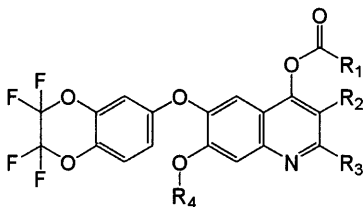
(54) 【発明の名称】 キノリン誘導体およびそれを含んでなる農園芸用殺虫剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式 (I) で表される化合物、またはその農園芸上許容可能な酸付加塩：

【化1】



(I)

(式中、

R<sub>1</sub>は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数3または4の環状アルキル基、炭素数2～4のアルケニル基、または基-O R<sub>5</sub>若しくは基-S R<sub>5</sub>(ここで、R<sub>5</sub>は炭素数1～4のアルキル基を表す。)を表し、

R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基を表す。)

【請求項2】

R<sub>1</sub>が、炭素数1～4のアルキル基、炭素数3または4の環状アルキル基、または基-O R<sub>5</sub>(ここで、R<sub>5</sub>は炭素数1～4のアルキル基を表す。)を表し、

R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>が、それぞれ独立して、メチル基またはエチル基を表す、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

式(I)で表される化合物が、下記化合物またはその農園芸上許容可能な酸付加塩から選択されるものである、請求項1に記載の化合物：

2 - エチル - 7 - メトキシ - 4 - メトキシカルボニルオキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン、

7 - エトキシ - 2 - エチル - 4 - メトキシカルボニルオキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン、

4 - アセチルオキシ - 2 - エチル - 7 - メトキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン、

4 - シクロプロピルカルボニルオキシ - 2 - エチル - 7 - メトキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン、

2 - エチル - 7 - メトキシ - 3 - メチル - 4 - メチルチオカルボニルオキシ - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン、

4 - アリルカルボニルオキシ - 2 - エチル - 7 - メトキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン、

2 - エチル - 4 - イソプロピルオキシカルボニルオキシ - 7 - メトキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン、

4 - アセチルオキシ - 2 , 3 - ジメチル - 7 - メトキシ - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン、  
または

3 - エチル - 7 - メトキシ - 4 - メトキシカルボニルオキシ - 2 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか一項に記載の化合物またはその農園芸上許容可能な酸付加塩を有効成分として含んでなる、農園芸用殺虫剤。

【請求項5】

鱗翅目害虫、半翅目害虫、鞘翅目害虫、ダニ目害虫、膜翅目害虫、直翅目害虫、双翅目害虫、アザミウマ目害虫、または植物寄生性線虫の防除のための、請求項4に記載の農園芸用殺虫剤。

【請求項6】

ミカンキイロアザミウマ (*Frankliniella occidentalis*) の防除のための、請求項4に記載の農園芸用殺虫剤。

【請求項7】

請求項1～3のいずれか一項に記載の化合物またはその農園芸上許容可能な酸付加塩の有効量を、植物または土壌に適用することを含んでなる、農園芸上の害虫の防除方法。

【請求項8】

前記害虫が、鱗翅目、半翅目、鞘翅目、ダニ目、膜翅目、直翅目、双翅目、アザミウマ目、および植物寄生性線虫からなる群から選択されるものである、請求項7に記載の防除方法。

【請求項9】

10

20

30

40

50

前記害虫が、ミカンキイロアザミウマ (*Frankliniella occidentalis*) である、請求項 7 に記載の防除方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、キノリン誘導体およびそれを有効成分として含んでなる農園芸用殺虫剤に関する。

【背景技術】

【0002】

防除作用を有する様々な化合物が従前より開発されてきた。例えば、WO 98 / 055 460 号公報(特許文献 1)には、殺菌活性を有するキノリン誘導体が開示されているが、それら誘導体の殺虫活性については何ら記載されていない。また、特開平 3 - 128355 号公報(特許文献 2)および米国特許第 4168311 号公報(特許文献 3)には、殺虫活性を有するキノリン誘導体が開示されている。しかし、これらの公報に記載の化合物は、後述する式(I)で表されるキノリン誘導体とは、キノリンの 6 位の置換基の構造が異なるものである。

【0003】

本発明者らは、先に、6 位に置換フェノキシ基と、5 位、7 位、または 8 位に置換基とを有する 4-キノリノール誘導体が、優れた殺虫剤活性を有することを見出した(WO 2006 / 013896 号公報(特許文献 4))。

【0004】

しかし、優れた農園芸用殺虫剤、特にアザミウマ目害虫等の低感受性虫種や難防除虫種に対する優れた殺虫活性を有する農園芸用殺虫剤への希求は依然として存在しているといえる。

【特許文献 1】WO 98 / 055 460 号公報

【特許文献 2】特開平 3 - 128355 号公報

【特許文献 3】米国特許第 4168311 号公報

【特許文献 4】WO 2006 / 013896 号公報

【発明の開示】

【0005】

本発明者らは、今般、新規なキノリン誘導体が顕著な殺虫活性、とりわけアザミウマ目害虫等の低感受性虫種や難防除虫種に対して優れた殺虫活性を有することを見出した。本発明は、かかる知見に基づくものである。

【0006】

本発明は、一つの態様によれば優れた殺虫活性を有する新規キノリン誘導体の提供をその目的としている。

【0007】

更に、本発明の別の態様によれば、本発明による新規キノリン誘導体を含んでなる農園芸用殺虫剤の提供をその目的としている。

【0008】

そして、本発明による新規キノリン誘導体は、下記式(I)で表される化合物、およびその農園芸上許容可能な酸付加塩である：

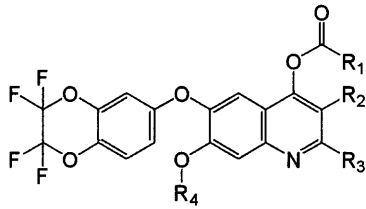
10

20

30

40

## 【化 1】



(I)

(式中、

$R_1$ は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数3または4の環状アルキル基、炭素数2～4のアルケニル基、または基-OR<sub>5</sub>若しくは基-SR<sub>5</sub>(ここで、R<sub>5</sub>は炭素数1～4のアルキル基を表す。)を表し、

$R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基を表す。)

