

殺ダニ剤ヘキシチアゾクスの開発

誌名	日本農薬学会誌
ISSN	03851559
著者	山田, 富夫 帰山, 稔 松井, 宣夫
巻/号	12巻2号
掲載ページ	p. 327-335
発行年月	1987年5月

学会賞受賞論文

(業績賞)

殺ダニ剤ヘキシチアゾクスの開発

山田 富夫, 帰山 稔, 松井 宣夫*, 米田 渥

日本曹達株式会社小田原研究所

*日本曹達株式会社生産技術研究所

Development of a New Miticide, Hexythiazox

Tomio YAMADA, Minoru KAERIYAMA, Nobuo MATSUI* and Hiromi YONEDA

Odawara Research Center, Nippon Soda Co., Ltd.,

Takada, Odawara 250-02, Japan

*Nihongi Laboratory, Nihongi Factory, Nippon Soda Co., Ltd.,

Nakago, Nakakubiki-gun, Niigata 949-23, Japan

Hexythiazox [*trans*-5-(4-chlorophenyl)-*N*-cyclohexyl-4-methyl-2-oxothiazolidine-3-carboxamide] is a new miticide effective for control of various kinds of mites. Discovery of a compound with weak miticidal activity among thiazolo[2,3-*b*]triazine derivatives, which had fungicidal activity on diseases caused by Phycomycetes, initiated this study, and trials of cleavages at a few parts of the triazine ring led to an invention of 2-thiazolidone compounds with outstandingly high acaricidal activity. In regard to the diastereoisomers at the 4- and 5-positions of the thiazolidine ring, the *trans*-form was found to be crucial for their miticidal activity. Introduction of various substituents, especially halogen atoms, onto the phenyl ring at the 5-position resulted in a remarkable improvement of the activity. A compound was selected from a large number of the derivatives, which has been in the market under the common name of hexythiazox. Hexythiazox had broad miticidal spectrum and excellent ovicidal, larvicidal and nymphicidal actions. It showed hatching inhibition through adult females and acted as both stomach and contact poisons on larvae. Immature mites treated with the compound did not die at the motile stage but died at the next chrysalis. Hexythiazox, possessed good residual activity and was successful in controlling citrus red mites for about 70 days in the field trial when used at very low concentrations of 25-50 ppm. It has been confirmed that the miticide gives no lethal effect on predacious mites.

はじめに

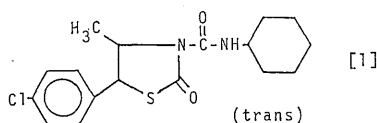
ヘキシチアゾクスは新規な化学構造を有し、ハダニの卵、幼虫および若虫に対して、特異的な作用を示す選択性殺ダニ剤である。

ハダニは世界に広く分布し、果樹、蔬菜、茶、花卉および棉などの多くの作物に寄生する重要害虫である。繁殖力が旺盛で、ライフサイクルが短く年間世代数が多いことから大きな被害をもたらす。ハダニを防除するため、これまで多くの殺ダニ剤が開発されてきたが、ハダニの薬剤抵抗性の発達は比較的早く、同一薬剤の年一

回の使用制限や数種殺ダニ剤による輪用などの措置がとられてきたものの、薬剤感受性の低下を回避することはできず大きな問題となっていた^{1,2)}。さらにハダニは、淘汰された薬剤に類似した化学構造をもつ化合物に対し交差抵抗性を示す場合が多いことから^{3,4)}、既存の薬剤とは作用機作の異なる新しいタイプの殺ダニ剤が切望されていた。

筆者らはハダニの全発育ステージを通して、生理活性を見うる長期観察試験法⁵⁾により、新規化合物の生物検定を行っていたところ、ある種のチアゾプロトリアジン化合物がハダニに活性を示すことを見いだした。ヘテロ

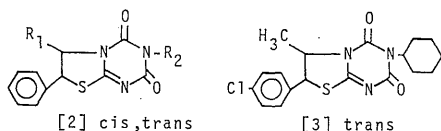
環の変換および各種の置換基の導入をはかり、殺ダニ活性を検討した結果、ハダニのみに高い活性を示し、従来の殺ダニ剤と化学構造、作用性を異にする化合物を多数見だし、活性、合成、安全性等の面からヘキンチアゾクス [1] を選抜した。本剤は1985年に登録認可され、リンゴ、ナシ、柑橘、茶などで使用されているのをはじめ、諸外国でも実用化が進められている。



本報では、ヘキンチアゾクスの探索研究の経緯、合成、作用性等について、その概要を述べる。

研究のはじまり

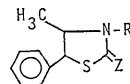
本剤は殺菌剤の探索研究に端を発した。キュウリのべと病やトマトの疫病に高い殺菌活性を示すチアゾロトリアジン類 [2] の研究過程⁶⁾ で、[3] が殺菌活性に加えて、ナミハダニ (*Tetranychus urticae* KOCH) に活性を示すことを見だした (Fig. 1)。その後3位、6位および7位の置換基の変換を中心に多数の化合物を合成したが、殺菌活性の増強をはかることはできなかった。しかしそ



Fungicidal activity	+	+
Acaricidal activity	-	+

Fig. 1 Thiazolo[2,3-*b*]-*s*-triazine derivatives.

