学会賞受賞論文

(奨励賞)

ケテンジチオアセタール誘導体の農薬への 応用に関する研究

谷 中国 昭

日本農薬化学研究所

Studies on the Application of Ketene Dithioacetals to Pesticides

Kuniaki TANINAKA

*Chemical Research Laboratories, Nihon Nohyaku Co., Ltd.,
Nishiyodogawa-ku, Osaka 555, Japan*

During the studies on the application of organic sulfur compounds to agricultural fungicides, some of ketene dithioacetals (**III**) were found to be effective for rice blast control. In order to prepare **III**, the reaction of carbon disulfide with active methylene compounds was investigated and a large number of related compounds were synthesized.

In those, one of the most potent compounds, isoprothiolane (**5b**, diisopropyl 1,3-dithiolane-2-ylidenemalonate) is now used practically as a systemic fungicide to control rice blast disease.

The structure-activity relationships of isoprothiolane analogs against rice blast were studied and summarized as follows.

Of the compounds with ring structure (**4**), only 1,3-dithiolanes showed high effect and systemic property. Those without ring structure (**3**) were lacked in systemic and persistent properties, though some of them showed strong fungicidal activity. Double bond and two sulfur atoms were necessary. That was to say, ketene dithioacetal structure in isoprothiolane was essential for rice blast control. The optimum size of alkyl groups in **5** seemed to be C₂-C₅ alkyl with 4-8 total carbon number. Thioester or amide analogs (**20**, **21**) were less active than the corresponding ester compounds.

An interesting property of isoprothiolane against planthopper was observed from the field tests on rice blast. That was the remarkable suppression of population density of planthoppers in the field. This discovery implies the importance of close observation to evaluate biological activities.

As one of another biological activity of **III**, strong fungicidal property against rice sheath blight was found in some compounds having 4-chloromethyl-1,3-dithiolane moiety.

はじめに

有機イオウ化合物は、合成農薬の中で大きな分野を占めている。たとえば農薬ハンドブック¹⁾には、農薬成分として244種の有機化合物が記載されており、その内で構成元素としてイオウを含むものは89種におよび、これらの化合物では、イオウ原子の存在が直接、間接的にその生物活性発現の場で、重要な役割を演じていること

が明らかにされている²⁾。

とくに、植物体内への浸透性、植物体内での活性化、効力の持続性、対象生物への選択性等の場面でイオウが関与する種々の重要な役割は、活性発現の機構を考察し、新しい生物活性物質を設計してゆく面からも注目に値する。

著者らは、合成イモチ薬の非水銀化が、有機塩素剤や有機リン剤の発見によって達成されたあとで、この両者

以外の系統の化合物から、これらを凌駕する新しいイモチ葉を見いだすため、有機イオウ化合物に着目し、その農業への応用を研究してきた。

新農薬イソプロチオラン (フジワン®) は、この研究で、著者らが見いだしたイオウを含む、新規な化学構造の浸透性イモチ病防除薬である³⁾。本稿ではイソプロチオランの母体となったケテンジオアセタール系化合物の合成や生物活性、構造と活性の関係について解説する。

ケテンジオアセタール類の合成

イオウを含む有機化合物を合成する場合、イオウ原子を構造中に組み込む方法として、硫化水素や単体イオウから工業的に得られる含イオウ有機合成試剤を利用し、有機合成化学的手法で目的化合物に導くのが常法である。二硫化炭素は、このような試剤として有用であり、有機イオウ化合物合成の出発物質として、その反応性は多様で、興味ある研究対象の一分野である^{4,5)}。著者らも、二硫化炭素から得られる既知、未知の多数の化合物を合成し、その生物活性を検討した。そして、Fig. 1 に示した ethyl 2-carbethoxy-3,3-bis(methylmercapto)acrylate (**3a**) がイモチに対し、イモチ菌接種後の散布 (治療効果試験) でかなりの活性を示すことを見だし

Fig. 1

Fig. 2

た⁶⁻⁸⁾。この発見を契機に、著者らは二硫化炭素と活性メチレン化合物、とくにマロン酸エステルとの反応について合成化学的な研究を開始した。

活性メチレン化合物 (I) と二硫化炭素から得られるジアニオン (II) をアルキル化し、ケテンジオアセタール類を合成する方法はよく知られた反応であるが⁹⁾、III 類の合成と、その複素環化合物合成への有用性が注目され、多様で興味ある研究対象となったのは比較的近年である¹⁰⁾。対象として研究された活性メチレン化合物は限ら