## 【0009】

また、本発明による農園芸用殺虫剤は、前記式(I)で表されるキノリン誘導体またはその農園芸上許容可能な酸付加塩を有効成分として含んでなるものである。

## 【発明の具体的説明】

## 【0010】

式(I)で表される化合物

式(I)において $R_1$ が表す炭素数1～4のアルキル基は、直鎖状、または分岐状のいずれであってもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基が挙げられ、好ましくはメチル基、i-プロピル基である。また、 $R_1$ が表す炭素数3または4の環状アルキル基は、シクロプロピル基またはシクロプロピルメチル基が挙げられ、好ましくは、シクロプロピル基である。

## 【0011】

式(I)において $R_1$ が表す炭素数2～4のアルケニル基は、ビニル基、(1-または2-)プロペニル基、(1-、2-または3-)ブテニル基が挙げられ、好ましくはビニル基である。

## 【0012】

式(I)において、 $R_1$ は基-OR<sub>5</sub>または基-SR<sub>5</sub>を表し、ここでR<sub>5</sub>が表す炭素数1～4のアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基が挙げられ、好ましくはメチル基である。

## 【0013】

式(I)における $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ が表す炭素数1～4のアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基またはt-ブチル基が挙げられ、好ましくはメチル基またはエチル基である。

## 【0014】

本発明の好ましい態様としては、 $R_1$ が、炭素数1～4のアルキル基、炭素数3または4の環状アルキル基、または基-OR<sub>5</sub>(ここで、R<sub>5</sub>は炭素数1～4のアルキル基を表す。)を表し、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ が、それぞれ独立して、メチル基またはエチル基である、式(I)の化合物が挙げられる。

## 【0015】

本発明による式(I)で表される化合物は、農園芸上可能な酸付加塩の形態とされてよく、その例としては塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、または酢酸塩が挙げられる。

## 【0016】

本発明による式(I)で示される化合物の好ましい具体例を挙げれば以下の通りである(

10

20

30

40

50

なお、以下の化合物番号は実施例における化合物番号と一致する)。

2 - エチル - 7 - メトキシ - 4 - メトキシカルボニルオキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン ( 化合物番号 1 )、

7 - エトキシ - 2 - エチル - 4 - メトキシカルボニルオキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン ( 化合物番号 2 )、

4 - アセチルオキシ - 2 - エチル - 7 - メトキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン ( 化合物番号 3 )、

4 - シクロプロピルカルボニルオキシ - 2 - エチル - 7 - メトキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン ( 化合物番号 4 )、

2 - エチル - 7 - メトキシ - 3 - メチル - 4 - メチルチオカルボニルオキシ - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン ( 化合物番号 5 )、

4 - アリルカルボニルオキシ - 2 - エチル - 7 - メトキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン ( 化合物番号 6 )、

2 - エチル - 4 - イソプロピルオキシカルボニルオキシ - 7 - メトキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン ( 化合物番号 7 )、

4 - アセチルオキシ - 2 , 3 - ジメチル - 7 - メトキシ - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン ( 化合物番号 8 )、または

3 - エチル - 7 - メトキシ - 4 - メトキシカルボニルオキシ - 2 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン ( 化合物番号 9 )。

【 0 0 1 7 】

#### 式 ( I ) の化合物の製造

式 ( I ) の化合物は、好ましくは特開平 3 - 1 2 8 3 5 5 記載の方法に準じて、以下のスキーム I の方法により製造することができる。

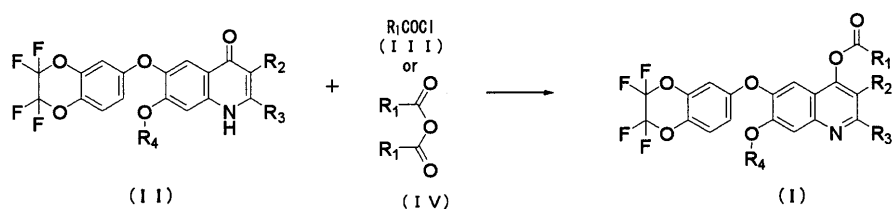
【 0 0 1 8 】

すなわち、下記式 ( I I ) で示される化合物を、式 ( I I I ) または式 ( I V ) で示される試薬と、塩基存在下または塩基非存在下で反応させ、必要に応じて置換基を変換することにより合成することができる。スキーム I 中、 $R_1 \sim R_4$  は、上で定義したものと同一の意味を表す。ここで塩基としては、例えばトリエチルアミン、ピリジン等の有機アミン、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水素化ナトリウム等の無機アルカリが挙げられる。

【 0 0 1 9 】

#### スキーム I

【 化 2 】



上記反応において出発物質である式 ( I I ) の化合物は、公知の方法である J. Am. Chem. Soc. 70, 2402 (1948) または Tetrahedron Lett. 27, 5323 (1986) に準じて、以下のスキーム I I の方法により製造することができる。スキーム I I 中、R は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基

