

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-35439

(P2004-35439A)

(43) 公開日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int. Cl.⁷

C07D 213/82

A01N 43/40

F 1

C07D 213/82

A01N 43/40 101D

テーマコード (参考)

4C055

4H011

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2002-193142 (P2002-193142)

(22) 出願日 平成14年7月2日 (2002.7.2)

(71) 出願人 303020956

三共アグロ株式会社

東京都文京区本郷4-23-14

(74) 代理人 100081400

弁理士 大野 彰夫

(72) 発明者 三尾 茂

滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会社内

(72) 発明者 今井 秩明

滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会社内

(72) 発明者 末本 一美

滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会社内

最終頁に続く

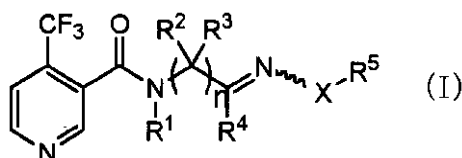
(54) 【発明の名称】 ニコチンアミド誘導体

(57) 【要約】

【課題】 種々の有害昆虫に対し、優れた殺虫活性を示す化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I)

【化1】



(I)

[式中、R¹ は、水素原子などを表し、R²、R³ は、それぞれ独立して水素原子などを表し、R⁴ は、水素原子又はメチル基などを表し、R⁵ は、水素原子、メチル基、エチル基、又はフェニル基などを表し、n は、1 などであり、X は、酸素原子などを表す。] で表されるニコチンアミド誘導体、又はその塩。

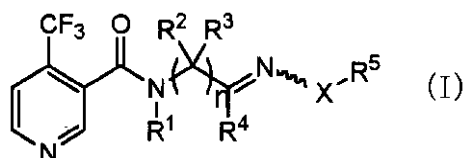
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I)

【化 1】



(I)

[式中、 R^1 は、水素原子、又は $C_1 - C_6$ アルキル基を表し、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して水素原子、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル基、又はフェニル基（当該フェニル基は、ハロゲン原子、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、シアノ基、ハロアルキル基、及びニトロ基からなる群から選ばれる 1 乃至 5 個の置換基により置換されてよい。）を表し、 R^4 は、水素原子、 $C_1 - C_6$ アルキル基、アミノ基、又はフェニル基（当該フェニル基は、ハロゲン原子、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、シアノ基、及びハロアルキル基からなる群から選ばれる置換基により置換されてよい。）を表し、 R^5 は、水素原子、 $C_1 - C_6$ アルキル基（当該アルキル基は、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、 $C_1 - C_6$ アルキルチオ基、フェニル基《当該フェニル基は、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、及びハロアルキル基からなる群から選ばれる置換基により置換されてよい。》、シアノ基、 $C_2 - C_8$ アルコキシカルボニル基、及びカルバモイル基からなる群から選ばれる置換基により置換されてよい。）、 $C_2 - C_8$ アルコキシカルボニル基、 $C_2 - C_8$ アルキルカルボニル基、 $C_4 - C_7$ シクロアルキルカルボニル基、 $C_7 - C_{12}$ フェニルカルボニル基（当該フェニルカルボニル基は、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、及びハロアルキル基からなる群から選ばれる置換基により置換されてよい。）、 $C_2 - C_6$ アルケニル基、 $C_2 - C_6$ アルキニル基、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル基、又はフェニル基（当該フェニル基は、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、及びハロアルキル基からなる群から選ばれる置換基により置換されてよい。）を表し、 n は、1 乃至 4 の整数であり、 X は、 NH 又は O を表す。] で表されるニコチンアミド誘導体、又はその塩。

10

20

30

【請求項 2】

R^1 が、水素原子、又は $C_1 - C_2$ アルキル基である、請求項 1 に記載のニコチンアミド誘導体、又はその塩。

【請求項 3】

R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、 $C_1 - C_2$ アルキル基、又はフェニル基（当該フェニル基は、ハロゲン原子、 $C_1 - C_2$ アルキル基、 $C_1 - C_2$ アルコキシ基、 $C_1 - C_2$ ハロアルキル基、シアノ基及びニトロ基からなる群から選ばれる 1 乃至 3 個の置換基により置換されてもよい。）である、請求項 1 又は 2 に記載のニコチンアミド誘導体、又はその塩。

40

【請求項 4】

R^4 が、水素原子、 $C_1 - C_2$ アルキル基、又はフェニル基である、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のニコチンアミド誘導体、又はその塩。

【請求項 5】

R^5 が、水素原子、 $C_1 - C_4$ アルキル基（当該アルキル基は、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル基、 $C_1 - C_4$ アルコキシ基、 $C_1 - C_4$ アルキルチオ基、フェニル基及びシアノ基からなる群から選ばれる置換基により置換されてよい。）、又はフェニル基である、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のニコチンアミド誘導体、又はその塩。

【請求項 6】

X が、酸素原子である、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のニコチンアミド誘導体、

50

又はその塩。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載のニコチンアミド誘導体、又はその塩を有効成分として含有する農薬組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ニコチンアミド誘導体及びその塩、及び当該ニコチンアミド誘導体を有効成分として含有する農薬組成物に関する。

【0002】

10

【従来の技術】

従来、ニコチンアミド誘導体に関し、アミド部分の置換基として、イミノ基の窒素原子に酸素或いは窒素原子が直接結合したイミノ基を持つアルキル基によって置換されたニコチンアミド化合物は全く知られていない。

【0003】

近年、市販殺虫剤の中には、残留、蓄積、環境汚染等の問題から使用が制限されるものがある。また、同じ殺虫剤を長期間使用することにより、抵抗性害虫の発生が問題となってきた。そのため、市販殺虫剤とは作用が異なると考えられる、新規な分子構造を有する殺虫剤の開発が望まれている。

【0004】

20

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のような技術的背景の下になされたものであり、殺虫活性を示す新規な化合物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ニコチンアミド誘導体について鋭意研究を重ねた結果、イミノ基の窒素原子に酸素或いは窒素原子が直接結合したイミノ基を持つアルキル基によって置換されたニコチンアミド誘導体に、種々の有害昆虫に対し、極めて優れた殺虫活性を有することを見出し、本発明を完成した。

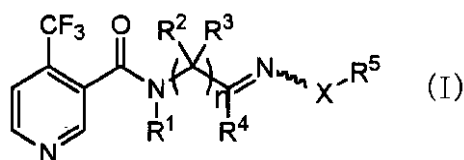
【0006】

30

即ち、本発明は、下記一般式 (I)

【0007】

【化 2】



[式中、 R^1 は、水素原子、又は $C_1 - C_6$ アルキル基を表し、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して水素原子、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル基、又はフェニル基（当該フェニル基は、ハロゲン原子、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、シアノ基、及びハロアルキル基からなる群から選ばれる 1 乃至 5 個の置換基により置換されてよい。）を表し、 R^4 は、水素原子、 $C_1 - C_6$ アルキル基、アミノ基、又はフェニル基（当該フェニル基は、ハロゲン原子、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、シアノ基、及びハロアルキル基からなる群から選ばれる置換基により置換されてよい。）を表し、 R^5 は、水素原子、 $C_1 - C_6$ アルキル基（当該アルキル基は、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、 $C_1 - C_6$ アルキルチオ基、フェニル基《当該フェニル基は、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、及びハロアルキル基からなる群から選ばれる置換基により置換されてよい。》

40

50

、シアノ基、 $C_2 - C_8$ アルコシカルボニル基、及びカルバモイル基からなる群から選ばれる置換基により置換されてよい。)、 $C_2 - C_8$ アルコシカルボニル基、 $C_2 - C_8$ アルキルカルボニル基、 $C_4 - C_7$ シクロアルキルカルボニル基、 $C_7 - C_{12}$ フェニルカルボニル基(当該フェニルカルボニル基は、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコシ基、ハロゲン原子、シアノ基、及びハロアルキル基からなる群から選ばれる置換基により置換されてよい。)、 $C_2 - C_6$ アルケニル基、 $C_2 - C_6$ アルキニル基、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル基、又はフェニル基(当該フェニル基は、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコシ基、ハロゲン原子、シアノ基、及びハロアルキル基からなる群から選ばれる置換基により置換されてよい。)を表し、 n は、1乃至4の整数であり、 X は、 NH 又は O を表す。]で表されるニコチンアミド誘導体、又はその塩である。

10

【0008】

また、本発明は、上記のニコチンアミド誘導体、又はその塩を有効成分として含有する農薬組成物である。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】

本発明において、「ハロゲン原子」とは、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、好適には、フッ素原子、塩素原子である。

【0011】

本発明において、「 $C_1 - C_6$ アルキル基」とは、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、2-メチルブチル、1-メチルペンチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、ヘキシル、1-メチルペンチル、3,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、1,1-ジメチルブチルのような、炭素数が1乃至6個である直鎖又は分岐鎖アルキル基であり、好適には炭素数が1乃至4個である直鎖又は分岐鎖アルキル基($C_1 - C_4$ アルキル基)であり、より好適には、炭素数が1乃至3個である直鎖又は分岐鎖アルキル基($C_1 - C_3$ アルキル基)であり、更により好適には、炭素数が1又は2個であるアルキル基($C_1 - C_2$ アルキル基)であり、特に好適にはメチル基である。

20

【0012】

本発明において、「 $C_1 - C_6$ アルコシ基」とは、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、ペントキシ、2-メチルブトキシ、ネオペントキシ、ヘキシルオキシ、1-メチルペントキシ、3,3-ジメチルブトキシ、1,1-ジメチルブトキシ、2-エチルブトキシのような炭素数1乃至6個の直鎖又は分岐鎖アルコシ基であり、好適には、炭素数1乃至4個の直鎖若しくは分岐鎖アルコシ基($C_1 - C_4$ アルコシ基)であり、より好適には、炭素数1又は2個のアルコシ基($C_1 - C_2$ アルコシ基)である。

30

【0013】

本発明において、「 $C_1 - C_6$ ハロアルキル基」とは、例えば、モノフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチル、ジフルオロクロロメチル、2,2,2-トリフルオロエチル、1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロイソプロピル基のような、同一又は異なった前記「ハロゲン原子」が置換した前記「 $C_1 - C_6$ アルキル基」であり、好適には、同一又は異なった前記「ハロゲン原子」が置換した前記「 $C_1 - C_2$ アルキル基」であり、より好適には、トリフルオロメチル基である。

40

【0014】

本発明において、「 $C_2 - C_6$ アルケニル基」とは、例えば、ビニル、2-クロロビニル、2-プロペニル、2-クロロ-2-プロペニル、3-クロロ-2-プロペニル、3,3-ジクロロ-2-プロペニル、1-メチル-2-プロペニル、2-メチル-2-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-メチル-2-ブテニル、1-メチル-2-ブテニ

50

ル、3-ブテニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、1-ヘキセニル、5-ヘキセニルのような、炭素数が2乃至6個である直鎖又は分枝鎖アルケニル基であり、好適には、炭素数が3又は4個である直鎖又は分枝鎖アルケニル基(C₃-C₄アルケニル基)であり、より好適には、2-プロベニル基である。

【0015】

本発明において、「C₂-C₆アルキニル基」とは、例えば、エチニル、2-プロピニル、1-メチルプロピル、2-ブチニル、2-ペンチニル、2-ヘキシニル、5-ヘキシニルのような、炭素数が2乃至6個の直鎖又は分岐鎖アルキニル基であり、好適には、炭素数が3又は4個の直鎖又は分岐鎖アルキニル基(C₃-C₄アルキニル基)であり、より好適には、2-プロピニル基である。

10

【0016】

本発明において、「C₃-C₆シクロアルキル基」とは、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルのような炭素数が3乃至6個の環状アルキル基であり、好適には、炭素数が3乃至5個の環状アルキル基であり、より好適にはシクロプロピル基である。

【0017】

本発明において、「C₁-C₆アルキルチオ基」とは、例えば、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、sec-ブチルチオ、tert-ブチルチオ、ペンチルチオ、2-メチルブチルチオ、1-ペンチルチオ、ネオペンチルチオ、ヘキシルチオ、3,3-ジメチルブチルチオ、2,2-ジメチルブチルチオのような、炭素数が1乃至6個である直鎖又は分岐鎖アルキルチオ基であり、好適には、炭素数が1乃至4個である直鎖又は分岐鎖アルキルチオ基(C₁-C₄アルキルチオ基)であり、より好適には、炭素数が1又は2個であるアルキルチオ基(C₁-C₂アルキルチオ基)であり、さらにより好適には、メチルチオ基である。