れており、これらに関しては F. C. V. Larsson らの報告に詳しく引用されている¹¹⁾。

とくにマロン酸エステルを対象にした研究は、1944 年の P. V. Laakso の仕事¹²⁾が最も古く、**3a** の合成法も記載されている。著者らが **3a** のイモチに対する活性を見いだした当時、この反応に関しては、彼らが明らかにした以上の知見は得られていなかった。またこの系統の誘導体についても、わずかに 4 化合物の合成例が報告されていたのみであった¹²⁻¹⁵⁾。その後 K. A. Jensen¹⁶⁾ らや L. Dalgaard¹⁷⁾ らが、マロン酸と二硫化炭素の反応について詳しい研究と、新しい誘導体を報告している。

マロン酸エステルも含め、一般に活性メチレンと二硫化炭素の反応では、塩基の種類と反応溶媒に関して、種々の検討がなされてきた。多くの場合不活性溶媒中で金属アルカリやハイドライド類で、活性メチレンのカルバニオンを生成させ、二硫化炭素を反応させる方法が採用されてきた⁹⁾。アルコール等の二硫化炭素に対して活性を示す溶媒の場合、R. Gompper らの例に見られる特別の反応操作が必要であった¹⁰⁾。

著者らは、この反応の溶媒、塩基、反応条件について研究を重ね、NaOH や KOH の濃厚水溶液を塩基に、水溶媒中でもこの反応はほぼ定量的に進行することを明らかにした^{18,19)}。中間に得られるジチオレート (2) は比較的安定な、結晶水をもった形で単離することも可能となり、Fig. 3 に示すように、**3, 4, 5** 類が容易に合成できた^{20,21)}。**2** はさらに、そのチオールの特性を利用し、**6** や **7** へ誘導することができ、新しく生成した 4 位の水酸基、カルボニル基の反応性を利用し、**8, 9** を合成した²²⁾。

マロン酸エステルで得られた知見を、ほかの活性メチレン化合物に適用することで、既知の方法より容易に多

Fig. 3

Fig. 4

くの誘導体を合成することが可能となった。

しかしアセト酢酸エステルの場合、この方法では水の存在のため、Fig. 4 に示したように脱アセチル化を生じ、**12** が得られた。酢酸エステル (**11**) のメチル基に二硫化炭素を反応させる試みは、種々の検討にもかかわらず成功しなかったため、この結果は **13** 類合成の簡便で優れた方法となった。

一方脱アセチルを伴わないで、**14** を合成する方法を検討し、DMSO や DMF 中で、無水の K_2CO_3 を用いれば、高収率で **14** が得られることを見だし、関連化合物 **15** 類を多数合成した^{23,24)}。

後述するように、ジチオラン型化合物に優れたイモチ効果が見られたので、この関連化合物のあるものは Fig.

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

5 に示すように、**5** を段階的に加水分解し、**16**, **17** の酸を得、クロライドにしてから、メルカプタン、アミン等と反応させ合成した²⁰⁾。またジチオラニウムカチオン (**23**) を利用する方法も検討し、1,3-ジチオラン類の一部を合成した²⁵⁾ (Fig. 6)。

ケテン構造をとらないジチオアセタールは、**5** の還元²⁴⁾、ケトエステル (**26**) のメルカプタール化で合成し²⁶⁾、生物活性に及ぼすケテン構造の意味を考

Fig. 8

察する材料とした (Fig. 7)。

ジチオラン環のイオウ原子を、他のヘテロ原子、酸素や窒素に置換し、生物活性との関係を知る目的で、Fig. 8 のように、チアゾリジン (**28**)、チオキソラン (**29**)、ジオキソラン (**31**)、イミダゾリジン (**32**) を合成した²⁴⁾。

ケテンジチオアセタールのイオウ原子 1 個を窒素に置

換したケテン-S, N-アセタール (**35**) の合成法として、 β 位に電子吸引基を有する **33** のメチルチオ基とアミンとの求核置換反応を利用する方法^{10,27)} がよく知られている。しかしこの方法では、電子吸引基やアミンの種類によって合成できる化合物に制限があり、メチルチオ基以外のアルキルチオ基での

検討はほとんどなされていない。そこで著者らは、活性メチレン化合物に、イオチオシアナートを反応させ、チオアミド (**34**) を得、これを S アルキル化して **36** に導く方法を検討し、この関連化合物を合成した^{28,29)} (Fig. 9)。