10

20

30

40

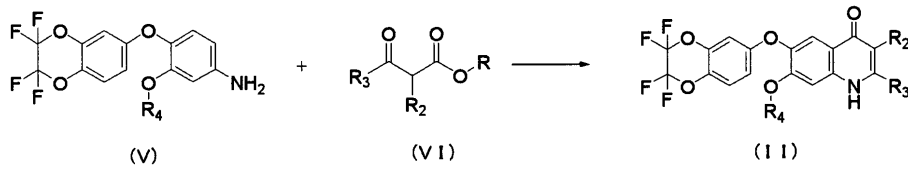
50

を表し、 $R_2 \sim R_4$  は、上で定義したものと同一の意味を表す。

【0020】

スキーム I I

【化3】



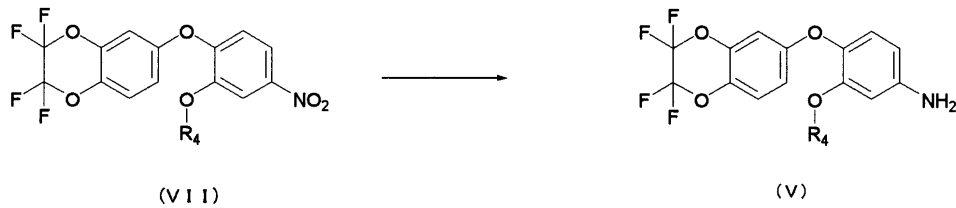
10

さらに式(V)の化合物は、以下のスキーム I I I に沿って式(V I I)の化合物におけるニトロ基を還元することにより製造することが出来る。

【0021】

スキーム I I I

【化4】



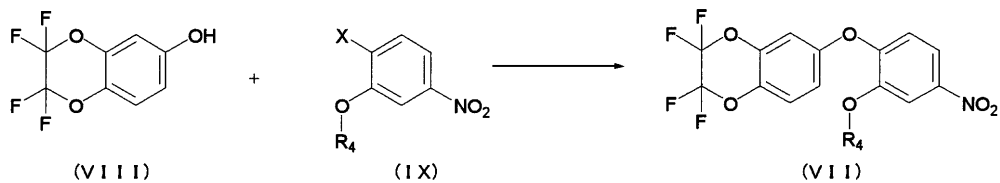
20

式(V I I)の化合物は、式(V I I I)の化合物と式(I X)の化合物とから、以下のスキーム I V の方法により製造することが出来る。すなわち、一般に入手可能な式(V I I I)のフェノール誘導体および式(I X)のニトロ化合物を、塩基存在下または塩基非存在下で反応させ、式(V I I)のジフェニルエーテル誘導体を合成する。ここで、X は塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のようなハロゲン原子を表す。

【0022】

スキーム I V

【化5】



30

【0023】

化合物の用途 / 農園芸用殺虫剤

本発明による式(I)の化合物は、各種害虫に対して優れた防除効果を示すものである。本発明による式(I)で表される化合物群は、1 ppm以下の濃度でミカンキイロアザミウマ (*Frankliniella occidentalis*) に対して死虫率90%以上を示す。式(I)の化合物群がこのような低濃度にもかかわらず90%以上という死虫率を示すことは、WO 2006/013896号公報(特許文献4)の記載からすれば、当業者をして顕著な効果の改善と理解される。

40

【0024】

従って、本発明によれば式(I)の化合物、またはその農園芸上許容可能な酸付加塩を有効成分として含んでなる、農園芸用殺虫剤が提供される。

【0025】

また、本発明の別の態様によれば、前記式(I)で表される化合物またはその農園芸上許容可能な酸付加塩の有効量を、植物または土壤に適用することを含んでなる、農園芸上の害虫の防除方法が提供される。

50

## 【 0 0 2 6 】

また、本発明の別の態様によれば、農園芸用殺虫剤としての、前記式（ I ）で表される化合物またはその農園芸上許容可能な酸付加塩の使用が提供される。

## 【 0 0 2 7 】

式（ I ）で表される化合物が防除効果を示す虫種は、鱗翅目害虫（例えば、ハスモンヨトウ、シロイチモジヨトウ、アワヨトウ、ヨトウガ、タマナヤガ、トリコプルシア属、ヘリオティス属、ヘリコベルバ属等のヤガ類、ニカメイガ、コブノメイガ、ヨーロピアンコーンボラー、ハイマダラノメイガ、シバツトガ、ワタノメイガ、ノシメマダラノメイガ等のメイガ類、モンシロチョウ等のシロチョウ類、アドキソフィエス属、ナシヒメシクイ、コドリング等のハマキガ類、モモシクイガ等のシクイガ類、リオネティア属等のハモグリガ類、リマントリア属、ユープロクティス属等のドクガ類、コナガ等のスガ類、ワタアカミムシ等のキバガ類、アメリカシロヒトリ等のヒトリガ類、イガ、コイガ等のヒロズコガ類等）、半翅目害虫（例えば、モモアカアブラムシ、ワタアブラムシ等のアブラムシ類、ヒメトビウンカ、トビイロウンカ、セジロウンカ等のウンカ類、ツマグロヨコバイ等のヨコバイ類、アカヒゲホソミドリカスミカメ、チャバネアオカメムシ、ミナミアオカメムシ、ホソヘリカメムシ等のカメムシ類、オンシツコナジラミ、シルバーリーフコナジラミ等のコナジラミ類、クワコナカイガラムシ等のカイガラムシ類、グンバウムシ類、キジラミ類等）、鞘翅目害虫（例えば、メイズウィービル、イネミズゾウムシ、アズキゾウムシ等のゾウムシ類、チャイロコメノゴミムシダマシ等のゴミムシダマシ類、ドウガネブイブイ、ヒメコガネ等のコガネムシ類、キスジノミハムシ、ウリハムシ、コロラドポテトハムシ、ウェスタンコーンルートワーム、サザンコーンルートワーム等のハムシ類、イネドロオイムシ、アオバアリガタハネカクシ、シクイムシ類、ニジュウヤホシテントウ等のエピラクナ類、カミキリムシ類等）、ダニ目（例えばナミハダニ、カンザワハダニ、ミカンハダニ、リンゴハダニ、オリゴニカス属等のハダニ類、トマトサビダニ、ミカンサビダニ、チャノサビダニ等のフシダニ類、チャノホコリダニ等のホコリダニ類、コナダニ類等）、膜翅目害虫（例えば、カブラハバチ等のハバチ類等）、直翅目害虫（例えば、バッタ類等）、双翅目害虫（例えばイエバエ類、イエカ類、ハマダラカ類、ユスリカ類、クロバエ類、ニクバエ類、ヒメイエバエ類、ハナバエ類、マメハモグリバエ、トマトハモグリバエ、ナスハモグリバエ等のハモグリバエ類、ミバエ類、ノミバエ類、ショウジョウバエ類、チョウバエ類、ブユ類、アブ類、サシバエ類等）、アザミウマ目害虫（例えば、ミナミキイロアザミウマ、ミカンキイロアザミウマ、ネギアザミウマ、ハナアザミウマ、チャノキイロアザミウマ、ヒラズハナアザミウマ、カキクダアザミウマ等）、植物寄生性線虫（例えば、ネコブセンチュウ類、ネグサレセンチュウ類、シストセンチュウ類、イネシンガレセンチュウ等のアフエレンコイデス類、マツノザイセンチュウ等）であり、とりわけアザミウマ目害虫、好ましくはミカンキイロアザミウマに対して優れた防除効果を示す。

## 【 0 0 2 8 】

式（ I ）の化合物を農園芸用殺虫剤として用いる場合、式（ I ）の化合物をそのまま用いても良いが、式（ I ）で表される化合物は、適当な固体担体、液体担体、ガス状担体等、界面活性剤、分散剤、その他の製剤用補助剤とともに混合して、乳剤、E W 剤、液剤、懸濁剤、水和剤、顆粒水和剤、粉剤、D L 粉剤、粉粒剤、粒剤、錠剤、油剤、エアゾル、フロアブル剤、ドライフロアブル剤、マイクロカプセル剤等の任意の剤型として用いることができる。