20

【0018】

本発明において、「C₂-C₈アルキルカルボニル基」とは、例えば、アセチル、プロピオニル、プロピルカルボニル、イソプロピルカルボニル、ブチルカルボニル、sec-ブチルカルボニル、イソブチルカルボニル、tert-ブチルカルボニル、ペンチルカルボニル、1-プロピルカルボニル、ヘキシルカルボニル、ヘブチルカルボニルのような、炭素数が1乃至7個である直鎖又は分岐鎖のアルキル基が結合したカルボニル基であり、好適には、炭素数が1乃至5個である直鎖又は分岐鎖のアルキル基が結合したカルボニル基(C₂-C₆アルキルカルボニル基)であり、より好適には、炭素数が1乃至3個である直鎖又は分岐鎖のアルキル基が結合したカルボニル基(C₂-C₄アルキルカルボニル基)であり、さらに好適には、プロピオニル基である。

30

【0019】

本発明において、「C₂-C₈アルコキシカルボニル基」とは、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、sec-ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、シクロブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、ペントキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル、ヘプトキシカルボニル基のような、炭素数が1乃至7個である直鎖又は分岐鎖アルコキシ基が結合したカルボニル基(C₂-C₈アルコキシカルボニル基)であり、好適には、炭素数が1乃至4個である直鎖又は分岐鎖アルコキシ基が結合したカルボニル基(C₂-C₅アルコキシカルボニル基)であり、より好適には、炭素数が1又は2個であるアルコキシ基が結合したカルボニル基(C₂-C₃アルコキシカルボニル基)であり、さらに好適には、メトキシカルボニル基である。

40

【0020】

本発明において、「C₄-C₇シクロアルキルカルボニル基」とは、例えば、シクロプロピルカルボニル、シクロブチルカルボニル、シクロペンチルカルボニル、シクロヘキシルカルボニルのような炭素数が4乃至7個の環状アルキルカルボニル基であり、好適には、炭素数が4又は5個の環状アルキルカルボニル基であり、より好適にはシクロプロピルカ

50

ルボニル基である。

【0021】

本発明の化合物(I)は、酸性物質又は塩基性物質とともに塩を形成してもよく、例えば、分子中に解離性のプロトンがある場合には、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩にすることができ、又、酸性物質との塩としては、例えば、硫酸塩、塩酸塩、硝酸塩、リン酸塩のような塩にすることができる。それらの塩は、農園芸用の殺虫剤などの農薬組成物として使用できるかぎり、本発明に包含される。

【0022】

本発明において、「アルカリ金属塩」とは、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩が挙げられ、好適には、ナトリウム塩又はカリウム塩である。

10

【0023】

本発明において、「アルカリ土類金属塩」とは、例えば、カルシウム塩、マグネシウム塩が挙げられ、好適には、カルシウム塩である。

【0024】

本発明化合物の水和物も、本発明に包含されるものである。

【0025】

本発明化合物中には、不斉炭素を有する化合物もあり、その場合には、本願発明は、一種の光学活性体及び数種の光学活性体について、任意の割合の混合物をも包含する。

【0026】

本発明化合物は、イミン部に幾何異性体が存在し、任意の割合の幾何異性体混合物をも包含する。

20

【0027】

本発明の化合物(I)において、

R^1 は、好適には、水素原子、 $C_1 - C_2$ アルキル基であり、より好適には、水素原子である。

【0028】

R^2 、 R^3 は、好適には、それぞれ独立して、水素原子、 $C_1 - C_2$ アルキル基、フェニル基(当該フェニル基は、ハロゲン原子、 $C_1 - C_2$ アルキル基、 $C_1 - C_2$ アルコキシ基、 $C_1 - C_2$ ハロアルキル基、シアノ基及びニトロ基からなる群から選ばれる1乃至3個の置換基により置換されてもよい。)であり、より好適には、水素原子、メチル基、フェニル基であり、更に好適には、水素原子である。

30

【0029】

R^4 は、好適には、水素原子、 $C_1 - C_2$ アルキル基、フェニル基であり、より好適には水素原子、メチル基である。

【0030】

R^5 は、好適には、水素原子、 $C_1 - C_4$ アルキル基(当該アルキル基は、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル基、 $C_1 - C_4$ アルコキシ基、 $C_1 - C_4$ アルキルチオ基、フェニル基及びシアノ基からなる群から選ばれる置換基により置換されてよい。)、フェニル基であり、より好適には、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基である。

【0031】

n は、好適には、1及び2であり、より好適には1である。

40

【0032】

X は、好適には酸素原子である。

【0033】

本発明の代表的化合物を下記表1～表6に例示するが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0034】

なお、表中において、「Me」はメチル基を、「Et」はエチル基を、「Pr」はプロピル基を、「iPr」はイソプロピル基を、「cPr」はシクロプロピル基を、「Bu」はブチル基を、「tBu」はtert-ブチル基を、「iBu」はイソブチル基を、「sB

50

u」はsec-ブチル基を、「Pent」はペンチル基を、「cPent」はシクロペンチル基を、「Hex」はヘキシル基を、「cHex」はシクロヘキシル基を、「Ph」はフェニル基を、「CH₂(2-Me-Ph)」は2-メチルベンジル基を、「Ac」はアセチル基を、それぞれ示す。

【0035】

【表1】

化合物 No.	n	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1	1	O	H	H	H	H	H
2	1	O	H	H	H	H	Me
3	1	O	H	H	H	H	Et
4	1	O	H	H	H	H	Pr
5	1	O	H	H	H	H	iPr
6	1	O	H	H	H	H	cPr
7	1	O	H	H	H	H	Bu
8	1	O	H	H	H	H	iBu
9	1	O	H	H	H	H	secBu
10	1	O	H	H	H	H	tBu
11	1	O	H	H	H	H	Pent
12	1	O	H	H	H	H	cPent
13	1	O	H	H	H	H	Hex
14	1	O	H	H	H	H	cHex
15	1	O	H	H	H	H	allyl
16	1	O	H	H	H	H	propargyl
17	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ cPr
18	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ cPent
19	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ cHex
20	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ CH=C(Me)H
21	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ CH=C(D)H
22	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ CH=C(Cl) ₂
23	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ OMe
24	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ OEt
25	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ OPr
26	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ OPh
27	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ SMe
28	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ SEt
29	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ SPh
30	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ CN
31	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ CO ₂ Me
32	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ CO ₂ Et
33	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ C(O)NH ₂
34	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ C(O)NMe ₂
35	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ CH ₂ OMe
36	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ CH ₂ OEt
37	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ Ph
38	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ (2-Me-Ph)
39	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ (3-Me-Ph)
40	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ (4-Me-Ph)
41	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ (2-Cl-Ph)
42	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ (3-Cl-Ph)
43	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ (4-Cl-Ph)
44	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ (2-CN-Ph)
45	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ (3-CN-Ph)
46	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ (4-CN-Ph)
47	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ (2-OMe-Ph)
48	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ (3-OMe-Ph)
49	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ (4-OMe-Ph)
50	1	O	H	H	H	H	-CH ₂ (2-CF ₃ -Ph)

10

20

30

40

【0036】

【表2】

化合物 No.	n	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
51	1	O	H	H	H	H	·CH ₂ (3-CF ₃ -Ph)
52	1	O	H	H	H	H	·CH ₂ (4-CF ₃ -Ph)
53	1	O	H	H	H	H	·CH ₂ (2-F-Ph)
54	1	O	H	H	H	H	·CH ₂ (3-F-Ph)
55	1	O	H	H	H	H	·CH ₂ (4-F-Ph)
56	1	O	H	H	H	H	·CH ₂ (3,5-F ₂ -Ph)
57	1	O	H	H	H	H	Ac
58	1	O	H	H	H	H	C(O)Et
59	1	O	H	H	H	H	C(O)Pr
60	1	O	H	H	H	H	C(O)iPr
61	1	O	H	H	H	H	C(O)cPr
62	1	O	H	H	H	H	C(O)Bu
63	1	O	H	H	H	H	C(O)Pent
64	1	O	H	H	H	H	C(O)Hex
65	1	O	H	H	H	H	C(O)Ph
66	1	O	H	H	H	H	C(O)(2-Cl-Ph)
67	1	O	H	H	H	H	C(O)(3-Cl-Ph)
68	1	O	H	H	H	H	C(O)(4-Cl-Ph)
69	1	O	H	H	H	H	C(O)thiadiazolyl
70	1	O	H	H	H	H	CO ₂ Me
71	1	O	H	H	H	H	CO ₂ Et
72	1	O	H	H	H	H	CO ₂ Pr
73	1	O	H	H	H	H	CO ₂ iPr
74	1	O	H	H	H	H	CO ₂ cPr
75	1	O	H	H	H	H	CO ₂ Bu
76	1	O	H	H	H	H	CO ₂ iBu
77	1	O	H	H	H	H	CO ₂ Ph
78	1	O	H	H	H	H	CO ₂ CH ₂ Ph
79	1	O	H	H	H	H	Ph
80	2	O	H	H	H	H	H
81	2	O	H	H	H	H	Me
82	2	O	H	H	H	H	Et
83	2	O	H	H	H	H	Pr
84	2	O	H	H	H	H	iPr
85	2	O	H	H	H	H	cPr
86	2	O	H	H	H	H	Bu
87	2	O	H	H	H	H	iBu
88	2	O	H	H	H	H	secBu
89	2	O	H	H	H	H	tBu
90	2	O	H	H	H	H	Pent
91	2	O	H	H	H	H	cPent
92	2	O	H	H	H	H	Hex
93	2	O	H	H	H	H	cHex
94	2	O	H	H	H	H	allyl
95	2	O	H	H	H	H	propargyl
96	2	O	H	H	H	H	·CH ₂ cPr
97	2	O	H	H	H	H	·CH ₂ cPent
98	2	O	H	H	H	H	·CH ₂ cHex
99	2	O	H	H	H	H	·CH ₂ CH=C(Me)H
100	2	O	H	H	H	H	·CH ₂ CH=C(Cl)H

10

20

30

【 0 0 3 7 】

【 表 3 】

化合物 No.	n	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
101	2	O	H	H	H	H	-CH ₂ CH=C(Cl) ₂
102	2	O	H	H	H	H	-CH ₂ OMe
103	2	O	H	H	H	H	-CH ₂ OEt
104	2	O	H	H	H	H	-CH ₂ OPr
105	2	O	H	H	H	H	-CH ₂ OPh
106	2	O	H	H	H	H	-CH ₂ SMe
107	2	O	H	H	H	H	-CH ₂ SEt
108	2	O	H	H	H	H	-CH ₂ SPh
109	2	O	H	H	H	H	-CH ₂ CN
110	2	O	H	H	H	H	-CH ₂ CO ₂ Me
111	2	O	H	H	H	H	-CH ₂ CO ₂ Et
112	2	O	H	H	H	H	-CH ₂ C(O)NH ₂
113	2	O	H	H	H	H	-CH ₂ C(O)NMe ₂
114	2	O	H	H	H	H	-CH ₂ CH ₂ OMe
115	2	O	H	H	H	H	-CH ₂ CH ₂ OEt
116	2	O	H	H	H	H	-CH ₂ Ph
117	2	O	H	H	H	H	-C(O)Et
118	2	O	H	H	H	H	-C(O)Ph
119	2	O	H	H	H	H	-CO ₂ Me
120	2	O	H	H	H	H	-CO ₂ Et
121	3	O	H	H	H	H	Ph
122	3	O	H	H	H	H	H
123	3	O	H	H	H	H	Me
124	3	O	H	H	H	H	Et
125	3	O	H	H	H	H	Pr
126	3	O	H	H	H	H	iPr
127	3	O	H	H	H	H	cPr
128	3	O	H	H	H	H	Bu
129	3	O	H	H	H	H	iBu
130	3	O	H	H	H	H	secBu
131	3	O	H	H	H	H	tBu
132	3	O	H	H	H	H	Pent
133	3	O	H	H	H	H	cPent
134	3	O	H	H	H	H	Hex
135	3	O	H	H	H	H	cHex
136	3	O	H	H	H	H	allyl
137	3	O	H	H	H	H	propargyl
138	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ cPr
139	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ cPent
140	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ cHex
141	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ CH=C(Me)H
142	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ CH=C(Cl)H
143	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ CH=C(Cl) ₂
144	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ OMe
145	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ OEt
146	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ OPr
147	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ OPh
148	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ SMe
149	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ SEt
150	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ SPh