以上のように、**3a** のイモチ活性の発見を契機に、活

Fig. 9

性メチレンと二硫化炭素の反応を研究し、ケテンジチオアセタール類やその関連化合物を合成した。

生 物 活 性

新農薬創製の第一歩は、生物に対して何らかの活性(生物活性)をもつ化合物を見つけることであり、生物活性的確な評価が新農薬創製の間では最も重要である。生物活性の検定法として、*in vitro* で化合物が対象生物に示す、直接的活性を評価することも重要であるが、現在では、作物あるいは土壌を介在させた実験系で、chemical-host-parasite の間の総合的な関係から、作物保護の観点にたって生物活性を評価しようとする試みも、多く採用されてきている。

水稻の重要病害イモチ病でも *in vitro* の抗菌力と実際の防除効果の不一致が認められて以来^{30,31)}、稲体にイモチ菌を接種、発病させ、薬剤の効果を検定する *in vivo* の試験法がよりの確な評価法として多く採用されている。非水銀イモチ薬としての、有機リン剤、有機塩素剤の開発³¹⁻³³⁾も、試験用水稻の栽培・育生技術、これを用いるイモチ菌の接種、発病の研究の進歩によって、ポット試験で薬剤の効果が的確に評価できるようになったからこそ可能であったといえよう。

著者らも、合成化合物はこの方法で、イモチに対する活性を主体に検定した。当時、新しいイモチ薬剤には強い浸透移行性と効果の持続性がとくに要求されていたので、ポット試験で治療効果(接種後散布)と予防効果(接種前散布)を検定してから、効果のみられた化合物につ

いては、持続性と浸透移行性を詳しく検討した。このために薬剤散布後6日目にイモチ菌を接種し、新しく展開した新葉での効果を見る方法と、水耕試験で薬剤の吸収移行性を評価する方法を採用した³⁴⁾。

Table 1 に、ケテンジチオアセタール **3** のイモチに対する効果を示した³⁴⁾。治療効果の強い化合物 (**3e**, **3f**) や、予防効果を示す化合物も見られたが、持続性、浸透移行性に欠けた。治療効果(-1)と化合物の置換基 R^1 , R^2 の総炭素数との関係を図示すれば Fig. 10 が得られ、効果と炭素数の間にパラボリックな関係が認められた。

3 類の持続性、浸透移行性に劣る点は、これを1,3ジチオラン型化合物へ展開することで改善されたが、Table 2 で明らかなように、環構造をとる化合物の中でジチオランのみが優れた効果を示すことは興味深い。

環化による化合物の安定化が、生物活性にまで関係していることは当然予想されるが、イモチ効果に及ぼす、ジチオランの特異性は、安定効果だけでは説明できない。

Fig. 10 Relationship between rice blast control of $(R^1S)_2C=C(CO_2R^2)_2$ and carbon number in R^1 and R^2 .

Table 1 Rice blast control of $(R^1S)_2C=C(CO_2R^2)_2$.

No.	R^1	R^2	Rice blast control			
			-1*	+1	+6	systemic**
3a	CH ₃		***	D		D
b	C ₂ H ₅		B	D		D
c	<i>n</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	B	D		D
d	<i>n</i> -C ₄ H ₉		D	C	D	D
e	CH ₃		A	D		D
f	C ₂ H ₅		A	D		D
g	<i>n</i> -C ₃ H ₇	iso-C ₃ H ₇	D	D		
h	<i>n</i> -C ₄ H ₉		D	D		

* Inoculation days before (-1) or after (+1, +6) foliar spray.

** Rice blast control by submerged application.

*** Degree of rice blast control. A: over 90% control, B: 80-90% control, C: 60-80% control, D: less than 60% control.

Table 2 Rice blast control of $(CH_2)_nS_2C=C(CO_2R^2)_2$.

No.	R^2	n	Rice blast control			
			-1	+1	+6	systemic
4a		1	D	D		
5a	C ₂ H ₅	2	A	C	D	A
4b		3	D	D		
4c		4	D	D		
4d		1	D	D		
5b	iso-C ₃ H ₇	2	B	A	B	A
4e		3	D	D		
4f		4	D	D		

Note: Symbols are the same as those in Table 1.