## 【 0 0 2 9 】

固体担体としては、例えばタルク、ベンナイト、クレー、カオリン、ケイソウ土、パーミキュライト、ホホワイトカーボン、炭酸カルシウム、酸性白土、珪砂、珪石、ゼオライト、パーライト、アタパルジャイト、軽石、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、尿素等が挙げられる。

## 【 0 0 3 0 】

液体担体としては、例えば、メタノール、エタノール、n - ヘキサノール、エチレング

10

20

30

40

50

リコール、プロピレングリコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、n-ヘキサン、ケロシン、灯油等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル、イソブチロニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の酸アミド類、ダイズ油、綿実油等の植物油類、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。

【0031】

また、ガス状担体としてはLPG、空気、窒素、炭酸ガス、ジメチルエーテル等が挙げられる。

10

【0032】

界面活性剤および分散剤としては、例えば、アルキル硫酸エステル類、アルキル(アリール)スルホン酸塩類、ポリオキシアルキレンアルキル(アリール)エーテル類、多価アルコールエステル類、リグニンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ポリカルボン酸塩、POEポリスチリルフェニルエーテル硫酸塩およびリン酸塩、POE・POPブロックポリマー等が挙げられる。

【0033】

さらに、製剤用補助剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、キサンタンガム、化デンプン、アラビアガム、ポリエチレングリコール、流動パラフィン、ステアリン酸カルシウム、及び消泡剤、防腐剤等が挙げられる。

20

【0034】

前記の担体、界面活性剤、分散剤、および補助剤は、必要に応じて各々単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。

【0035】

製剤中の有効成分の含有量は、特に限定されないが、好ましくは、乳剤で1-75重量%、粉剤では0.3-25重量%、水和剤では1-90重量%、粒剤では0.5-10重量%である。

【0036】

本発明による農園芸用殺虫剤は、他の殺虫剤、殺菌剤、殺ダニ剤、除草剤、植物成長調節剤、肥料等と混合または併用することができる。混合または併用することができる薬剤としては、例えば、ペスティサイド マニュアル(第13版 The British Crop Protection Council 発行)およびシブヤインデックス(SHIBUYA INDEX 第10版、2005年、SHIBUYA INDEX RESEARCH GROUP 発行)に記載のものが挙げられる。

30

【0037】

より具体的には、用いられる殺虫剤としては、アセフェート(acephate)、ジクロルボス(dichlorvos)、EPN、フェニトロチオン(fenitrothion)、フェナミホス(fenamifos)、プロチオホス(prothiofos)、プロフェノホス(profenofos)、ピラクロホス(pyraclufos)、クロルピリホスメチル(chlorpyrifos-methyl)、ダイアジノン(diazinon)のような有機リン酸エステル系化合物、メソミル(methomyl)、チオジカルブ(thiodicarb)、アルジカルブ(aldicarb)、オキサミル(oxamyl)、プロポキスル(propoxur)、カルバリル(carbaryl)、フェノブカルブ(fenobucarb)、エチオフエンカルブ(ethiofencarb)、フェノチオカルブ(fenothiocarb)、ピリミカーブ(pirimicarb)、カルボフラン(carbofuran)、ベンフラカルブ(benfuracarb)のようなカーバメート系化合物、カルタップ(cartap)、チオシクラム(thiocyclam)のようなネライストキシシン誘導体、ジコホル(dicofol)、テトラジホン(tetradifon)のような有機塩素系化合物、ペルメトリン(permethrin)、テフルトリン(tefluthrin)、シベルメトリン(cypermethrin)、デルタメトリン(deltamethrin)、シハロトリン(cyhalothrin)、フェンバレレート(fenvalerate)、フルバリネート(fluralinate)、エトフェンプロックス(ethofenprox)、シラフルオフエン(silaflofen)のようなピレスロイド系化合物、ジフルベンズロン(diflubenzuron)、テフルベンズロン(teflubenzuron)、フルフェノク

40

50



スロン(flufenoxuron)、クロルフルアズロン(chlorfluazuron)、のようなベンゾイルウレア系化合物、メトプレン(methoprene)のような幼若ホルモン様化合物、その他の化合物として、ブプロフェジン(buprofezin)、ヘキシチアゾクス(hexythiazox)、アミトラズ(amitraz)、クロルジメホルム(chlordimeform)、ピリダベン(pyridaben)、フェンピロキシメート(fenpyroximate)、ピリミジフェン(pyrimidifen)、テブフェンピラド(tebufenpyrad)、フルアクリピリム(flucrypyrim)、アセキノシル(acequinocyl)、フィプロニル(fipronyl)、エトキサゾール(ethoxazole)、イミダクロプリド(imidacloprid)、クロチアニジン(chlothianidin)、ピメトロジン(pymetrozine)、ピフェナゼート(bifenazate)、スピロジクロフェン(spirodiclofen)、クロルフェナピル(chlorfenapyr)、ピリプロキシフェン(pyriproxyfene)、インドキサカルブ(indoxacarb)、ピリダリル(pyridalyl)、またはスピノサド(spinosad)、アベルメクチン(ivermectin)、ミルベマイシン(milbemycin)、有機金属系化合物、ジニトロ系化合物、有機硫黄化合物、尿素系化合物、トリアジン系化合物、ヒドラジン系化合物のような化合物であり得る。更に、本発明化合物は、BT剤、昆虫病原ウイルス剤などのような微生物農薬と、混用または併用することもできる。