10

20

30

【 0 0 3 8 】

【 表 4 】

化合物 No.	n	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
151	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ CN
152	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ CO ₂ Me
153	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ CO ₂ Et
154	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ C(O)NH ₂
155	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ C(O)NMe ₂
156	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ CH ₂ OMe
157	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ CH ₂ OEt
158	3	O	H	H	H	H	-CH ₂ Ph
159	3	O	H	H	H	H	-C(O)Et
160	3	O	H	H	H	H	-C(O)Ph
161	3	O	H	H	H	H	-CO ₂ Me
162	3	O	H	H	H	H	-CO ₂ Et
163	3	O	H	H	H	H	Ph
164	1	O	H	Me	H	H	H
165	1	O	H	Me	H	H	Me
166	1	O	H	Me	H	H	Et
167	1	O	H	Me	H	H	Pr
168	1	O	H	Me	H	H	iPr
169	1	O	H	Me	H	H	cPr
170	1	O	H	Me	H	H	allyl
171	1	O	H	Me	H	H	propargyl
172	1	O	H	Me	H	H	-CH ₂ OMe
173	1	O	H	Me	H	H	-CH ₂ OEt
174	1	O	H	Me	H	H	-CH ₂ SMe
175	1	O	H	Me	H	H	-CH ₂ CN
176	1	O	H	Me	H	H	-CH ₂ CH ₂ OMe
177	1	O	H	Me	Me	H	H
178	1	O	H	Me	Me	H	Me
179	1	O	H	Me	Me	H	Et
180	1	O	H	Me	Me	H	Pr
181	1	O	H	Me	Me	H	iPr
182	1	O	H	Me	Me	H	cPr
183	1	O	H	Me	Me	H	allyl
184	1	O	H	Me	Me	H	propargyl
185	1	O	H	Me	Me	H	-CH ₂ OMe
186	1	O	H	Me	Me	H	-CH ₂ OEt
187	1	O	H	Me	Me	H	-CH ₂ SMe
188	1	O	H	Me	Me	H	-CH ₂ CN
189	1	O	H	Me	Me	H	-CH ₂ CH ₂ OMe
190	1	O	H	iPr	H	H	H
191	1	O	H	iPr	H	H	Me
192	1	O	H	iPr	H	H	Et
193	1	O	H	iPr	H	H	Pr
194	1	O	H	iPr	H	H	iPr
195	1	O	H	iPr	H	H	cPr
196	1	O	H	iPr	H	H	allyl
197	1	O	H	iPr	H	H	propargyl
198	1	O	H	iPr	H	H	-CH ₂ OMe
199	1	O	H	iPr	H	H	-CH ₂ OEt
200	1	O	H	iPr	H	H	-CH ₂ SMe

10

20

30

【 0 0 3 9 】

【 表 5 】

化合物 No.	n	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
201	1	O	H	iPr	H	H	-CH ₂ CN
202	1	O	H	iPr	H	H	-CH ₂ CH ₂ OMe
203	1	O	H	Ph	H	H	H
204	1	O	H	Ph	H	H	Me
205	1	O	H	Ph	H	H	Et
206	1	O	H	Ph	H	H	Pr
207	1	O	H	Ph	H	H	iPr
208	1	O	H	Ph	H	H	cPr
209	1	O	H	Ph	H	H	allyl
210	1	O	H	Ph	H	H	propargyl
211	1	O	H	Ph	H	H	-CH ₂ OMe
212	1	O	H	Ph	H	H	-CH ₂ OEt
213	1	O	H	Ph	H	H	-CH ₂ SMe
214	1	O	H	Ph	H	H	-CH ₂ CN
215	1	O	H	Ph	H	H	-CH ₂ CH ₂ OMe
216	1	O	H	H	H	Me	H
217	1	O	H	H	H	Me	Me
218	1	O	H	H	H	Me	Et
219	1	O	H	H	H	Me	Pr
220	1	O	H	H	H	Me	iPr
221	1	O	H	H	H	Me	cPr
222	1	O	H	H	H	Me	allyl
223	1	O	H	H	H	Me	propargyl
224	1	O	H	H	H	Me	-CH ₂ OMe
225	1	O	H	H	H	Me	-CH ₂ OEt
226	1	O	H	H	H	Me	-CH ₂ SMe
227	1	O	H	H	H	Me	-CH ₂ CN
228	1	O	H	H	H	Me	-CH ₂ CH ₂ OMe
229	1	O	H	H	H	Ph	H
230	1	O	H	H	H	Ph	Me
231	1	O	H	H	H	Ph	Et
232	1	O	H	H	H	Ph	Pr
233	1	O	H	H	H	Ph	iPr
234	1	O	H	H	H	Ph	cPr
235	1	O	H	H	H	Ph	allyl
236	1	O	H	H	H	Ph	propargyl
237	1	O	H	H	H	Ph	-CH ₂ OMe
238	1	O	H	H	H	Ph	-CH ₂ OEt
239	1	O	H	H	H	Ph	-CH ₂ SMe
240	1	O	H	H	H	Ph	-CH ₂ CN
241	1	O	H	H	H	Ph	-CH ₂ CH ₂ OMe
242	1	O	H	H	H	NH ₂	H
243	1	NH	H	H	H	H	CO ₂ Et
244	1	NH	H	H	H	H	tBu
245	1	NH	H	H	H	H	Ph
246	1	O	H	Et	H	H	Me
247	1	O	H	nPr	H	H	Me
248	1	O	H	cPr	H	H	Me
249	1	O	H	H	H	H	2-Me-Ph
250	1	O	H	H	H	H	3-Me-Ph

10

20

30

【 0 0 4 0 】

【 表 6 】

化合物 No.	n	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
251	1	O	H	H	H	H	4-Me-Ph
252	1	O	H	H	H	H	2-Cl-Ph
253	1	O	H	H	H	H	3-Cl-Ph
254	1	O	H	H	H	H	4-Cl-Ph
255	1	O	H	H	H	H	2-OMe-Ph
256	1	O	H	H	H	H	3-OMe-Ph
257	1	O	H	H	H	H	4-OMe-Ph
258	1	O	H	H	H	H	2-CN-Ph
259	1	O	H	H	H	H	3-CN-Ph
260	1	O	H	H	H	H	4-CN-Ph
261	1	O	H	H	H	H	2-CF ₃ -Ph
262	1	O	H	H	H	H	3-CF ₃ -Ph
263	1	O	H	H	H	H	4-CF ₃ -Ph
264	4	O	H	H	H	H	H
265	4	O	H	H	H	H	Me
266	4	O	H	H	H	H	Et
267	4	O	H	H	H	H	Pr
268	4	O	H	H	H	H	cPr
269	4	O	H	H	H	H	Bu
270	4	O	H	H	H	H	iBu
271	4	O	H	H	H	H	secBu
272	4	O	H	H	H	H	tBu
273	4	O	H	H	H	H	-CH ₂ OEt
274	4	O	H	H	H	H	-CH ₂ SMe
275	4	O	H	H	H	H	-CH ₂ CN
276	4	O	H	H	H	H	allyl
277	4	O	H	H	H	H	progargyl

10

20

上記の例示化合物中、好適な化合物は、化合物番号 1、2、3、10、15、16、23、24、27、30、31、33、35、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、58、61、65、70、71、79、80、81、82、89、122、123、178、230、242、243

であり、より好適な化合物は、化合物番号 1、2、3、15、16、23、24、27、30、35、37、46、55、58、61、80、81、82、230 である。

【0041】

本発明のニコチンアミド誘導体は、以下に記載する工程 A ~ B よって製造することができる。

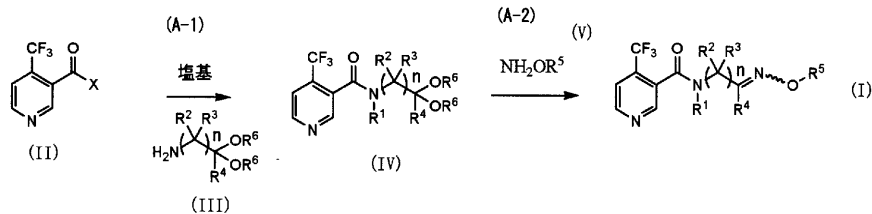
30

(工程 A)

【0042】

【化 3】

工程 A



40

上式中、n、R¹、R²、R³、R⁴ 及び R⁵ 及びは前記と同意義を示す。R⁶ は、C₁-C₆ アルキル基である。

【0043】

(工程 A - 1)

工程 A - 1 は、一般式 (II) で表される 4 - (トリフルオロメチル) ピリジン - 3 - カルボン酸誘導体と一般式 (III) で表されるアミン化合物又はその塩を反応させ、ニコチンアミド中間体 (IV) を製造する工程である。

【0044】

(i) 化合物 (II) 中の X が水酸基である場合、本工程は、溶媒、塩基及び縮合剤の存

50

在下、化合物 (I I I) を反応させ、化合物 (I V) を製造する工程である。

【 0 0 4 5 】

本工程において、用いられる塩基は、通常 pH 8 以上を示す塩基であれば特に限定はなく、例えば、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムのようなアルカリ金属の水酸化物；水酸化カルシウム及び水酸化マグネシウムのようなアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムのようなアルカリ金属の炭酸塩類；炭酸水素ナトリウム及び炭酸水素カリウムのようなアルカリ金属の重炭酸塩類；水素化ナトリウム及び水素化カリウムのような金属水素化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド及びカリウム t e r t - ブトキシドのようなアルコキシド類；トリエチルアミン、N, N - ジメチルアニリン及びピリジンのような有機塩基類；又は、メチルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、リチウムジソプロピルアミド等有機金属類等であり得、好適には、アルカリ金属の炭酸塩類、アルカリ金属の重炭酸塩類或いは有機塩基類であり、より好適には、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ピリジン又はトリエチルアミンである。

10

【 0 0 4 6 】

用いられる塩基の量は、化合物 (I I) 1 m o l に対し、通常、1 . 0 ~ 1 0 . 0 m o l であり、好適には、1 . 0 ~ 5 . 0 m o l である。

【 0 0 4 7 】

用いられる縮合剤としては、縮合能を持つ試薬であれば特に限定はなく、例えば、クロロギ酸メチル及びクロロギ酸エチルのようなクロロギ酸 C₁ - C₄ アルキル、ヨウ化 2 - クロロ - 1 - メチルピリジニウムのようなピリジニウム塩類；及びジシクロヘキシルカルボジイミドのようなカルボジイミド類が挙げられ、好適には、ピリジニウム塩類であり、より好適には、ヨウ化 2 - クロロ - 1 - メチルピリジニウムである。

20

【 0 0 4 8 】

用いられる縮合剤の量は、化合物 (I I) 1 m o l に対し、通常、1 . 0 ~ 5 . 0 m o l であり、好適には、1 . 0 ~ 2 . 0 m o l である。

【 0 0 4 9 】

使用される溶媒は、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン及びジオキサンのようなエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン及びクロロベンゼンのような芳香族炭化水素類；アセトニトリルのようなニトリル類；N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド及びN - メチル - 2 - ピロリドンのようなアミド類；ジメチルスルホキシド及びスルホランのようなスルホキシド類；塩化メチレン及びクロロホルムのようなハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル及びプロピオン酸エチルのようなエステル類；ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタンのような脂肪族炭化水素類；ピリジン及びピコリンのようなピリジン類；又は、これらの混合溶媒であり得、好適には、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、エステル類、脂肪族炭化水素類又は芳香族炭化水素類であり、より好適には、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、酢酸エチル又はトルエンである。

30

【 0 0 5 0 】

用いられる溶媒の量は、化合物 (I I) 1 m o l に対し、通常、1 . 0 ~ 2 0 リットルであり、好適には、1 . 0 ~ 1 0 リットルである。

40

【 0 0 5 1 】

反応温度は、原料化合物、反応試薬及び溶媒等により異なるが、通常、- 4 0 ~ 1 5 0 であり、好適には、0 ~ 1 0 0 である。

【 0 0 5 2 】

反応時間は、原料化合物、反応試薬、溶媒及び反応温度等により異なるが、通常、6 分間 ~ 4 8 時間であり、好適には、1 0 分間 ~ 2 4 時間である。

【 0 0 5 3 】

(i i) 化合物 (I I) 中の X がハロゲン原子である場合、本工程は、相当する化合物 (I I) に塩基及び溶媒存在下、化合物 (I I I) を反応させ、化合物 (I V) を製造する工程である。

50

【 0 0 5 4 】

使用される塩基としては、通常 pH 8 以上を示す塩基であれば特に限定はなく、例えば、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムのようなアルカリ金属の水酸化物；水酸化カルシウム及び水酸化マグネシウムのようなアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムのようなアルカリ金属の炭酸塩類；炭酸水素ナトリウム及び炭酸水素カリウムのようなアルカリ金属の重炭酸塩類；水素化ナトリウム及び水素化カリウムのような金属水素化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド及びカリウム tert - ブトキシドのようなアルコキシド類；トリエチルアミン、N, N - ジメチルアニリン及びピリジンのような有機塩基類；又は、メチルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、リチウムジイソプロピルアミド等有機金属類等が挙げられ、好適には、アルカリ金属の炭酸塩類、アルカリ金属の重炭酸塩類或いは有機塩基類であり、より好適には、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、ピリジン又はトリエチルアミンである。