Table 3 Rice blast control of

No.	R ²	R ³	Rice blast control			
			-1	+1	+6	systemic
5c	CH ₃	CH ₃	D	D		C
d	CH ₃	C ₂ H ₅	D	D		C
a	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	A	C	D	A
e	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	A	A	B	A
b	iso-C ₃ H ₇	iso-C ₃ H ₇	B	A	B	A
f	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	B	A	D	C
g	C ₂ H ₅	sec-C ₄ H ₉	A	A	B	B
h	iso-C ₃ H ₇	iso-C ₄ H ₉	C	A	B	B
i	tert-C ₄ H ₉	tert-C ₄ H ₉	D	B	A	B
j	sec-C ₄ H ₉	sec-C ₄ H ₉	B	B	B	D
k	iso-C ₄ H ₉	iso-C ₄ H ₉	B	C	D	D
l	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H	D	D		
m	iso-C ₅ H ₁₁	iso-C ₅ H ₁₁	A	D		
n	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	D	D		D

Note: Symbols are the same as those in Table 1.

2個のイオウに挟まれた炭素原子の結合角度が活性発現の場で重要な意味をもっているのかも知れない³⁴⁾.

5類のエステルのアルキル基, R², R³ と活性の関係は Table 3 のようになり, R² と R³ が炭素数 2~5 のアルキル基で, その総炭素数 4~8 の化合物が治療, 予防, 持続性, 浸透移行性の点から優れたイモチ病防除効

Fig. 11 Relationship between RM value and car-

bon number in

Table 4 Rice blast control of

No.	R ²	X	R ³	Y	Rice blast control			
					-1	+1	+6	systemic
20a	C ₂ H ₅	O	C ₂ H ₅	S	A	B	C	D
b	C ₂ H ₅	O	iso-C ₃ H ₇	S	D	A	C	D
c	C ₂ H ₅	O	n-C ₄ H ₉	S	C	A	D	D
d	C ₂ H ₅	O	H	NH	C	A	D	D
e	C ₂ H ₅	O	C ₂ H ₅	NH	D	C	D	D
f	C ₂ H ₅	O	iso-C ₃ H ₇	NH	D	B	D	D
g	C ₂ H ₅	O	n-C ₄ H ₉	NH	D	D		
h	C ₂ H ₅	O	(C ₂ H ₅) ₂	N	D	D		
21a	C ₂ H ₅	S	C ₂ H ₅	S	C	A	D	D
b	iso-C ₃ H ₇	S	iso-C ₃ H ₇	S	C	C	D	D
c	n-C ₄ H ₉	S	n-C ₄ H ₉	S	C	C	D	D
d	n-C ₈ H ₁₇	S	n-C ₈ H ₁₇	S	C	C	D	D
e	C ₂ H ₅	NH	C ₂ H ₅	NH	D	D		
f	iso-C ₃ H ₇	NH	iso-C ₃ H ₇	NH	C	C	D	D
g	n-C ₄ H ₉	NH	n-C ₄ H ₉	NH	B	C	D	D
h	n-C ₅ H ₁₁	NH	n-C ₅ H ₁₁	NH	D	B	D	D
i	(C ₂ H ₅) ₂	N	(C ₂ H ₅) ₂	N	D	D		
j	(iso-C ₃ H ₇) ₂	N	(iso-C ₃ H ₇) ₂	N	D	D		

Note: Symbols are the same as those in Table 1.

果を示した。

C. B. C. Boyce ら³⁵⁾は、化合物の親水、疎水の程度を簡便に評価し、生物活性との関係を考察する方法として、逆相薄層クロマトグラフィーより得られる RM 値の適用を提案している。著者らもこの方法を応用し、5 の直鎖アルキルを選び、その RM 値を求め構造との関係をみた。この結果は Fig. 11 のようになり、炭素数と疎水性の間に直線関係がみられた。すなわち、5 では、R² と R³ を選ぶことで、その疎水性を任意に調節できる。そして強い活性を現わすためには、適度な疎水性を保持することが必要で、これが R² と R³ は C₂~C₅ のアルキルで、その総炭素数 4~8 付近に存在していることが Table 3 よりわかる。

20, 21 のように、マロン酸エステルをチオールやアミドに変えた化合物の活性の例を Table 4 に示した。20a は強い活性を示したが、持続性、浸透移行性に欠け、5a にはおぼなかつた³⁰⁾。

マロン酸エステル以外の活性メチレンより誘導されたケテンジチオアセタール類のなかでは、β-ケトエステル残基をもつものに優れたイモチ病防除効果を示すものが見られ、Table 5 に示すような構造と活性の関係が得られた²⁴⁾。15b は、圃場試験でも 5b に匹敵する効果を示し、浸透移行性も優れていた。