【0038】

用いられる殺菌剤としては、例えば、アゾキシストルビン(azoxystrobin)、クレソキシムメチル(kresoxym-methyl)、トリフロキシストロビン(trifloxystrobin)などのストロビルリン系化合物、メパニピリム(mepanipyrim)、プリメサニル(pyrimethanil)、シプロジニル(cyprodinil)のようなアニリノピリミジン系化合物、トリアジメホン(triadimefon)、ピテルタノール(bitertanol)、トリフルミゾール(triflumizole)、エタコナゾール(etaconazole)、プロピコナゾール(propiconazole)、ペンコナゾール(penconazole)、フルシラゾール(flusilazole)、ミクロブタニル(myclobutanil)、シプロコナゾール(cyproconazole)、テブコナゾール(tebuconazole)、ヘキサコナゾール(hexaconazole)、プロクロラズ(prochloraz)、シメコナゾール(simeconazole)のようなアゾール系化合物、キノメチオネート(quinomethionate)のようなキノキサリン系化合物、マンネブ(maneb)、ジネブ(zineb)、マンコゼブ(mancozeb)、ポリカーバメート(polycarbamate)、プロピネブ(propineb)のようなジチオカーバメート系化合物、ジエトフェンカルブ(diethofencarb)のようなフェニルカーバメート系化合物、クロロタロニル(chlorothalonil)、キントゼン(quintozene)のような有機塩素系化合物、ベノミル(benomyl)、チオファネートメチル(thiophanate-methyl)、カーベンダジム(carbendazole)のようなベンズイミダゾール系化合物、メタラキシル(metalaxyl)、オキサジキシル(oxadixyl)、オフラセ(ofurace)、ベナラキシル(benalexyl)、フララキシル(furalaxyl)、シプロフラン(cyprofuram)のようなフェニルアミド系化合物、ジクロフルアニド(dichlofluanid)のようなスルフェン酸系化合物、水酸化第二銅(copper hydroxide)、オキシキノリン銅(oxine-copper)のような銅系化合物、ヒドロキシイソキサゾール(hydroxyisoxazole)のようなイソキサゾール系化合物、ホセチルアルミニウム(fosetyl-aluminium)、トルクロホス-メチル(tolclofos-methyl)のような有機リン系化合物、キャプタン(captan)、カプタホル(captafol)、フォルペット(folpet)のようなN-ハロゲンチオアルキル系化合物、プロシミドン(procymidone)、イプロジオン(iprodione)、ビンクロゾリン(vinchlozolin)のようなジカルボキシイミド系化合物、フルトラニル(flutolanil)、メプロニル(mepronil)のようなベンズアニリド系化合物、フェンプロピモルフ(fenpropimorph)、ジメトモルフ(dimethomorph)のようなモルフォリン系化合物、水酸化トリフェニルスズ(fenthin hydroxide)、酢酸トリフェニルスズ(fenthin acetate)のような有機スズ系化合物、フルジオキシニル(fludioxonil)、フェンピクロニル(fenpiclonil)のようなシアノピロール系化合物、その他フサライド(fthalide)、フルアジナム(fluzinam)、シモキサニル(cymoxanil)、トリホリン(triforine)ピリフェノックス(pyrifenoxy)、フェナリモル(fenarimol)、フェンプロピジン(fenpropidin)、ペンシクロン(pencycuron)、シアゾファミド(cyazofamid)、イプロバリカルブ(iprovalicarb)、ベンチアバリカルブイソプロピル(benthiavalicarb-isopropyl)が挙げられる。

【実施例】

【0039】

10

20

30

40

50

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0040】

参考例 1

2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 6 - ( 2 - メトキシ - 4 - ニトロフェノキシ ) - 2, 3 - ジヒドロベンゾ - 1, 4 - ジオキシンの合成

1 - クロロ - 2 - メトキシ - 4 - ニトロベンゼン 0.6 g、N, N - ジメチルアセトアミド 3.2 ml、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 2, 3 - ジヒドロベンゾ - 1, 4 - ジオキシ - 6 - オール 0.72 g および炭酸カリウム 0.34 g を 130 ~ 140 で 17 時間加熱攪拌した。反応液を酢酸エチルと水の混合物中へ注ぎ、酢酸エチルにて抽出した。酢酸エチル層を食塩水で洗浄の後、減圧下で濃縮して標題化合物 1.2 g を得た。

10

【0041】

参考例 2

3 - メトキシ - 4 - ( 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 2, 3 - ジヒドロベンゾ - 1, 4 - ジオキシ - 6 - イルオキシ ) フェニルアミンの合成

鉄粉 1.28 g、エタノール 4.5 ml、蒸留水 1.8 ml および 35% 塩酸 0.0096 ml を還流するまで加熱した。続いてエタノール 1.4 ml に溶解した 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 6 - ( 2 - メトキシ - 4 - ニトロフェノキシ ) - 2, 3 - ジヒドロベンゾ - 1, 4 - ジオキシ ( 参考例 1 ) 1.2 g を滴下し、2.5 時間加熱還流した。室温まで冷却の後、重曹水を加え濾過した。濾液を減圧下で濃縮し、酢酸エチルと食塩水を加え分液した。酢酸エチル層を食塩水で洗浄の後、減圧下で濃縮して 1.1 g の標題化合物が得られた。

20

【0042】

参考例 3

6 - ( 2 - エトキシ - 4 - ニトロフェノキシ ) - 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 2, 3 - ジヒドロベンゾ - 1, 4 - ジオキシンの合成

1 - クロロ - 2 - エトキシ - 4 - ニトロベンゼン 0.58 g、N, N - ジメチルアセトアミド 3 ml、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 2, 3 - ジヒドロベンゾ - 1, 4 - ジオキシ - 6 - オール 0.65 g および炭酸カリウム 0.3 g を 130 ~ 140 で 14.5 時間加熱攪拌した。冷却後反応液を酢酸エチルと水の混合物中へ注ぎ、酢酸エチルにて抽出した。酢酸エチル層を食塩水で洗浄の後、減圧下で濃縮して 1.12 g の標題化合物を得た。

30

【0043】

参考例 4

3 - エトキシ - 4 - ( 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 2, 3 - ジヒドロ - ベンゾ - 1, 4 - ジオキシ - 6 - イルオキシ ) フェニルアミンの合成

鉄粉 1.15 g、エタノール 4 ml、蒸留水 1.6 ml および 35% 塩酸 0.009 ml を還流するまで加熱した。続いてエタノール 1.2 ml に溶解した 6 - ( 2 - エトキシ - 4 - ニトロフェノキシ ) - 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 2, 3 - ジヒドロベンゾ - 1, 4 - ジオキシ ( 参考例 3 ) 1.12 g を滴下し、2 時間加熱還流した。室温まで冷却の後、重曹水を加え濾過した。濾液を減圧下で濃縮し、酢酸エチルと食塩水を加え分液した。酢酸エチル層を食塩水で洗浄の後、減圧下で濃縮して 1.03 g の標題化合物が得られた。

40

【0044】

合成例 1

2 - エチル - 7 - メトキシ - 4 - メトキシカルボニルオキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 2, 3 - ジヒドロベンゾ - 1, 4 - ジオキシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン ( 化合物 1 ) の合成