Table 1 Miticidal activity of thiazolidines against *Tetranychus urticae*.



	R	Z	EC ₅₀ (ppm)	
			<i>cis</i>	<i>trans</i>
[4]	H	=NCONH-	> 500	> 500
[5]	-CONH-	=N-CH ₃	> 500	150
[6]	-CONH-	=O	> 500	1.3

れらの中に弱いながらも殺ダニ活性を示す化合物が [3] 以外にも多数あったことから、本系統化合物は潜在的に殺ダニ作用をもつことが示唆された。そこで活性発現に必要な化学構造部分を探索するため、トリアジン部分の切断を試みた (Fig. 2)。その結果、ルート (a) の切断に対応する化合物 [4] には活性が見られず、またルート (b) で切断した [5] のトランス体に活性を認めたが強いものではなかった。さらにルート (c) の切断に対応する [6] を合成し、生物検定したところ、トランス体に [3] より100倍以上の高い殺ダニ活性が見られた (Table 1)。この飛躍的な活性の向上の発見に基づき、本格的な合成展開に着手した。

化学構造と生物活性

1. 構造と効力

2-チアゾリドン誘導体の効率的な合成展開をはかるため、4位と5位の間に生ずる立体配置と殺ダニ活性の関係を検討した結果 (Table 2)、シスおよびトランス配置

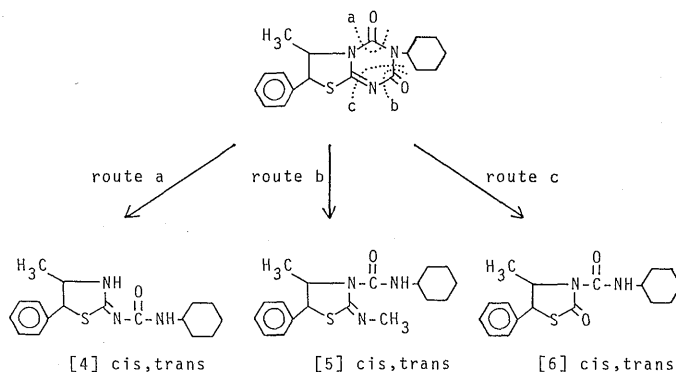
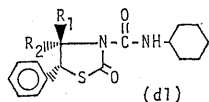
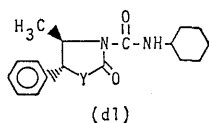


Fig. 2 Synthetic approaches for miticidal activity.

Table 2 Miticidal activity of 2-thiazolidones against *T. urticae*.

R ₁	R ₂	EC ₅₀ (ppm)
CH ₃	H (t)	1.3
H	CH ₃ (c)	>125
H	H	>125
CH ₃	CH ₃	>125

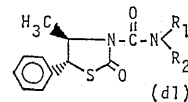
		>125
--	--	------

Table 3 Miticidal activity of various heterocyclic compounds against *T. urticae*.

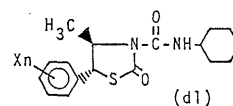
Y	EC ₅₀ (ppm)
O	22
S	1.3
NH	>125

	>125
	>125

をなくしたり、トランス配置をとりえても4位の残りの水素原子をメチル基で置換すると活性が失われた。また二重結合をもつチアゾロン環にも活性は見られず、トランス体が特異的に高い殺ダニ活性を示すことが判明した。そこでトランス体に目標を定め、最適な殺ダニ活性をもつヘテロ環を追求したところ、チアゾリドン体のほかオキサゾリドン誘導体が同様な殺ダニ作用を示したが、その活性度合は前者に比べ一般にやや弱かった⁷⁾。一方、チアゾリジン環をイミダゾリジン環、オキサジン環、アジリジン環などに換えた化合物のトランス体には活性を認めなかった (Table 3)。

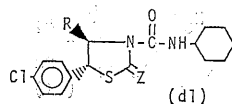
Table 4 Miticidal activity of 2-thiazolidones against *T. urticae*.

R ₁	R ₂	EC ₅₀ (ppm)
i-C ₃ H ₇	H	>125
n-C ₆ H ₁₃	H	>125
	H	1.3
	CH ₃	95
	H	>125
	H	75
	H	4.9

Table 5 Miticidal activity of 2-thiazolidones against *T. urticae*.