ジチオラン環に置換基を導入した化合物の中には、イモチに強い活性を有するものはなかったが、4 位にクロ

ロメチル基を有するジチオラン類のあるものは (5, R = CH₂Cl), 稲モンガレ病に強い活性を示した²³⁾。

イオウ原子から β 位の塩素原子は活性であることがよく知られており、4-クロロメチルジチオラン類の稲モンガレ病に対する強い活性も、この活性塩素に由来していることが、この化合物の示す化学的性質より推察された。

Fig. 7 で説明した、二重結合を飽和した化合物、25, 27 はイモチに活性を示さず、二重結合、すなわちケテンジチオアセタール構造が活性発現上非常に重要であることを明らかにした²⁴⁾。

ジチオラン環のイオウを酸素や窒素で置換した化合物 28, 29, 31, 32 (Fig. 8) や、Fig. 9 で説明したケテン-S, N-アセタールもイモチに活性を示さない事実等から、活性発現のためには 2 個のイオウが必須であり、イオウ原子が生物活性に重要な意味をもっていることがわかる。

以上の結果に基づき、さらにさまざまな実用化の検討を重ね、最終的にイソプロチオラン (5b) が新しい、有機イオウ系の浸透性イモチ薬として選拔され、開発された。

イソプロチオランの物理化学的諸性質や、本化合物が示す作用の多面性、安全性等については別に報告したので³⁶⁾、本稿では省略したが、この化合物が、水稻の重要害虫ウンカ類に対して示す作用は、これからの新しい作用物質を開発してゆく上で貴重な示唆を与えてくれたので簡単に紹介する。

イモチ病防除のためのイソプロチオランの施用が、その圃場内でのウンカ類の生息密度を低下させ、稲の被害を著しく軽減させていることが、三宅らによって発見さ

Table 5 Rice blast control of .

No.	R ²	R ³	Rice blast control			
			-1	+1	+6	sys-temic
15a	CH ₃	C ₂ H ₅	D	D		
b	CH ₃	iso-C ₃ H ₇	A	B	C	A
c	CH ₃	n-C ₄ H ₉	B	C	D	
d	CH ₃	iso-C ₄ H ₉	B	D		
e	CH ₃	iso-C ₅ H ₁₁	B	D		
f	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	D	D		
g	CH ₃	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄	D	D		
h	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	D	D	D	B
i	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	D	D	D	C
j	CH ₂ =CHCH ₂	C ₂ H ₅	D	A	D	D
k	iso-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	A	B	D	
l		C ₂ H ₅	B	D	D	
m		C ₂ H ₅	D	D	D	D

Note: Symbols are the same as those in Table 1.

Fig. 12 Effect of Isoprothiolane on the population density of brown planthopper in the field.

—○— Control, —●— Isoprothiolane (Jul. 9 and Aug. 2)*, ---●--- Isoprothiolane (Jun. 9 and Aug. 2)

* day of application.

れた³⁷⁾ (Fig. 12). この化合物が、リン剤、カーバメート剤が示すような直接的な殺虫力をもたないのに、実際の圃場でウンカ類をコントロールする現象について種々の検討がなされた。稲体を通じてウンカ類がこの化合物と何らかの接触をした結果、既存の殺虫剤にみられるような中毒症状を示さず死亡し、死亡虫には、脱皮不能、脱皮不全が多く認められ、その他、成虫寿命の短縮、産卵数の減少等も観察され、これらの結果が総合されて、昆虫の生存率の低下という形で効果が発現することが明らかにされた³⁹⁾。この現象を解析するため、あらかじめイソプロチオランを処理した水稻を用いて、ウンカを飼育し、一定期間後のウンカの生存率を無処理稲でのそれと比較するという新しい方法が考案され、イソプロチオラン誘導体や、代謝関連化合物の、ウンカに対する作用が検討された³⁸⁾。この結果とウンカに対する構造と活性の関係については、別稿で報告する予定である。

先に述べたが、chemical-parasite の二者間の直接的関係で、生物活性を評価する方法から、chemical-host-parasite の関係を考慮し、作物保護を目的とした新しい作用物質の評価法の開発が殺虫剤の分野でも、ますます重要になってくるように思われる。

おわりに

本稿で述べたケテンジオアセタール類は、稲イモチ、モンガレ病に対する活性や、ウンカ類に対する興味ある作用の他にも、ここでは省略したが、殺草活性を有する化合物も見いだされており、多様な生物活性が期待できる興味ある化合物群の一分野である。