キシレン 30 ml 中の 3 - メトキシ - 4 - ( 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 2, 3 - ジヒドロ - ベンゾ - 1, 4 - ジオキシ - 6 - イルオキシ ) フェニルアミン ( 参考例 2 )

50

1.04 g、2 - メチル - 3 - オキソペンタン酸メチル 1.09 g および p - トルエンスルホン酸 0.57 g を 14 時間加熱還流脱水した。冷却の後酢酸エチルで抽出の後、酢酸エチル層を減圧下で濃縮し析出した結晶を濾取し 1.19 g の 2 - エチル - 4 - ヒドロキシ - 7 - メトキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリンを得た。つぎに得られた 1.19 g の結晶にジメチルアセトアミド 12 ml を加え、0 にて 60 % の水素化ナトリウム 0.24 g とクロロギ酸メチル 0.51 g を加えた。室温にて 1 時間攪拌の後、反応液を水と酢酸エチルの混合物中に注ぎ、酢酸エチルを用いて抽出した。酢酸エチル層を食塩水で洗浄の後、減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (富士シリシア化学製 BW300、溶媒 n - ヘキサン / 酢酸エチル) により精製し、標題化合物 0.67 g を得た。

10

【 0 0 4 5 】

合成例 2

7 - エトキシ - 2 - エチル - 4 - メトキシカルボニルオキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン ( 化合物 2 ) の合成

キシレン 30 ml 中の 3 - エトキシ - 4 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロ - ベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) フェニルアミン ( 参考例 4 ) 1.05 g、2 - メチル - 3 - オキソペンタン酸メチル 1.0 g および p - トルエンスルホン酸 0.56 g を 8 時間加熱還流脱水した。冷却の後析出した結晶を濾取し n - ヘキサンおよび重曹水で洗浄し 1.3 g の 7 - エトキシ - 2 - エチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリンを得た。つぎに得られた 1.3 g の結晶にジメチルアセトアミド 12 ml を加え、0 にて 60 % の水素化ナトリウム 0.25 g とクロロギ酸メチル 0.54 g を加えた。室温にて 1.5 時間攪拌の後、反応液を重曹水と酢酸エチルの混合物中に注ぎ、酢酸エチルを用いて抽出した。酢酸エチル層を食塩水で洗浄の後、減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (富士シリシア化学製 BW300、溶媒 n - ヘキサン / 酢酸エチル) により精製し、標題化合物 0.73 g を得た。

20

【 0 0 4 6 】

合成例 3

4 - アセチルオキシ - 2 - エチル - 7 - メトキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン ( 化合物 3 ) の合成

合成例 1 で合成した 2 - エチル - 4 - ヒドロキシ - 7 - メトキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン 100 mg を N , N - ジメチルホルムアミド 1 ml に溶解し、氷冷下 60 % 水素化ナトリウム 11 mg を加えて、1 時間攪拌した。これにアセチルクロリド 20 μ l を加えて 1 時間攪拌し、さらに室温で 3 時間攪拌した。氷水に反応液を注ぎ、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を食塩水で洗浄の後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー ( M e g a B o n d E l u t S I ( V a r i a n ) 10 ml、溶媒 : n - ヘキサン / 酢酸エチル) により精製し、標題化合物 51 mg を得た。

30

40

【 0 0 4 7 】

合成例 4

4 - シクロプロピルカルボニルオキシ - 2 - エチル - 7 - メトキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン ( 化合物 4 ) の合成

合成例 1 で合成した 2 - エチル - 4 - ヒドロキシ - 7 - メトキシ - 3 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン 100 mg を N , N - ジメチルホルムアミド 1 ml に溶解し、氷冷

50

下60%水素化ナトリウム11mgを加えて、1時間攪拌した。これにシクロプロパンカルボニルクロリド28μlを加えて1時間攪拌し、さらに室温で3時間攪拌した。氷水に反応液を注ぎ、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を食塩水で洗浄の後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(Mega Bond Elut SI (Varian) 10mL、溶媒:n-ヘキサン/酢酸エチル)により精製し、標題化合物20mgを得た。

【0048】

合成例5

2-エチル-7-メトキシ-3-メチル-4-メチルチオカルボニルオキシ-6-(2,2,3,3-テトラフルオロ-2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-ジオキシン-6-イルオキシ)-キノリン(化合物5)の合成

合成例1で合成した2-エチル-4-ヒドロキシ-7-メトキシ-3-メチル-6-(2,2,3,3-テトラフルオロ-2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-ジオキシン-6-イルオキシ)-キノリン100mgをN,N-ジメチルホルムアミド1mlに溶解し、氷冷下60%水素化ナトリウム11mgを加えて、1時間攪拌した。これにメチルクロロチオホルメート30μlを加えて1時間攪拌し、さらに室温で3時間攪拌した。氷水に反応液を注ぎ、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を食塩水で洗浄の後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(Mega Bond Elut SI (Varian) 10mL、溶媒:n-ヘキサン/酢酸エチル)により精製し、標題化合物30.5mgを得た。

【0049】

合成例6

4-アリルカルボニルオキシ-2-エチル-7-メトキシ-3-メチル-6-(2,2,3,3-テトラフルオロ-2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-ジオキシン-6-イルオキシ)-キノリン(化合物6)の合成

合成例1で合成した2-エチル-4-ヒドロキシ-7-メトキシ-3-メチル-6-(2,2,3,3-テトラフルオロ-2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-ジオキシン-6-イルオキシ)-キノリン100mgをN,N-ジメチルホルムアミド1mlに溶解し、氷冷下60%水素化ナトリウム11mgを加えて、1時間攪拌した。これにアリルカルボニルクロリド30μlを加えて1時間攪拌し、さらに室温で3時間攪拌した。氷水に反応液を注ぎ、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を食塩水で洗浄の後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(Mega Bond Elut SI (Varian) 10mL、溶媒:n-ヘキサン/酢酸エチル)により精製し、標題化合物59.7mgを得た。

【0050】

合成例7

2-エチル-4-イソプロピルオキシカルボニルオキシ-7-メトキシ-3-メチル-6-(2,2,3,3-テトラフルオロ-2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-ジオキシン-6-イルオキシ)-キノリン(化合物7)の合成