10

【 0 0 5 5 】

使用される溶媒は、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン及びジオキサンのようなエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン及クロロベンゼンのような芳香族炭化水素類；アセトニトリルのようなニトリル類；N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド及びN - メチル - 2 - ピロリドンのようなアミド類；ジメチルスルホキシド及びスルホランのようなスルホキシド類；塩化メチレン及びクロロホルムのようなハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル及びプロピオン酸エチルのようなエステル類；ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタンのような脂肪族炭化水素類；ピリジン及びピコリンのようなピリジン類；又は、これらの混合溶媒であり得、好適には、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、エステル類、脂肪族炭化水素類又は芳香族炭化水素類であり、より好適には、テトラヒドロフラン、酢酸エチル又はトルエンである。また、本工程は、上記非水溶性溶媒と水を用いて、2層系の反応を行ってもよい。

20

【 0 0 5 6 】

用いられる溶媒の量は、化合物 (I I) 1 m o l に対し、通常、1 . 0 ~ 2 0 リットルであり、好適には、1 . 0 ~ 1 0 リットルである。

【 0 0 5 7 】

反応温度は、原料化合物、反応試薬及び溶媒等により異なるが、通常、- 4 0 ~ 反応系における還流温度であり、好適には、0 ~ 1 0 0 である。

30

【 0 0 5 8 】

反応時間は、原料化合物、反応試薬、溶媒及び反応温度等により異なるが、通常、6 分間 ~ 4 8 時間であり、好適には、1 0 分間 ~ 2 4 時間である。

【 0 0 5 9 】

本工程に使用される化合物 (I I) の X が水酸基の場合は、市販品である。本工程に使用される化合物 (I I) の X がハロゲンの場合は、例えば、E P 1 8 5 2 5 6 A 2 において公知である。本工程に使用されるアミン誘導体 (I I I) は、R⁶ がメチル基またはエチル基の場合は市販品である。

【 0 0 6 0 】

(工程 A - 2)

工程 A - 2 は、工程 A - 1 により製造された一般式 (I V) で表されるニコチンアミド誘導体を、不活性溶媒中、塩基存在下或いは非存在下、一般式 NH_2OR^5 で表される化合物と反応させ、本発明化合物 (I) を製造する工程である。 NH_2OR^5 は、塩酸塩、或いは硫酸塩のような無機鉱酸類との塩であつてもよい。

40

【 0 0 6 1 】

本工程に用いられる化合物 NH_2OR^5 の量は、化合物 (I V) 1 m o l に対し、通常、1 . 0 ~ 2 0 . 0 m o l であり、好適には、1 . 0 ~ 1 0 . 0 m o l である。

【 0 0 6 2 】

本工程において、用いられる塩基は、通常、pH 8 以上を示す塩基であれば特に限定はな

50

く、例えば、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムのようなアルカリ金属の水酸化物；水酸化カルシウム及び水酸化マグネシウムのようなアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムのようなアルカリ金属の炭酸塩類；炭酸水素ナトリウム及び炭酸水素カリウムのようなアルカリ金属の重炭酸塩類；水素化ナトリウム及び水素化カリウムのような金属水素化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド及びカリウム *tert*-ブトキシドのようなアルコキシド類；又は、トリエチルアミン、*N,N*-ジメチルアニリン及びピリジンのような有機塩基類であり得、好適には、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の重炭酸塩、アルカリ金属水素化物又は有機塩基類であり、より好適には、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム又は水素化ナトリウムである。

10

【0063】

用いられる塩基の量は、化合物 (IV) 1 mol に対し、通常、1.0 ~ 20.0 mol であり、好適には、1.0 ~ 10.0 mol である。

【0064】

使用される溶媒は、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール及びエチレングリコールのようなアルコール類；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン及びジオキサンのようなエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン及クロロベンゼンのような芳香族炭化水素類；アセトニトリルのようなニトリル類；*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド及び *N*-メチル-2-ピロリドンのようなアミド類；ジメチルスルホキシド及びスルホランのようなスルホキシド類；塩化メチレン及びクロロホルムのようなハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル及びプロピオン酸エチルのようなエステル類；ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタンのような脂肪族炭化水素類；ピリジン及びピコリンのようなピリジン類；又は、これらの混合溶媒であり得、好適には、アルコール類及びエーテル類であり、より好適には、メタノール、エタノール及びジオキサンである。また、本工程は、上記溶媒と水との混合溶媒として反応を行ってもよい。

20

【0065】

用いられる溶媒の量は、化合物 (IV) 1 mol に対し、通常、1.0 ~ 20 リットルであり、好適には、1.0 ~ 10 リットルである。

【0066】

反応温度は、原料化合物、反応試薬及び溶媒等により異なるが、通常、-40 ~ 反応系における還流温度であり、好適には、0 ~ 100 である。

30

【0067】

反応時間は、原料化合物、反応試薬、溶媒及び反応温度等により異なるが、通常、6 分間 ~ 48 時間であり、好適には、10 分間 ~ 24 時間である。

【0068】

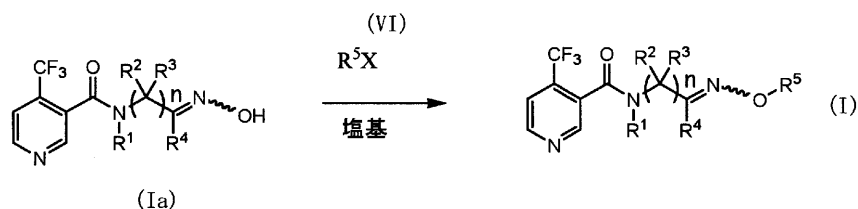
(工程 B)

工程 B は、一般式 (Ia) で表されるオキシム誘導体を塩基存在下、一般式 (VI) で表される求電子剤と反応させ、本発明化合物 (I) を調製する工程である。

【0069】

【化 4】

工程 B



(Ia)

(I)

上式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は前記と同意義を示す。X は、ハロゲン原

50

子を示す。

【0070】

本工程において用いられる求電子剤の量は、化合物(Ia) 1 mol に対し、通常、1.0 ~ 10.0 mol であり、好適には、1.0 ~ 5.0 mol である。

【0071】

使用される溶媒は、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン及びジオキサンのようなエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン及クロロベンゼンのような芳香族炭化水素類；アセトニトリルのようなニトリル類；N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド及びN - メチル - 2 - ピロリドンのようなアミド類；ジメチルスルホキシド及びスルホランのようなスルホキシド類；塩化メチレン及びクロロホルムのようなハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル及びプロピオン酸エチルのようなエステル類；ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタンのような脂肪族炭化水素類；ピリジン及びピコリンのようなピリジン類；又は、これらの混合溶媒であり得、好適には、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、エステル類、脂肪族炭化水素類又は芳香族炭化水素類であり、より好適には、ジクロロメタン、ジクロロエタン、酢酸エチル又はトルエンである。また、本工程は、上記非水溶性溶媒と水を用いて、2層系の反応を行ってもよい。

10

【0072】

用いられる溶媒の量は、化合物(Ia) 1 mol に対し、通常、1.0 ~ 20リットルであり、好適には、1.0 ~ 10リットルである。

20

【0073】

反応温度は、原料化合物、反応試薬及び溶媒等により異なるが、通常、-40 ~ 150 であり、好適には、0 ~ 100 である。

【0074】

反応時間は、原料化合物、反応試薬、溶媒及び反応温度等により異なるが、通常、6分間 ~ 48時間であり、好適には、10分間 ~ 24時間である。

【0075】

上記反応工程終了後、各工程の目的化合物は、常法に従って反応混合物から採取することができる。例えば、反応混合物を適宜中和し、又、不溶物が存在する場合には濾過により除去した後、水と混合しない有機溶媒を加え、水洗後、溶媒を溜去することによって得られる。得られた目的化合物は必要ならば、常法、例えば、再結晶、再沈殿又はクロマトグラフィー等によって精製できる。又、各工程の目的化合物は、精製することなく、次ぎの反応に用いてもよい。

30

【0076】

本発明の化合物(I)は、上記のようなアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩ではなく、分子中に塩基性部分が存在する場合、溶媒存在下、酸を用いて塩にすることができる。

【0077】

本発明化合物を農薬組成物の有効成分として使用するに際しては、本発明化合物は、それ自体を用いてもよいが、農薬補助剤として製剤化に一般的に用いられる担体、界面活性剤及びその他補助剤を配合して、例えば、乳剤、懸濁剤、粉剤、粒剤、錠剤、水和剤、水溶剤、液剤、フロアブル剤、顆粒水和剤、エアゾール剤、ペースト剤、油剤及び乳濁剤等の種々の形態に製剤することができる。これらの配合割合は、通常、有効成分0.1 ~ 9.0質量部で農薬補助剤10 ~ 99.9質量部である。

40

【0078】

前記製剤化に際して用いられる担体は、例えば、澱粉、活性炭、大豆粉、小麦粉、木粉、魚粉、粉乳等の動植物性粉末、及び、タルク、カオリン、ベントナイト、炭酸カルシウム、ゼオライト、珪藻土、ホワイトカーボン、クレー、アルミナ等の鉱物性粉末のような固体担体；又は、水、イソプロピルアルコール、エチレングリコール等のアルコール類、シクロヘキサン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の

50

エーテル類、ケロシン、軽油等の脂肪族炭化水素類、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼンメチルナフタレン、ソルベントナフサ等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルアセトアミド等の酸アミド類、脂肪酸のグリセリンエステル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類及びジメチルスルホキシド等の含硫化合物類のような液体担体であり得、好適には、固体担体又は液体担体である。

【0079】

用いられる界面活性剤は、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、ジナフチルメタンジスルホン酸金属塩、アルコール硫酸エステル塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、ポリオキシエチレングリコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル又はポリオキシエチレンソルビタンモノアルキレートであり得、好適には、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、リグニンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル又はポリオキシエチレンソルビタンモノアルキレートである。

10

【0080】

その他の補助剤は、例えば、カルボキシジメチルセルロース、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、キサントガム、グアーガム、トラガントガム及びポリビニルアルコール等の固着剤又は増粘剤；金属石鹼等の消泡剤；又は、脂肪酸、アルキルリン酸塩、シリコン及びパラフィン等の物性向上剤着色剤であり得、好適には、グアーガム又はキサントガムである。

20

【0081】

これら製剤は、実際の使用に際して、そのまま使用するか、又は水等の希釈剤で所定濃度に希釈して使用することができる。本発明化合物を含有する種々の製剤又はその希釈剤の施用は、通常一般的に行われている施用方法、即ち、散布（例えば、噴霧、ミスティング、アトマイジング、散粉、散粒、水面施用、箱施用等）、土壌施用（例えば、混入、灌注等）、表面施用（例えば、塗布、紛衣、被覆等）、浸漬又は毒餌等であり得る。また、家畜に対して前記有効成分を飼料に混合して与え、その排泄物での有害虫、特に有害昆虫の発生、生育を防除することも可能である。又いわゆる超高濃度少量散布法により施用することもできる。この方法においては、有効成分を100%含有することが可能である。

【0082】

本発明の農薬組成物施用時の有効成分濃度は、通常、0.1~50000ppmであり、好適には、1~10000ppmである。ただし、有効成分濃度は、製剤の形態及び施用する方法、目的、時期、場所及び有害生物の発生状況によって適当に変更でき、例えば、水生有害生物の場合、上記濃度の薬液を発生場所に散布しても防除できることから、水中での有効成分濃度は上記より小さくなる。本発明の農薬組成物の使用量は、土壌混和処理の場合、例えば、有効成分化合物として、10アール当たり、0.1~5000gであり、好適には、1~1000gである。

30

【0083】

尚、本発明化合物は単独でも十分有効であることはいうまでもないが、必要に応じて肥料及び他の農薬、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、抗ウイルス剤、誘引剤、除草剤及び植物調整剤などと混用又は併用することができ、この場合に一層優れた効果を示すこともある。

40

【0084】

本発明化合物と混用して使用できる他の農薬としては、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、抗ウイルス剤、誘引剤、除草剤及び植物調整剤であり得、好適には、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤又は除草剤である。

【0085】

用いられる殺虫剤は、例えば、有機リン及びカーバメート系殺虫剤、ピレスロイド系殺虫剤又はその他の殺虫剤であり得る。

【0086】

50

有機リン及びカーバメート系殺虫剤は、例えば、フェンチオン、フェニトロチオン、ダイアジノン、クロルピリホス、オキシデブホス、バミドチオン、フェントエート、ジメトエート、ホルモチオン、マラチオン、トリクロルホン、チオメトン、ホスメット、ジクロルホス、アセフェート、E P B P、メチルパラチオン、オキシジメトンメチル、エチオン、ジオキサベンゾホス、シアノホス、イソキサチオン、ピリダフェンチオン、ホサロン、メチダチオン、スルプロホス、クロルフェンピンホス、テトラクロルピンホス、ジメチルピンホス、プロパホス、イソフェンホス、ジスルホトン、プロフェノホス、ピラクロホス、モノクロトホス、アジンホスメチル、アルジカルブ、メソミル、チオジカルブ、カルボフラン、カルボスルファン、ベンフラカルブ、フラチオカルブ、プロボキスル、フェノブカルブ、メトルカルブ、イソプロカルブ、カルバリル、ピリミカーブ、エチオフェンカルブ、ジクロフェンチオン、ピリミホスメチル、キナルホス、クロルピリホスメチル、プロチオホス、ナレド、E P N、X M C、ベンダイオカルブ、オキサミル、アラニカルブ又はクロルエトキシホスであり得る。