末筆ではあるが、ここで述べたケテンジオアセタール類の中からイソプロチオランが誕生したのは、これらの化合物の稲イモチ病への活性を、最初に的確に評価してくださった生物研究所の方々、イソプロチオランの開発に携わり、実用性ある農薬にまで育てあげてくださった多くの関係者の皆様方、筆者の研究室でご協力、ご指導くださった皆様のおかげであり深く感謝する次第である。

引用文献

- 1) 福永一夫編：農薬ハンドブック，日本植物防疫協会，p. 349, 1976
- 2) 滝田 清・田村浩国：含硫黄化合物の新しい技術と利用，シーエムシー，p. 145~211, 1975
- 3) T. Tsumura: *Jpn Pestic. Inf.* **27**, 40 (1976)
- 4) W. O. Foye: *J. Chem. Educ.* **46**, 841 (1969)
- 5) 武島達夫・深田直昭・村岡 亘・宮内啓子：有機合成化学協会誌 **31**, 808 (1973)
- 6) 特公昭 47-34126
- 7) U.S. Pat. No. 3761596 (1973)
- 8) U.S. Pat. No. 3586814 (1974)
- 9) D. Borrmann: "Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl)," Georg Thimie Verlag, Stuttgart, Vol. 7/4, p. 404, 1968
- 10) R. Gompper & W. Töpfl: *Chem. Ber.* **95**, 2867 (1962)
- 11) F. C. V. Larsson & S. O. Lawesson: *Tetrahedron* **28**, 5341 (1972)
- 12) P. V. Laakso: *Suomen Kemislehti* **17B**, 27 (1944); *Chem. Abs.* **41**, 95^b (1945)
- 13) E. Söderbäck: *Acta Chem. Scand.* **17**, 362 (1963)
- 14) U.S. Pat. No. 2493071 (1950)
- 15) K. D. Gundermann & G. Rape: *Chem. Ber.* **95**, 2076 (1962)
- 16) K. A. Jensen & L. Henriksen: *Acta Chem. Scand.* **22**, 1107 (1968)
- 17) L. Dalgaard, H. Kolind-Anderson & S. O. Lawesson: *Tetrahedron* **29**, 2077 (1973)
- 18) U.S. Pat. No. 3876663 (1975)
- 19) 谷中国昭・黒野 等：公開公報 49-13174
- 20) 谷中国昭・黒野 等：日本農芸化学会大会講演要旨，札幌，p. 18 (1975)
- 21) 谷中国昭・田中博司・平野 彰・黒野 等：公開公報 50-24265
- 22) 谷中国昭・渡辺千可司・黒野 等：公開公報 51-98247
- 23) 特公昭 50-22092
- 24) 谷中国昭・黒野 等・原 敏彦・村田菊蔵：日本農薬学会第一回大会講演要旨集，p. 137-a (1975)
- 25) R. Meyer & K. Schaefer: *J. Prakt. Chem.* **26**, 279 (1964)
- 26) U.S. Pat. No. 2839445 (1958)
- 27) 小林五郎・松田芳郎・夏木令子・富永義則：薬学雑誌 **92**, 1468 (1972)
- 28) R. N. Hurd & G. Delamater: *Chem. Rev.* **61**, 45 (1961)
- 29) 谷中国昭・黒野 等：未発表
- 30) 石山哲爾・佐藤克己：坂本教授還暦記念論文集，251 (1971)
- 31) 角 博次・高日幸義・近藤泰彦：日植病報 **30**, 121 (1965)
- 32) N. Nanbu: *Jpn. Pestic. Inf.* **10**, 73 (1971)
- 33) E. Yoshinaga, H. Yamamoto & Y. Takahashi: *ibid.* **10**, 69 (1971)
- 34) K. Taninaka, H. Kurono, T. Hara & K. Murata: *J. Pesticide Sci.* **1**, 115 (1976)
- 35) C. B. C. Boyce & B. V. Milborrow: *Nature* **208**, 537 (1965)
- 36) 杉本達芳・荒木不二夫・谷中国昭：第10回農薬科学シンポジウム，九州大学 p. 13 (1977)
- 37) 三宅利雄・松原秀男：日本応用動物昆虫学会講演要旨，p. 542 (1975)
- 38) 特公昭 51-12687
- 39) 三宅利雄：農薬 **22** (2), 11 (1975)