合成例1で合成した2-エチル-4-ヒドロキシ-7-メトキシ-3-メチル-6-(2,2,3,3-テトラフルオロ-2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-ジオキシン-6-イルオキシ)-キノリン100mgをN,N-ジメチルホルムアミド1mlに溶解し、氷冷下60%水素化ナトリウム11mgを加えて、1時間攪拌した。これにイソプロピルクロロフォルメートの1.0Mトルエン溶液300μlを加えて1時間攪拌し、さらに室温で3時間攪拌した。氷水に反応液を注ぎ、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を食塩水で洗浄の後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(Mega Bond Elut SI (Varian) 10mL、溶媒:n-ヘキサン/酢酸エチル)により精製し、標題化合物80mgを得た。

【0051】

合成例8

10

20

30

40

50

4 - アセチルオキシ - 2 , 3 - ジメチル - 7 - メトキシ - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン ( 化合物 8 ) の合成

キシレン 33 ml 中の 3 - メトキシ - 4 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) フェニルアミン ( 参考例 2 ) 1 . 1 g、2 - メチルアセト酢酸エチル 1 . 02 g および p - トルエンスルホン酸 0 . 61 g を 7 時間加熱還流脱水した。冷却し減圧下濃縮した後、n - ヘキサンを加え、析出した結晶を濾取し 1 . 36 g の 2 , 3 - ジメチル - 4 - ヒドロキシ - 7 - メトキシ - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリンを得た。つぎに得られた 1 . 36 g の結晶に無水酢酸 30 ml を加え、130 ~ 135 にて 3 時間加熱した後、1 時間加熱還流した。この反応液を減圧濃縮した後、酢酸エチルを加え、食塩水にて洗浄した。その後、溶媒を減圧化にて濃縮し、得られた組成物をシリカゲルクロマトグラフィー ( 富士シリシア化学製 BW 300、溶媒 : n - ヘキサン / 酢酸エチル ) により精製し、標題化合物 0 . 31 g を得た。

10

【 0052 】

合成例 9

3 - エチル - 7 - メトキシ - 4 - メトキシカルボニルオキシ - 2 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリン ( 化合物 9 ) の合成

キシレン 33 ml 中の 3 - メトキシ - 4 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) フェニルアミン ( 参考例 2 ) 1 . 1 g、2 - エチル - 3 - オキソブタン酸エチル 1 . 0 g および p - トルエンスルホン酸 0 . 61 g を 7 時間加熱還流脱水した。冷却し減圧下濃縮した後、n - ヘキサンを加え、析出した結晶を濾取し 1 . 17 g の 3 - エチル - 4 - ヒドロキシ - 7 - メトキシ - 2 - メチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 , 3 - ジヒドロベンゾ - 1 , 4 - ジオキシシ - 6 - イルオキシ ) - キノリンを得た。つぎに得られた 1 . 17 g の結晶にジメチルホルムアミド 40 ml を加え、0 にて 55 % の水素化ナトリウム 0 . 24 g とクロロギ酸メチル 0 . 51 g を加えた。室温にて 2 時間攪拌の後、反応液を食塩水と酢酸エチルの混合物中に注ぎ、酢酸エチルを用いて抽出した。酢酸エチル層を食塩水で洗浄の後、減圧濃縮した。得られた組成物をシリカゲルクロマトグラフィー ( 富士シリシア化学製 BW 300、溶媒 n - ヘキサン / 酢酸エチル ) により精製し、標題化合物 0 . 61 g を得た。

20

【 0053 】

上で合成した本発明による化合物の構造および <sup>1</sup>H - NMR データは、表 1 および表 2 に示される通りであった。

30

【 0054 】

【表 1】

化合物番号	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
1	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
2	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
4	c-Pr	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
5	SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
6	CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
7	O(i-Pr)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
9	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

10

20

【 0 0 5 5 】

【表 2】

化合物番号	NMRスペクトルデータ	測定溶媒	融点 (°C)
1	7.52 (1H, s), 7.31 (1H, s), 7.08 (1H, d, J=8.7), 6.80-6.73 (2H, m), 3.95 (3H, s), 3.93 (3H, s), 3.01 (2H, q, J=7.7), 2.31 (3H, s), 1.38 (3H, t, J=7.7)	CDC13	156~158
2	7.49 (1H, s), 7.35 (1H, s), 7.08 (1H, d, J=9.0), 6.80-6.73 (2H, m), 4.16 (2H, q, J=7.0), 3.94 (3H, s), 3.01 (2H, q, J=7.6), 2.31 (3H, s), 1.37 (3H, t, J=7.0), 1.33 (3H, t, J=7.6)	CDC13	156~157
3	7.51 (1H, s), 7.23 (1H, s), 7.08 (1H, d, J=9.0), 6.77-6.71 (2H, m), 3.93 (3H, s), 3.01 (2H, q, J=7.5), 2.41 (3H, s), 2.25 (3H, s), 1.38 (3H, t, J=7.5)	CDC13	131~132
4	7.53 (1H, s), 7.17 (1H, s), 7.10 (1H, d, J=8.8), 6.81-6.77 (2H, m), 3.95 (3H, s), 3.00 (2H, q, J=7.6), 2.25 (3H, s), 1.93 (1H, m), 1.36 (3H, t, J=7.6), 1.17 (2H, m), 1.07 (2H, m)	CDC13	104~105
5	7.51 (1H, s), 7.27 (1H, s), 7.08 (1H, d, J=7.0), 6.80-6.74 (2H, m), 3.95 (3H, s), 3.00 (2H, q, J=7.6), 2.43 (3H, s), 2.30 (3H, s), 1.37 (3H, t, J=7.6)	CDC13	111~111.5
6	7.54 (1H, s), 7.19 (1H, s), 7.06 (1H, d, J=7.8), 6.76-6.67 (3H, m), 6.40 (1H, dd, J=12.2, 10.4), 6.11 (1H, d, J=10.4), 3.94 (3H, s), 3.02 (2H, q, J=7.6), 2.25 (3H, s), 1.38 (3H, t, J=7.6)	CDC13	119~119.5
7	7.51 (1H, s), 7.27 (1H, s), 7.08 (1H, d, J=8.0), 6.82-6.76 (2H, m), 4.95 (1H, m), 3.95 (3H, s), 3.00 (2H, q, J=7.5), 2.30 (3H, s), 1.37 (3H, t, J=7.5), 1.33 (6H, d, J=6.3)	CDC13	121.5~122.5
8	7.49 (1H, s), 7.32 (1H, s), 7.08 (1H, d, J=9.0), 6.78-6.71 (2H, m), 3.93 (3H, s), 2.70 (3H, s), 2.41 (3H, s), 2.23 (3H, s)	CDC13+ d6-DMSO	141~142
9	7.49 (1H, s), 7.26 (1H, s), 7.09 (1H, d, J=8.9), 6.81-6.75 (2H, m), 3.94 (3H, s), 3.91 (3H, s), 2.75 (3H, s), 2.74 (2H, q, J=7.6), 1.20 (3H, t, J=7.6)	CDC13	98~99