10

【0087】

ピレスロイド系殺虫剤は、例えば、ペルメトリン、シペルメトリン、デルタメトリン、フェンバレレート、フェンプロパトリン、ピレトリン、アレスリン、テトラメトリン、レスメトリン、ジメスリン、プロパスリン、フェノトリン、プロトリン、フルバリネート、シフルトリン、シハロトリン、フルシトリネート、エトフェンプロックス、シクロプロトリン、トラロメトリン、シラフルオフエン、テフルトリン、ピフェントリン又はアクリナトリンであり得る。

20

【0088】

その他の殺虫剤は、例えば、ジフルベンズロン、クロルフルアズロン、ヘキサフルムロン、トリフルムロン、テフルベンズロン、フルフェノクスロン、フルシクロクスロン、ブプロフェジン、ピリプロキシフェン、ルフェヌロン、シロマジン、メトプレン、エンドスルファン、ジアフェンチウロン、イミダクロプリド、フィプロニル、フェノキシカルブ、カルタップ、チオシクラム、ベンスルタップ、テブフェノジド、クロルフェナピル、エマメクチンベンゾエート、アセタミプリド、ニテンピラム、ピメトロジン、チアクロプリド、スピノサッド、テブフェンピラド、トルフェンピラド、ジノテフラン、チアメトキサム、エチプロール、メトキシフェノジド、クロマノフェノジド、クロチアニジン、アセトプロール、ピリダリル、インドキサカルブ、スピロメシフェン、オレイン酸ナトリウム、硫酸ニコチン、ロテノン、メタアルデヒド、マシン油、なたね油、B T 剤又は昆虫病原ウィルス等の微生物農薬であり得る。

30

【0089】

用いられる殺ダニ剤は、例えば、クロルベンジレート、フェニソプロモレート、ジコホル、アミトラス、プロパルギット、ベンゾメート、ヘキシチアゾックス、フェンブタチンオキシド、ポリナクチン、キノメチオネート、クロルフェンソン、テトラジホン、アバメクチン、ミルベメクチン、クロフェンテジン、ピリダベン、フェンピロキシメート、テブフェンピラド、ピリミジフェン、フェノチオカルブ、ジエノクロル、エトキサゾール、スピロジクロフェン、フルアクリピリウム、ハルフェンプロックスであり得る。

【0090】

用いられる殺線虫剤は、例えば、フェナミホス、ホスチアゼート、エトプロホス、メチルイソチオシアネート、1, 3 - ジクロロプロペン又はD C I Pであり得る。

40

【0091】

用いられる殺菌剤は、例えば、チオファネートメチル、ベノミル、カルベンダゾール、チアベンダゾール、フォルベット、チウラム、ジラム、ジネブ、マンネブ、マンゼブ、ポリカーバメート、イプロベンホス、エジフェンフォス、フサライド、プロベナゾール、イソプロチオラン、クロロタロニル、キャプタン、ポリオキシシン、プラストサイジンS、カスガマイシン、ストレプトマイシン、バリダマイシン、トリシクラゾール、ピロキロン、フェナジンオキシド、メプロニル、フルトラニル、ペンシクロン、イプロジオン、ヒメキサゾール、メタラキシル、トリフルミゾール、トリホリン、トリアジメホン、ピテルタノー

50

ル、フェナリモル、プロピコナゾール、シモキサニル、ポロクロラズ、ペフラゾエート、ヘキサコナゾール、マイクロブタニル、ジクロメジン、テクロフタラム、プロピネブ、ジチアノン、ホセチル、ピンクロゾリン、プロシミドン、オキサジキシル、グアザチン、プロパモカルブ塩酸塩、フルアジナム、オキソリニック酸、ヒドロキシイソキサゾール、イミベンコナゾール又はメパニピリムであり得る。

【0092】

用いられる除草剤は、例えば、ジフルフェニカン、プロパニル、ジクロロピコリン酸、ジカンバ、ピコロラム、2,4-D、2,4-DB、2,4-DP、フルロキシピル、MCPA、MCPP、トリクロピル、ジクロホップ-メチル、フェノキサプロップ-エチル、フルアジホップ-ブチル、ハロキシホップ-メチル、キザロホップ-エチル、ノルフルラゾン、クロルプロファミ、デスメジファミ、フェンメジファミ、プロファミ、アラクロル、アセトクロル、ブタクロル、メタザクロル、メトラクロル、プレチラクロル、プロバクロル、オリザリン、トリフルラリン、アシフルオルフェン、ピフェノックス、フルオログリゴフェン、ホメサフェン、ハロサフェン、ラクトフェン、オキシフルオルフェン、クロルトロン、ジウロン、フルオメツロン、イソプロツロン、リヌロン、メタベンズチアズロン、アロキシジム、クレトジム、シクロキシジム、セトキシジム、トラコキシジム、イマゼタピル、イマザメタベンズ、イマザピル、イマザキン、プロモキシニル、ジクロベニル、イオキシニル、メフェナセット、アミドスルフロン、ベンスルフロン-メチル、クロリムロン-エチル、クロルスルフロン、シノスルフロン、メトスルフロン-メチル、ニコスルフロン、ピリミスルフロン、ピラゾスルフロン-エチル、チフェンスルフロン-メチル、トリアスルフロン、トリベヌロン-メチル、ブチレート、シクロエート、ジーアレート、EPTC、エスプロカルブ、モリネート、プロスルホカルブ、ベンチオカルブ、トリアレート、アトラジン、シアナジン、シマジン、シメトリン、ターブトリン、ターブチラジン、ヘキサジノン、メタミトロン、メトリブジン、アミトリアゾール、ベンフレセート、ベンタゾン、シンメチリン、クロマゾン、クロピラリド、ジフェンゾクアット、ジチオピル、エトフメセート、フルオロクロリドン、グルホシネート、グリホセート、イソキサベン、ピリデート、キンクロラック、キンメタック、スルホセート又はトリジファンであり得る。

10

20

【0093】

本発明化合物は、例えば、半翅目害虫、鱗翅目害虫、鞘翅目害虫、双翅目害虫、膜翅目害虫、直翅目害虫、シロアリ目害虫、アザミウマ目害虫、ハダニ類及び植物寄生性線虫類に対して優れた防除効果を示す。また、本発明化合物は、その他有害動物、不快動物、衛生害虫及び寄生虫に対しても優れた防除効果を示す。

30

【0094】

半翅目害虫として、例えば、ホソヘリカメムシ (*Riptortus clavatus*)、ミナミアオカメムシ (*Nezara viridula*)、メクラカメムシ類 (*Lygus* sp.)、アメリカコバネナガカメムシ (*Blissus leucpterus*)、ナシグンバイ (*Stephanitis nashi*) 等のカメムシ類 (異翅類; *Heteroptera*)、ツマグロヨコバイ (*Nephotettix cincticeps*)、ヒメヨコバイ (*Empoasca* sp., *Erythroneura* sp., *Circulifer* sp.) 等のヨコバイ類、トビイロウンカ (*Nilaparvatalugens*)、セジロウンカ (*Sogatella furcifera*)、ヒメトビウンカ (*Laodelphax striatellus*) 等のウンカ類、*Psylla* sp. 等のキジラミ類、タバココナジラミ (*Bemisia tabaci*)、オンシツコナジラミ (*Trialeurodes vaporariorum*)、等のコナジラミ類、ブドウネアブラムシ (*Viteus vitifolii*)、モモアブラムシ (*Myzus persicae*)、リンゴアブラムシ (*Aphis pomi*)、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、*Aphis fabae*、ニセダイコンアブラムシ (*Liphis erysimi*)、ジャガイモヒゲナガアブラムシ (*Aulacorthum solani*)、ムギミドリアブラムシ (*Schizap*

40

50

his graminum) 等のアブラムシ類、クワコナカイガラムシ (*Pseudococcus comstocki*)、ルビーロウムシ (*Ceroplastes rubens*)、サンホーゼカイガラムシ (*Comstockaspis perniciosus*)、ヤノエカイガラムシ (*Unaspis yanoensis*) 等のカイガラムシ及びサシガメ (*Rhodnius sp.*) が挙げられる。

【0095】

鱗翅目害虫として、例えば、チャハマキ (*Homona magnanima*)、コカクモンハマキ (*Adoxophyes orana*)、テングハマキ (*Sparganotthis pilleriana*)、ナシヒメシンクイ (*Grapholitha molesta*)、マメシンクイガ (*Leguminivora glycinivorella*)、コドリング (*Laspeyresia pomonella*)、*Eucosma sp.*、*Lobesia botrana* 等のハマキガ類、ブドウホソハマキ (*Eupoecilia ambiguella*)、等のホソハマキガ類、*Bambalina sp.* 等のミノガ類、コクガ (*Nemapogon granelius*)、イガ (*Tineapellionella*) 等のヒロズコガ類、ギンモンハモグリガ (*Lyonetiapruniifoliella*) 等のハモグリガ類、キンモンホソガ (*Phyllonorycter ringoniella*) 等のホソガ類、ミカンハモグリガ (*Phyllocnistis citrella*) 等のコハモグリガ類、コナガ (*Plutella xylostella*)、*Prays citri* 等のスガ類、ブドウスカシバ (*Nokona vegale*)、*Synanthedon sp.* 等のスカシバ類、ワタアカミムシ (*Pectinophora gossypiella*)、ジャガイモガ (*Phthorimaea operculella*)、*Stomopteryx sp.* 等のキバガ類、モモシンクイガ (*Carposina niponensis*) 等のシンクイガ類、イラガ (*Monema flavescens*) 等のイラガ類、ニカメイガ (*Chilo suppressalis*)、コブノメイガ (*Cnaphalocrocis medinalis*)、*Ostrinia nubilalis*、アワノメイガ (*Ostrinia furnacalis*)、ハイマダラノメイガ (*Hellula undalis*)、ハチミツガ (*Galleria mellonella*)、*Elasmopalpus lignosellus*、*Loxostege sticticalis* 等のメイガ類、モンシロチョウ (*Pieris rapae*) 等のシロチョウ類、ヨモギエダシヤク (*Ascotisselenaria*) 等のシヤクガ類、オビカレハ (*Malacosoma neustria*) 等のカレハガ類、*Manduca sexta* 等のスズメガ類、チャドクガ (*Euproctis pseudoconspersa*)、マイマイガ (*Lymantria dispar*) 等のドクガ類、アメリカシロヒトリ (*Hyphantria cunea*) 等のヒトリガ類、タバコバッドワーム (*Heliothis virescens*)、ボールワーム (*Helicoverpa zea*)、シロイチモジヨトウ (*Spodoptera exigua*)、オオタバコガ (*Helicoverpa armigera*)、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、ヨトウガ (*Mamestra brassicae*)、タマナヤガ (*Agrotis ipsilon*)、アワヨトウ (*Pseudaletia separata*) 及びイラクサキンウバ (*Trichoplusia ni*) 等のヤガ類が挙げられる。

【0096】

鞘翅目害虫として、例えば、ドウガネブイブイ (*Anomala cuprea*)、マメコガネ (*Popillia japonica*)、ヒメコガネ (*Anomala rufocuprea*)、*Eutheolarugiceps* 等のコガネムシ類、ワイヤーワーム (*Agricotes sp.*)、*Conodeus sp.* 等のコメツキムシ類、ニジュウヤホシテントウ (*Epilachna vigintioctopunctata*)、インゲンテントウムシ (*Epilachna varivestis*) 等のテントウムシ類、コクヌストモドキ (*Tribolium castaneum*) 等のゴミムシダマシ類、ゴマダラカミキリ (*Anoplophora malasiaca*)、マツノマ

ダラカミキリ (*Monochamus alternatus*) 等のカミキリムシ類、インゲンマメゾウムシ (*Acanthoscelides obtectus*)、アズキゾウムシ (*Callosobruchus chinensis*) 等のマメゾウムシ類、コロラドハムシ (*Leptinotarsa decemlineata*)、コーンルートワーム (*Diabrotica* sp.)、イネドクオイムシ (*Oulema oryzae*)、テンサイトビハムシ (*Chaetocnema concinna*)、*Phaedon cochlearias*、*Oulema melanopus*、*Dicladispa armigera* 等のハムシ類、*Apion godmani* 等のホソクチゾウムシ類、イネミズゾウムシ (*Lissorhopterus oryzophilus*)、ワタミゾウムシ (*Anthonomus grandis*) 等のゾウムシ類、コクゾウムシ (*Sitophilus zeamais*) 等のオサゾウムシ類、キクイムシ類、カツオブシムシ類及びシバンムシ類が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0097】

双翅目害虫として、例えば、キリウジガガンボ (*Tipula aino*)、イネユスリカ (*Chironomus oryzae*)、イネシントメタマバエ (*Orseolia oryzae*)、チチュウカイミバエ (*Ceratitis capitata*)、イネミギワバエ (*Hydrellia griseola*)、オウトウシヨウジヨウバエ (*Drosophila suzuki*)、フリッツフライ (*Oscinella frit*)、イネカラバエ (*Chlorops oryzae*)、インゲンモグリバエ (*Ophiomyia phaseoli*)、マメハモグリバエ (*Liriomyza trifolii*)、アカザモグリハナバエ (*Pegomya hyoscyami*)、タネバエ (*Delia platura*)、ソルガムフライ (*Atherigona soccata*)、イエバエ (*Musca domestica*)、ウマバエ (*Gastrophilus* sp.)、サシバエ (*Stomoxys* sp.)、ネッタイシマカ (*Aedes aegypti*)、アカイエカ (*Culex pipiens*)、シナハマダラカ (*Anopheles sinensis*) 及びコガタアカイエカ (*Culex tritaeniorhynchus*) が挙げられる。

【0098】

膜翅目害虫として、例えば、クキバチ類 (*Cephus* sp.)、カタビロコバチ (*Harmolita* sp.)、カブラハバチ (*Athalia rosae*)、スズメバチ (*Vespa mandarina*) 及びファイアーアント類が挙げられる。

【0099】

直翅目害虫として、例えば、チャバネゴキブリ (*Blattella germanica*)、ワモンゴキブリ (*Periplaneta americana*)、ケラ (*Gryllotalpa africana*)、バッタ (*Locusta migratoria migratorioides*) 及び *Melanoplus sanguinipes* が挙げられる。

【0100】

シロアリ目害虫として、例えば、ヤマトシロアリ (*Reticulitermes speratus*)、イエシロアリ (*Coptotermes formosanus*) 及びダイコクシロアリ (*Cryptotermes domesticus*) が挙げられる。

【0101】

アザミウマ目害虫として、例えば、チャノキイロアザミウマ (*Scirtothrips dorsalis*)、ミナミキイロアザミウマ (*Thrips palmi*)、クロトンアザミウマ (*Heliothrips haemorrhoidalis*)、ミカンキイロアザミウマ (*Frankliniella occidentalis*) 及びイネクダアザミウマ (*Haplothrips aculeatus*) が挙げられる。

【0102】

ハダニ類として、例えば、ナミハダニ (*Tetranychus urticae*)、カンザワハダニ (*Tetranychus kanzawai*)、ミカンハダニ (*Pano*

nychus citri)、リンゴハダニ(Panonychus ulmi)、イエローマイト(Eotetranychus carpini)、テキサスシトラスマイト(Eotetranychus banksi)、ミカンサビダニ(Aculops pelekassii)、チャノホコリダニ(polyphagotarsonemus latus)、ヒメハダニ(Brevipalpus sp.)、ロビンネダニ(Rhizoglyphus robini)及びケナガコナダニ(Tyrophagus putrescentiae)が挙げられる。

【0103】

植物寄生性線虫類として、例えば、サツマイモネコブセンチュウ(Meloidogyne incognita)、ネグサレセンチュウ(Pratylenchus sp.)、ダイズシストセンチュウ(Heterodera glycines)、イネシンガレセンチュウ(Aphelenchoides besseyi)及びマツノザイセンチュウ(Bursaphelenchus lignicolus)が挙げられる。

10

【0104】

その他有害動物、不快動物、衛生害虫及び寄生虫として、例えば、スクリミンゴガイ(Pomacea canaliculata)、ナメクジ(Incilaria sp.)、アフリカマイマイ(Achatina fulica)等の腹足綱類(Gastropoda)、ダンゴムシ(Armadillidium sp.)、ワラジムシ、ムカデ等の等脚目類(Isopoda)、Liposcelis sp.等のチャタテムシ類、Ctenolepisma sp.等のシミ類、Pulex sp.、Ctenocephalides sp.等のノミ類、Trichodectes sp.等のハジラミ類、Cimex sp.等のトコジラミ類、オウシマダニ(Boophilus microplus)、フタトゲチマダニ(Haemaphysalis longicornis)等の動物寄生性ダニ類及びヒョウヒダニ類等が挙げられる。

20

【0105】

更に、本発明化合物は、有機リン系化合物、カーバメート系化合物、合成ピレスロイド系化合物、アシルウレア系化合物又は既存の殺虫剤に抵抗性を示す害虫に対しても有効である。

【0106】

【実施例】

以下に、実施例、製剤例及び試験例を挙げて本発明化合物を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【0107】

〔実施例1〕

N - (2, 2 - ジメトキシエチル) - 4 - (トリフルオロメチル)ニコチンアミド (工程 A - 1)

2, 2 - ジメトキシエチルアミン(10.8 g, 102 mmol)の酢酸エチル溶液(130 ml)に、炭酸水素ナトリウム(8.82 g, 105 mmol)および水(90 ml)を加えて、0 に冷却した。氷冷下、4 - (トリフルオロメチル)ニコチノイルクロライド(21.5 g, 102 mol)の酢酸エチル溶液(50 ml)を加え、室温で約3時間攪拌した。反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。抽出液を塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。残渣をジイソプロピルエーテルで洗いこみながら吸引濾過し、N - (2, 2 - ジメトキシエチル) - 4 - (トリフルオロメチル)ニコチンアミド(26.9 g, 収率94.0%)を得た。

40

¹H - NMR (200 MHz, CDCl₃) : 8.86 (2H, d, J = 5.4), 7.59 (1H, d, J = 5.1), 6.10 (1H, brd. s), 4.49 (1H, t, J = 5.2), 3.62 (2H, t, J = 5.6), 3.44 (6H, s)

N - [(2 - ヒドロキシイミノ)エチル] - 4 - (トリフルオロメチル)ニコチンアミド (化合物番号1) (工程 A - 2)

50

N - (2 , 2 - ジメトキシエチル) - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (1 0 . 0 g , 3 6 . 0 m m o l) のエタノール溶液 (1 8 0 m l) に、水 (6 0 m l) 及びヒドロキシルアミン塩酸塩 (3 . 7 5 g , 5 4 . 0 m m o l) を加え、1 0 0 で1 時間加熱還流した。その後反応溶液濃縮し、残渣を炭酸水素水溶液に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。抽出液を塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。残渣をジエチルエーテルで洗いこみながら吸引濾過し、標記化合物 (7 . 9 2 g , 収率 8 9 . 2 %) を得た。オキシム部分は、約 1 : 1 の幾何異性混合物となった。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO - d_6) : 1 1 . 2 1 (0 . 5 H , s) , 1 0 . 8 5 (0 . 5 H , s) , 9 . 1 3 - 8 . 8 3 (2 H , m) , 7 . 8 6 - 7 . 8 3 (1 H , m) , 7 . 3 2 (0 . 5 H , t , J = 5 . 3) , 6 . 6 9 (0 . 5 H , t , J = 4 . 0) , 4 . 1 2 - 3 . 9 6 (2 H , m)

融点 : 1 2 6 - 1 3 3

【 0 1 0 8 】

〔 実施例 2 〕

N - { 2 - [(メトキシメトキシ) イミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 2 3) (工程 B)

N - [(2 - ヒドロキシイミノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (2 0 0 m g , 0 . 8 0 m m o l) のテトラヒドロフラン溶液 (5 m l) を氷令下、カリウム t - ブトキシド (1 0 0 m g , 0 . 9 0 m m o l) 、及びメトキシメチルクロライド (6 8 . 0 μ l , 0 . 9 0 m m o l) を加え、氷冷下、1 時間攪拌した。その後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。抽出液を塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。残渣を薄層クロマトグラフィー (ジクロロメタン : アセトン = 3 : 1) で精製し、再度薄層クロマトグラフィー (クロロホルム : メタノール = 1 0 : 1) で精製し、標記化合物 (2 8 . 1 m g , 収率 1 2 . 1 %) を得た。オキシム部分は、約 1 : 1 の幾何異性混合物となった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : 8 . 8 8 - 8 . 8 5 (2 H , m) , 7 . 6 6 - 7 . 5 9 (1 . 6 H , m) , 6 . 9 2 (0 . 4 H , t , J = 4 . 4) , 6 . 6 0 , 6 . 5 0 (1 H , b r d . s , b r d . s) , 5 . 1 4 , 5 . 0 5 (2 H , s , s) , 4 . 3 9 - 4 . 3 4 4 . 3 1 - 4 . 2 6 (2 H , m , m) , 3 . 4 5 , 3 . 4 2 (3 H , s , s)

物性 : 油状物

【 0 1 0 9 】

〔 実施例 3 〕

N - { 2 - [(エトキシカルボニルアミノ) イミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 2 4 3) (工程 B)

N - (2 , 2 - ジメトキシエチル) - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (1 5 0 m g , 0 . 5 4 m m o l) の酢酸エチル溶液 (6 m l) に、水 (2 m l) 、エチルカーバゼート (8 3 . 0 m g , 0 . 6 5 m m o l) 及び酢酸 (1 5 4 μ l , 2 . 7 0 m m o l) を加え、室温で1 時間攪拌した。その後1 0 0 で2 時間加熱還流を行った後、濃塩酸 2 滴加え、更に1 0 0 で2 時間加熱還流した。反応溶液を水に注ぎ、炭酸水素ナトリウムで中和後、酢酸エチルで抽出した。抽出液を塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。残渣を薄層クロマトグラフィー (酢酸エチル) で精製し、標記化合物 (5 4 . 9 m g , 収率 3 1 . 9 %) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : 8 . 8 7 - 8 . 5 0 (2 H , m) , 8 . 1 8 (1 H , b r d . s) , 7 . 5 9 (1 H , d , J = 5 . 1) , 7 . 4 2 (1 H , b r d . t) , 4 . 3 3 - 4 . 0 7 (4 H , m) , 1 . 3 3 - 1 . 2 2 (3 H , m) 融点 : 1 7 2 - 1 7 8

【 0 1 1 0 】

〔 実施例 4 〕

N - [2 - (メトキシイミノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (

10

20

30

40

50

化合物番号 2) (工程 A - 2)

N - (2 , 2 - ジメトキシエチル) - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (10 . 0 g , 36 . 0 mmol) のエタノール溶液 (180 ml) に、水 (60 ml) 及び、メトキシアミン塩酸塩 (3 . 60 g , 43 . 2 mmol) を加え、100 で1時間加熱還流した。その後反応溶液濃縮し、残渣を炭酸水素水溶液に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。残渣をジイソプロピルエーテルで洗いこみながら濾取し、標記化合物 (8 . 25 g , 収率 87 . 8 %) を得た。オキシム部分は、E 体 : Z 体 = 約 4 : 3 の幾何異性混合物となった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8 . 89 - 8 . 85 (2 H , m) , 7 . 61 (1 H , d , J = 4 . 4) , 7 . 50 (0 . 6 H , t , J = 4 . 0) , 6 . 83 (0 . 4 H , t , J = 4 . 6) , 6 . 47 , 6 . 35 (1 H , brd . s , brd . s) , 4 . 32 - 4 . 22 (2 H , m) , 3 . 93 (1 . 2 H , s) , 3 . 85 (1 . 8 H , s) 物性 : アモルファス

【 0 1 1 1 】

更に、実施例 1 - 4 の何れかの方法に順じて以下の化合物を製造した。

【 0 1 1 2 】

N - [2 - (エトキシイミノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 3)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8 . 86 - 8 . 80 (2 H , m) , 7 . 61 - 7 . 57 (1 H , m) , 7 . 49 (0 . 5 H , t , J = 4 . 0) , 6 . 79 (0 . 5 H , t , J = 4 . 5) , 6 . 67 (1 H , brd . s) , 4 . 32 - 4 . 04 (4 H , m) , 1 . 31 - 1 . 25 (3 H , m)

物性 : アモルファス

【 0 1 1 3 】

N - [2 - (tert - ブトキシイミノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 10)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8 . 88 - 8 . 84 (2 H , m) , 7 . 62 - 7 . 59 (1 H , m) , 7 . 47 (0 . 6 H , t , J = 3 . 9) , 6 . 81 (0 . 4 H , t , J = 4 . 4) , 6 . 56 , 6 . 45 (1 H , brd . s , brd . s) , 4 . 33 - 4 . 23 (2 H , m) , 1 . 29 , 1 . 27 (9 H , s , s)