10

20

30

## 【0056】

## 製剤例 1〔水和剤〕

化合物 1	30 重量%
クレー	30 重量%
ケイソウ土	35 重量%
リゲニンスルホン酸カルシウム	4 重量%
ラウリル硫酸ナトリウム	1 重量%

前記成分を均一に混合し、粉碎して水和剤を得た。

## 【0057】

## 製剤例 2〔粉剤〕

化合物 1	2 重量%
-------	-------

40

50

クレー	60重量%
タルク	37重量%
ステアリン酸カルシウム	1重量%

前記成分を均一に混合して粉剤を得た。

【0058】

製剤例3〔乳剤〕

化合物1	20重量%
N,N-ジメチルホルムアミド	20重量%
ソルベツソ150(エクソンモービル有限会社)	50重量%
ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル	10重量%

前記成分を均一に混合し、溶解して乳剤を得た。

【0059】

製剤例4〔粒剤〕

化合物3	5重量%
ベントナイト	40重量%
タルク	10重量%
クレー	43重量%

リグニンスルホン酸カルシウム

2重量%

前記成分を均一に粉碎・混合し、水を加えてよく練合した後、造粒乾燥して粒剤を得た。

。

【0060】

製剤例5〔フロアブル剤〕

化合物3	25重量%
POEポリスチリルフェニルエーテル硫酸塩	5重量%
プロピレングリコール	6重量%
ベントナイト	1重量%
キサントガム1%水溶液	3重量%
PRONAL EX-300(東邦化学工業株式会社)	0.05重量%
ADDAC 827(ケイ・アイ化成株式会社)	0.02重量%
水	59.93重量%

【0061】

キサントガム1%水溶液および適当量の水を除いた前記処方 of 全量を予備混合した後、湿式粉碎機にて粉碎した。その後、得られた粉碎物にキサントガム1%水溶液および残りの水を加え、100重量%のフロアブル剤を得た。

【0062】

試験例1:コナガ(*Plutella xylostella*)防除試験

プラスチックカップに入れた直径5.0cmのキャベツリーフディスクに、50%アセトン水(Tween20 0.05%加用)にて所定濃度に希釈した供試化合物をスプレーガンにて散布し、風乾した。カップ内に5頭のコナガ2令幼虫を放虫し、蓋をして25℃の定温室にて飼育した。処理3日後に幼虫の生死を観察し死虫率を算出した。その結果、表2の化合物は5ppm以下の濃度にて死虫率90%以上を示した。

【0063】

試験例2:シルバーリーフコナジラミ(*Bemisia tabaci* Genn.)防除試験

キュウリ葉を直径6.0cmに切り、水で湿らせた脱脂綿に置いた。これに薬剤の希釈液2mLを散布塔を用いて散布した。風乾後、プラスチックカップに入れ、シルバーリーフコナジラミ雌成虫を20頭放虫し、逆さまにして25℃の恒温室内に静置した。処理してから5日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。その結果、表2の化合物は100ppm以下の濃度にて死虫率90%以上を示した。

【0064】

試験例3:ミナミキイロアザミウマ(*Thrips palmi* KARNY)防除試験

10

20

30

40

50



キュウリ葉を2.5 c m角に切り、水で湿らせた脱脂綿に置いた。これに薬剤の希釈液2m Lを散布塔を用いて散布した。風乾後、プラスチックカップに入れ、ミナミキイロアザミウマ1齢幼虫を10頭放虫し、25 の恒温室内に静置した。処理してから2日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。その結果、表2の化合物は20 p p m以下の濃度にて死虫率90 %以上を示した。

【0065】

試験例4：ミカンキイロアザミウマ (Frankliniella occidentalis) 防除試験

インゲン葉を直径2.8 c mに切り、プラスチックシャーレ上の水で湿らせた脱脂綿に置いた。これに薬剤の希釈液0.5mLをスプレーガンにて散布した。風乾後、ミカンキイロアザミウマ1齢幼虫を10頭放虫し、逆さまにして25 の恒温室内に静置した。処理してから3

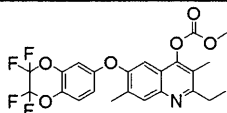
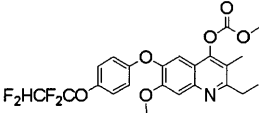
10

【0066】

比較例

WO2006/013896公報に開示の類似の化合物について試験例4に記した試験を行ったところ、以下の表3に示されるような結果であった。

【表3】

WO2006/013896 公報中の化合物番号	構造式	ミカンキイロアザミウマ 90%致死濃度 (p p m)
648		3
497		10

20

30

## フロントページの続き

- (74)代理人 100111730  
弁理士 伊藤 武泰
- (72)発明者 山本 一美  
神奈川県横浜市港北区師岡町760番地 明治製菓株式会社内
- (72)発明者 堀越 亮  
神奈川県横浜市港北区師岡町760番地 明治製菓株式会社内
- (72)発明者 野村 昌弘  
神奈川県横浜市港北区師岡町760番地 明治製菓株式会社内
- (72)発明者 尾山 和彦  
神奈川県横浜市港北区師岡町760番地 明治製菓株式会社内
- (72)発明者 島野 静雄  
埼玉県上尾市上町2-11-23
- (72)発明者 三宅 孝明  
茨城県神栖市土合本町3-9809-157
- (72)発明者 大熊 暁美  
茨城県神栖市砂山6 日本化薬株式会社アグロ研究所内
- (72)発明者 堀田 博樹  
埼玉県さいたま市中央区上落合2-6-3-201

審査官 熊谷 祥平

(56)参考文献 国際公開第2006/013896(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 405/12

A01N 43/42

A01P 7/04

C A p l u s ( S T N )

R E G I S T R Y ( S T N )