物性 : 油状物

【 0 1 1 4 】

N - [2 - (アリルオキシイミノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 15)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8 . 86 - 8 . 79 (2 H , m) , 7 . 60 - 7 . 51 (1 . 5 H , m) , 6 . 82 (0 . 5 H , t , J = 4 . 4) , 6 . 68 (1 H , brd . s) , 6 . 06 - 5 . 87 (1 H , m) , 5 . 35 - 5 . 21 (2 H , m) , 4 . 63 - 4 . 53 (2 H , m) , 4 . 33 - 4 . 20 (2 H , m)

融点 : 38 - 41

【 0 1 1 5 】

N - [2 - (アリルオキシイミノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 16)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8 . 88 - 8 . 84 (2 H , m) , 7 . 65 - 7 . 55 (1 . 7 H , m) , 6 . 93 (0 . 3 H , t , J = 4 . 4) , 6 . 50 , 6 . 42 (1 H , brd . s , brd . s) , 4 . 72 (0 . 6 H , d , J = 2 . 2) , 4 . 65 (1 . 4 H , d , J = 2 . 2) , 4 . 36 - 4 . 26 (2 H , m) , 2 . 51 - 2 . 47 (1 H , m) 物性 : ガム状

【 0 1 1 6 】

10

20

30

40

50

N - [2 - (エトキシメトキシイミノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチン
アミド (化合物番号 24)

¹H - NMR (CDCl₃) : 8.88 - 8.85 (2H, m), 7.64 - 7.59 (1.7H, m), 7.27 (0.3H, t, J = 4.4), 6.65, 6.37 (1H, brd.s), 5.19 (0.6H, s), 5.11 (1.4H, s), 4.38 - 4.26 (2H, m), 3.74 - 3.61 (2H, m), 1.29 - 1.18 (3H, m) 物性 : 油状物

【 0117 】

N - [2 - (メチルチオメトキシイミノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチン
アミド (化合物番号 27)

¹H - NMR (CDCl₃) : 8.89 - 8.86 (2H, m), 7.62 - 7.56 (1.6H, m), 6.93 (0.4H, t, J = 4.4), 5.20 (0.8H, s), 5.11 (1.2H, s), 4.37 - 4.26 (2H, s), 2.27 (1.8H, s), 2.22 (1.2H, s)

物性 : ガム状

【 0118 】

N - [2 - (シアノメトキシイミノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチン
アミド (化合物番号 30)

¹H - NMR (CDCl₃) : 8.87 - 8.81 (2H, m), 7.64 - 7.59 (1.5H, m), 6.98 (0.5H, t, J = 4.4), 6.65 (1H, brd.s), 4.77 (1H, s), 4.69 (1H, s), 4.35 - 4.27 (2H, m) 物性 : アモルファス

【 0119 】

N - [2 - (メトキシカルボニルメトキシイミノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル)
ニコチンアミド (化合物番号 31)

¹H - NMR (CDCl₃) : 8.87 - 8.85 (2H, m), 7.66 - 7.56 (1.8H, m), 7.01 (0.2H, m), 6.53 (1H, brd.s), 4.69 (0.4H, s), 4.60 (1.6H, s), 4.38 - 4.27 (2H, m), 3.76 (2.4H, s), 3.71 (0.6H, s)

物性 : アモルファス

【 0120 】

N - [2 - (カルバモイルメトキシイミノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチン
アミド (化合物番号 33)

¹H - NMR (CDCl₃) : 8.87 - 8.30 (2H, m), 7.68 - 7.59 (1.6H, m), 6.86 (0.4H, t, J = 4.8), 6.95 (1H, brd.s), 6.18 (0.8H, brd.s), 5.81 (1.2H, brd.s), 4.60 (0.8H, s), 4.48 (1.2H, s), 4.38 - 4.24 (4H, m) 融点 : 102 - 110

【 0121 】

N - [2 - (メトキシエトキシイミノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチン
アミド (化合物番号 35)

¹H - NMR (CDCl₃) : 8.87 - 8.73 (2H, m), 7.61 - 7.54 (1.8H, m), 6.94 (0.2H, t, J = 4.8), 6.59 (1H, brd.s), 4.29 - 4.10 (4H, m), 3.62 - 3.50 (2H, m), 3.38 (2.4H, s), 3.38 (0.6H, s)

物性 : アモルファス

【 0122 】

N - [2 - (ベンジルオキシイミノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチン
アミド (化合物番号 37)

10

20

30

40

50

ミド (化合物番号 37)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.85 - 8.76 (2H, m), 7.59 - 7.29 (6.5H, m), 6.84 (0.5H, t, $J = 4.4$), 6.53 (1H, brd.s), 5.14, 5.07 (2H, s, s), 4.34 - 4.19 (2H, m) 物性: アモルファス

【0123】

N - { 2 - [(2 - メチルベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 38)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.88 - 8.81 (2H, m), 7.62 - 7.56 (1.4H, m), 7.30 - 7.18 (4H, m), 6.87 (0.6H, t, $J = 4.4$), 6.54, 6.28 (1H, brd.s, brd.s), 5.18 (1.2H, s), 5.10 (0.8H, s), 4.35 - 4.23 (2H, m), 2.35 (3H, s)

10

物性: アモルファス

【0124】

N - { 2 - [(3 - メチルベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 39)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.88 - 8.81 (2H, m), 7.61 - 7.57 (1.4H, m), 7.27 - 7.11 (4H, m), 6.87 (0.6H, t, $J = 4.4$), 6.43, 6.32 (1H, brd.s, brd.s), 5.11 (1.2H, s), 5.04 (0.8H, s), 4.36 - 4.23 (2H, m), 2.34 (3H, s)

20

物性: アモルファス

【0125】

N - { 2 - [(4 - メチルベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 40)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.87 - 8.79 (2H, m), 7.61 - 7.53 (1.4H, m), 7.22 - 7.13 (4H, m), 6.86 (0.6H, t, $J = 4.4$), 6.48, 6.33 (1H, brd.s, brd.s), 5.10 (1.2H, s), 5.03 (0.8H, s), 4.34 - 4.21 (2H, m), 2.34 (3H, s)

30

物性: アモルファス

【0126】

N - { 2 - [(2 - クロロベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 41)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.88 - 8.79 (2H, m), 7.63 - 7.58 (1.4H, m), 7.39 - 7.23 (4H, m), 6.93 (0.6H, t, $J = 4.4$), 6.47 (1H, brd.s), 5.25 (1.2H, s), 5.20 (0.8H, s), 4.36 - 4.23 (2H, m)

40

融点: 94 - 96

【0127】

N - { 2 - [(3 - クロロベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 42)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.89 - 8.83 (2H, m), 7.61 - 7.56 (1.4H, m), 7.33 - 7.22 (4H, m), 6.87 (0.6H, t, $J = 4.4$), 6.38, 6.28 (1H, brd.s, brd.s), 5.11 (1.2H, s), 5.04 (0.8H, s), 4.37 - 4.32 (1.2H, m), 4.27 - 4.23 (0.8H, m)

50

物性：アモルファス

【0128】

N - { 2 - [(4 - クロロベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 4 3)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8.88 - 8.81 (2H, m), 7.61 - 7.54 (1.4H, m), 7.35 - 7.24 (4H, m), 6.86 (0.6H, t, J = 4.4), 6.37 (1H, brd.s), 5.10 (1.2H, s), 5.03 (0.8H, s), 4.35 - 4.30 (1.2H, m), 4.26 - 4.22 (0.8H, m)

融点：97 - 99

10

【0129】

N - { 2 - [(2 - シアノベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 4 4)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8.89 - 8.82 (2H, m), 7.69 - 7.43 (5.4H, m), 6.95 (0.6H, t, J = 4.6), 6.55 (1H, brd.s), 5.32 (1.2H, s), 5.25 (0.8H, s), 4.37 (1.2H, t, J = 5.5), 4.26 (0.8H, t, J = 4.6)

融点：87 - 90

20

【0130】

N - { 2 - [(3 - シアノベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 4 5)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8.89 - 8.84 (2H, m), 7.67 - 7.59 (4H, m), 7.47 - 7.41 (1.3H, m), 6.87 (0.7H, t, J = 4.6), 5.19 (1.4H, s), 5.12 (0.6H, s), 4.40 - 4.35 (1.4H, m), 4.28 - 4.23 (0.6H, m)

物性：アモルファス

【0131】

N - { 2 - [(4 - シアノベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 4 6)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8.89 - 8.84 (2H, m), 7.62 - 7.43 (5.3H, m), 6.87 (0.7H, t, J = 4.4), 6.29 (1H, brd.s), 5.16 (1.4H, s), 5.09 (0.6H, s), 4.39 - 4.34 (1.4H, m), 4.28 - 4.24 (0.6H, m)

融点：89 - 92

40

【0132】

N - { 2 - [(2 - メトキシベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 4 7)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8.88 - 8.78 (2H, m), 7.61 - 7.56 7.32 - 7.25 6.97 - 6.80 (6H, m), 6.52 (1H, brd.s), 5.19 (0.8H, s), 5.14 (1.2H, s), 4.33 - 4.22 (2H, m), 3.83 (1.8H, s), 3.69 (1.2H, s)

物性：アモルファス

【0133】

N - { 2 - [(3 - メトキシベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 4 8)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8.87 - 8.79 (2H, m), 7.60 -

50

7.56 (1.8H, m), 7.30 - 7.23 (1H, m), 6.93 - 6.83 (3.2H, m), 6.50 (1H, brd.s), 5.12 (0.4H, s), 5.05 (1.6H, s), 4.36 - 4.31 (0.4H, m), 4.26 - 4.22 (1.6H, m) 3.80 (3H, s)

物性：アモルファス

【0134】

N - { 2 - [(4 - メトキシベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 49)

¹H - NMR (CDCl₃) : 8.87 - 8.78 (2H, m), 7.61 - 7.51 (1.7H, m), 7.29 - 7.24 (2H, m), 6.90 - 6.83 (2.3H, m), 6.51 (1H, brd.s), 5.07 (0.6H, s), 5.00 (1.4H, s), 4.32 - 4.21 (2H, m), 3.80 (3H, s)

物性：アモルファス

【0135】

N - { 2 - [(2 - トリフルオロメチルベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 50)

¹H - NMR (CDCl₃) : 8.86 - 8.77 (2H, m), 7.67 - 7.34 (5.4H, m), 6.87 (0.6H, t, J = 4.4), 6.48 (1H, brd.s), 5.33 (0.8H, s), 5.28 (1.2H, s), 4.36 - 4.31 (1.2H, m), 4.26 - 4.21 (0.8H, m)

融点：72 - 78

【0136】

N - { 2 - [(3 - トリフルオロメチルベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 51)

¹H - NMR (CDCl₃) : 8.85 - 8.79 (2H, m), 7.69 - 7.38 (5.4H, m), 6.85 (0.6H, t, J = 4.4), 6.45 (1H, brd.s), 5.17 (0.8H, s), 5.10 (1.2H, s), 4.35 - 4.30 (1.2H, m), 4.24 - 4.20 (0.8H, m)

融点：80 - 84

【0137】

N - { 2 - [(4 - トリフルオロメチルベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 52)

¹H - NMR (CDCl₃) : 8.85 - 8.80 (2H, m), 7.68 - 7.56 7.46 - 7.42 (5.4H, m), 6.85 (0.6H, t, J = 4.4), 6.42 (1H, brd.s), 5.18 (1.2H, s), 5.11 (0.8H, s), 4.37 - 4.31 (1.2H, m) 4.25 - 4.20 (0.8H, m)

融点：89 - 94

【0138】

N - { 2 - [(2 - フルオロベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 53)

¹H - NMR (CDCl₃) : 8.86 - 8.77 (2H, m), 7.59 - 7.52, 7.39 - 7.30, 7.28 - 6.96, 6.89 - 6.84 (6H, m), 6.53 (1H, brd.s), 5.19 (0.8H, s), 5.13 (1.8H, s), 4.32 - 4.20 (2H, m)

融点：86 - 89

【0139】

10

20

30

40

50

N - { 2 - [(3 - フルオロベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 5 4)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.88 - 8.81 (2 H , m) , 7.60 - 7.56 (1.5 H , m) , 7.36 - 7.25 , 7.12 - 7.03 (4 H , m) , 6.86 (0.5 H , t , $J = 4.6$) , 6.41 , 6.33 (1 H , brd . s , brd . s) , 5.13 (1 H , s) , 5.06 (1 H , s) , 4.37 - 4.32 , 4.26 - 4.21 (2 H , m)

物性 : アモルファス

【 0 1 4 0 】

N - { 2 - [(4 - フルオロベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 5 5)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.89 - 8.81 (2 H , m) , 7.62 - 7.54 7.36 - 7.31 6.88 - 6.84 (6 H , m) , 6.42 (1 H , brd . s) , 5.10 (0.6 H , s) , 5.10 (1.4 H , s) , 4.26 - 4.17 (0.6 H , m) 4.14 - 4.06 (1.4 H , m)

物性 : アモルファス

【 0 1 4 1 】

N - { 2 - [(3 , 5 - ジフルオロベンジル) オキシミノ] エチル } - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 5 6)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.88 - 8.83 (2 H , m) , 7.62 - 7.58 (1.6 H , m) , 6.89 - 6.68 (4.4 H , m) , 6.37 (1 H , brd . s) , 5.10 (0.8 H , s) , 5.03 (1.2 H , s) , 4.39 - 4.33 (1.2 H , m) 4.27 - 4.22 (0.8 H , m)

物性 : アモルファス

【 0 1 4 2 】

N - [2 - (プロピオニルオキシミノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 5 8)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.86 - 8.72 (2 H , m) , 7.86 (0.8 H , t , $J = 4.4$) , 7.62 - 7.58 (1.2 H , m) , 7.03 (1 H , brd . s) , 4.42 - 4.37 (2 H , m) , 2.42 (2 H , m) , 1.19 (3 H , m)

物性 : ガム状

【 0 1 4 3 】

N - [2 - (シクロプロピルカルボニルオキシミノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 6 1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.86 - 8.84 (2 H , m) , 7.89 (1 H , t , $J = 4.4$) , 7.59 (1 H , d , $J = 5.1$) , 7.15 (1 H , brd . s) , 4.42 - 4.28 (2 H , m) , 1.70 - 1.62 (1 H , m) , 1.29 - 0.91 (4 H , m)

物性 : アモルファス

【 0 1 4 4 】

N - [2 - (ベンゾイルオキシミノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 6 5)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.89 - 8.84 (2 H , m) , 8.10 - 8.00 (3 H , m) , 7.66 - 7.44 (4 H , m) , 7.27 (1 H , brd . s) , 4.49 (2 H , t , $J = 4.95$)

物性 : アモルファス

【 0 1 4 5 】

10

20

30

40

50

N - [2 - (メトキシカルボニルオキシミノ)エチル] - 4 - (トリフルオロメチル)ニコチンアミド (化合物番号 70)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.86 - 8.84 (2H, m), 7.86 (0.8H, t, $J = 4.58$), 7.61 - 7.59 (1.2H, m), 6.89 (1H, brd.s), 4.40 (2H, t, $J = 5.13$), 3.88 (3H, s)

融点: 129 - 131

【0146】

N - [2 - (エトキシカルボニルオキシミノ)エチル] - 4 - (トリフルオロメチル)ニコチンアミド (化合物番号 71)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.86 - 8.84 (2H, m), 7.85 (1H, t, $J = 4.6$), 7.59 (1H, d, $J = 5.1$), 6.88 (1H, brd.s), 4.40 (2H, m), 4.28 (2H, q, $J = 7.1$), 1.35 (3H, t, $J = 7.1$)

物性: アモルファス

【0147】

N - [2 - (フェニルオキシミノ)エチル] - 4 - (トリフルオロメチル)ニコチンアミド (化合物番号 79)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.88 - 8.86 (2H, m), 7.87 (0.5H, t, $J = 4.0$), 7.62 - 7.59 (1H, m), 7.35 - 7.00 (5.5H, m), 6.58, 6.47 (1H, brd.s, brd.s), 4.56 - 4.35 (2H, m)

物性: アモルファス

【0148】

N - [3 - (ヒドロキシミノ)プロピル] - 4 - (トリフルオロメチル)ニコチンアミド (化合物番号 80)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.77 - 8.72 (2H, m), 8.63 (1H, brd.s), 7.55 - 7.48 (1.6H, m), 6.85 (0.4H, t, $J = 5.8$), 6.83 (1H, brd.s), 3.73 - 3.61 (2H, m), 2.77 - 2.67 (0.8H, m), 2.57 - 2.48 (1.2H, m)

融点: 100 - 102

【0149】

N - [3 - (メトキシミノ)プロピル] - 4 - (トリフルオロメチル)ニコチンアミド (化合物番号 81)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.86 - 8.83 (2H, m), 7.58 (1H, d, $J = 5.1$), 7.45 (0.6H, t, $J = 4.7$), 6.77 (0.4H, t, $J = 5.8$), 6.40, 6.25 (1H, brd.s, brd.s), 3.86 (1.2H, s), 3.81 (1.8H, s), 3.80 - 3.59 (2H, m), 2.71 - 2.62 (0.8H, m), 2.56 - 2.48 (1.2H, m)

融点: 77 - 79

【0150】

N - [3 - (エトキシミノ)プロピル] - 4 - (トリフルオロメチル)ニコチンアミド (化合物番号 82)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.85 - 8.79 (2H, m), 7.59 - 7.56 (1H, m), 7.46 (0.6H, t, $J = 4.9$), 6.78 (0.4H, t, $J = 5.7$), 6.46 (1H, brd.s), 4.15 - 4.00 (2H, m), 3.75 - 3.59 (2H, m), 2.71 - 2.47 (2H, m), 1.29 - 1.14 (3H, m)

10

20

30

40

50

融点：49 - 51

【0151】

N - [3 - (tert - ブトキシミノ) プロピル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 89)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.85 - 8.81 (2H, m), 7.58 - 7.56 (1H, m), 7.43 (0.6H, $J = 4.6$), 6.79 (0.4H, t, $J = 5.9$), 6.44 (1H, brd.s), 3.77 - 3.58 (2H, m), 2.70 - 2.48 (2H, m), 1.21 (9H, s)

物性：油状物

10

【0152】

N - [4 - (ヒドロキシミノ) ブチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 122)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.82 - 8.78 (2H, m), 7.57 (1H, d, $J = 5.1$), 7.45 (0.5H, t, $J = 5.7$), 6.74 (0.5H, t, $J = 6.0$), 6.58 (1H, brd.s), 3.54 - 3.43 (2H, m), 2.52 - 2.42 (1H, m), 2.36 - 2.26 (1H, m), 1.98 - 1.75 (2H, m)

融点：100 - 102

【0153】

20

N - [4 - (メトキシミノ) ブチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 123)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.84 - 8.78 (2H, m), 7.57 (1H, d, $J = 5.1$), 7.41 (0.6H, t, $J = 5.9$), 6.69 (0.4H, t, $J = 5.9$), 6.35 (1H, brd.s), 3.83 (1.2H, s), 3.77 (1.8H, s), 3.55 - 3.42 (2H, m), 2.47 - 2.26 (2H, m), 1.92 - 1.73 (2H, m)

融点：59 - 61

【0154】

30

N - [2 - (メトキシミノ) - 1, 1 - ジメチルエチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 178)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.86 - 8.84 (2H, m), 7.58 (1H, d, $J = 5.4$), 7.41 (1H, s), 6.80 (1H, brd.s), 3.82 (3H, s), 1.66 (6H, s)

融点：87 - 89

【0155】

N - [2 - (メトキシミノ) - 2 - フェニルエチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 230)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.81 (1H, d, $J = 5.1$), 8.73 (1H, s), 7.82 - 7.77 (2H, m), 7.55 (1H, d, $J = 5.1$), 7.43 - 7.40 (3H, m), 6.69 (1H, brd.s), 4.70 (2H, d, $J = 6.1$), 4.03 (3H, s)

40

融点：119 - 124

【0156】

N - [2 - アミノ - 2 - (ヒドロキシミノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコチンアミド (化合物番号 242)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) : 9.12 (1H, s), 9.00 - 8.94 (1H, m), 8.91 (1H, d, $J = 5.1$), 8.86 (1H, s)

50

s), 7.83 (1H, d, J = 5.1), 5.39 (2H, s),
3.85 (2H, d, J = 5.6)

融点: 158 - 160

【0157】

エチル = 2 - [2 - (4 - トリフルオロメチルピリジン - 3 - イル) カルボニルアミノ]
エチリデンヒドラジンカルボキシラート (化合物番号 243)

¹H - NMR (CDCl₃) : 8.87 - 8.50 (2H, m), 8.18
(1H, brd.s), 7.59 (1H, d, J = 5.1), 7.42 (1H, brd.t),
4.33 - 4.07 (4H, m), 1.33 - 1.22
(3H, m)

融点: 172 - 178

【0158】

N - [2 - (tert - ブチルヒドラゾノ) エチル] - 4 - (トリフルオロメチル) ニコ
チンアミド (化合物番号 244)

¹H - NMR (CDCl₃) : 8.98 - 8.85 (2H, m) 7.61 - 7.
59 (1H, m), 7.11 (1H, t, J = 3.3), 6.79 (1H, brd.s)
4.22 - 4.19 (2H, m), 1.15 (9H, s)

物性: ガム状

【0159】

N - [(1S) - 2 - (メトキシイミノ) - 1 - メチルエチル] - 4 - (トリフルオロメ
チル) ニコチンアミド (化合物番号 165)

¹H - NMR (CDCl₃) : 8.88 - 8.86 (2H, m), 7.60 (1H, t, J = 5.4 Hz),
7.46 (1H, d, J = 3.4 Hz),
6.54 (1H, brd.s), 4.89 - 4.81 (1H, m), 3.84
(3H, s), 1.46 (3H, d, J = 6.8 Hz)

融点: 92 - 95

【0160】

以下の製剤例において、化合物及び補助剤の種類及び配合比率はこれらのみ限定されることなく広い範囲で変更可能である。また、以下の説明において、%は質量百分率を示す。

【0161】

〔製剤例1〕

乳剤

化合物番号1の化合物5%に、キシレン42.5%及びジメチルスルホキシド42.5%を加え溶解し、次いでこれにポリオキシエチレンヒマシ油エーテルとアルキルベンゼンスルホン酸カルシウムの混合物(8:2)10%を混合して乳剤とした。本剤は水で希釈し、散布液として使用する。

【0162】

〔製剤例2〕

水和剤

化合物番号1の化合物5%にカオリン79%及び珪藻土10%を混合し、更にラウリル硫酸ナトリウム3%及びリグニンスルホン酸ナトリウム3%を混合して微粉碎して水和剤を得た。本剤は水で希釈して散布液として使用する。

【0163】

〔製剤例3〕

粉剤

化合物番号1の化合物1%にタルクと炭酸カルシウムの混合物(1:1)99%を加え、混合後、粉碎して粉剤とした。本剤はこのまま散布して使用する。

【0164】

〔製剤例4〕

10

20

30

40

50

粒剤

化合物番号1の化合物2%をベントナイト微粉末30%、タルク66%、リグニンスルホン酸ナトリウム2%と混合した後、水を加えて均等になるまで混練する。次に造粒機を通して造粒し整粒機、乾燥機、篩を通すことにより粒径0.6~1.0mmの粒剤とした。本剤はこのまま土壌面に散布して使用する。

【0165】

〔製剤例5〕

油剤

化合物番号1の化合物0.1%を白灯油に溶解し、全体を100%とし油剤を得た。

【0166】

〔試験例1〕

モモアカアブラムシ殺虫試験

ビーカーに水(30ml)を入れ、葉柄が水に浸かるようにして小松菜の葉を1枚ビーカー内に立てかけた。前記小松菜の葉の裏面にモモアカアブラムシを5頭放飼し、産仔させた。放飼2日後、成虫を除去し、幼虫数を数えた。

【0167】

界面活性剤ニューコールNE-710F(登録商標、日本乳化剤株式会社製)2%を含水アセトン(95%含水)98%に溶解させ、溶液1を得た。次いで、分散剤ゴーセノールGLO5-S(登録商標、日本乳化剤株式会社製、0.2%水溶液)0.2%を水99.8%に溶解させ、溶液2を得た。

【0168】

本発明化合物(8mg)に、前記溶液1(0.4ml)、前記溶液2(0.4ml)及び水(8ml)を加え、更に、本発明化合物が100ppmとなるよう水でそれぞれ希釈した{展着剤としてグラミンS(登録商標、三共株式会社製)を0.01%になるように添加した。}。

【0169】

前記薬液8mlを回転式散布塔を用いて該小松菜の葉に散布した。小松菜の葉をビーカーに戻し、25、16時間：明、8時間：暗の恒温室に置いた。散布5日後に死虫数を調査し、死虫率を算出した。

【0170】

その結果、化合物番号1、2、3、10、15、16、23、24、27、30、31、33、35、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、58、61、65、70、71、79、80、81、82、89、122、123、165、178、230、242、243、244

は95%以上の死虫率を示した。

【0171】

【発明の効果】

本発明のニコチンアミド誘導体は、例えば、半翅目害虫、鱗翅目害虫、鞘翅目害虫、双翅目害虫、膜翅目害虫、直翅目害虫、シロアリ目害虫、アザミウマ目害虫、ハダニ類及び植物寄生性線虫等の広範囲の害虫に対して優れた防除効果を示す。

10

20

30

40

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C055 AA01 BA01 CA02 CA58 CB02 CB10 DA13
4H011 AC01 BB09 BC01 BC03 BC07 BC18 DA02 DA15 DA16 DC05
DC06 DD03