X _n	EC ₅₀ (ppm)
H	1.3
2-CH ₃	6.0
3-CH ₃	8.0
4-CH ₃	1.1
2-Cl	83
3-Cl	2.5
4-Cl	0.21
4-F	0.28
4-Br	0.23
4-CF ₃	0.19
4-C ₂ H ₅	12
4-OCH ₃	9
4-NO ₂	11
3,4-Cl ₂	60

チアゾリジン環の3位のカルボニル部位の置換基については、C₅~C₇のシクロアルキル基を導入した化合物が活性を示し、そのうち最も活性が高いものはシクロヘキシル基であった。しかし窒素原子にアルキル基をさらに導入すると活性は著しく低下した (Table 4)。次に5位のベンゼン環の置換基について検討した結果 (Table 5)、置換位置と活性に関しては、メチル基と塩素原子の

Table 6 Miticidal activity of 2-thiazolidones against *T. urticae*.

R	Z	EC ₅₀ (ppm)
CH ₃	O	0.21
C ₂ H ₅	O	1.0
<i>n</i> -C ₃ H ₇	O	>125
<i>i</i> -C ₃ H ₇	O	>125
-CH ₂ -	O	>125
CO ₂ C ₂ H ₅	O	>125
CH ₃	S	1.2
CH ₃	NH	>125
CH ₃	N-CH ₃	31

例に見られるように、置換基の種類によりやや傾向が異なるものの、*p* 位への導入が最も効果的であることが明らかになった。*p* 位の置換基では、メチル基は無置換体と同程度の活性を示したが、エチル基など炭素数の長いアルキル基では活性が低下する傾向にあった。一方ハロゲン原子、トリフロロメチル基を導入すると、活性が無置換体 비해 4~6 倍高くなった。*p*-クロロフェニル体について、チアゾリジン環の 4 位と 2 位の置換基の殺ダニ活性に及ぼす影響を調べたところ、4 位のメチル基をエチル基に置き換えると活性は若干低下し、プロピル基、イソプロピル基では活性が失われた。またエトキシカルボニル基やベンジル基でも活性は認められなかった。

一方、2 位の変換と殺ダニ活性の傾向は、O>S>NCH₃≫NH であった (Table 6)。

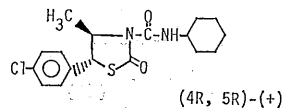
以上の研究から、数個の有望化合物を選び、さらに各種の試験検討がなされ、活性、合性、安全性等の面からヘキシチアゾクス [1] が選抜された。

2. ヘキシチアゾクスの光学異性体と殺ダニ活性

ヘキシチアゾクス [1] はトランスのラセミ体であり、2 個の不斉炭素の組合せとして (4*R*, 5*R*) および (4*S*, 5*S*) の 2 種の対掌体が存在する。それらのナミハダニに対する活性は Table 7 に示したように、(4*R*, 5*R*)-(+) 体がヘキシチアゾクスに比べ約 2 倍優れるのに対し、(4*S*, 5*S*)-(−) 体は 500 ppm でも活性がなく、本剤の活性本体は (4*R*, 5*R*)-(+) であることが判明した。

名称および性状

一般名: ヘキシチアゾクス

Table 7 Miticidal activity of hexythiazox and its enantiomers.^{a)}

Hexythiazox <i>trans</i> (dl)	<i>trans</i>	
	(4 <i>R</i> , 5 <i>R</i>)	(4 <i>S</i> , 5 <i>S</i>)
0.21	0.09	>500

^{a)} Activity against *T. urticae*.

化学名: *trans*-5-(4-クロロフェニル)-*N*-シクロヘキシル-4-メチル-2-オキシチアゾリジン-3-カルボキサミド

性状: 白色結晶

融点: 108~108.5°C

蒸気圧: 2.54×10⁻⁸ mmHg

溶解度 (20°C): 水 (0.5 ppm), アセトン (16 g/100 ml), メタノール (2.06 g/100 ml), ヘキサン (0.39 g/100 ml)

製剤: 10% 水和剤

商品名: ニッソラン

合 成

1. ヘキシチアゾクスの合成法

ヘキシチアゾクス [1] の合成にはいくつかの方法が考えられるが、たとえば Fig. 3 に示すようなルートが選択的にトランス体を合成するのに有利と考えられる。

まず、エリトロ-2-アミノ-1-(*p*-クロロフェニル)プロパノール [7] を有機溶媒中で等モル量の硫酸と脱水縮合しエリトロ-硫酸エステル体 [8]⁹⁾ としたのち、塩基の存在下に硫化カルボニルと反応させるとチオカルバミン酸の生成と同時に分子内で硫黄原子がベンジル位の炭素を攻撃し、4,5-トランスのチアゾリドン体 [9] が生成する⁹⁾。さらに [9] に DBU (1,8-ジアザビシクロ [5,4,0]-7-ウンデセン) 等の強塩基触媒の存在下にイソシアン酸シクロヘキシルと反応させることにより [1] を効率良く合成することができる^{9,10)}。

一般に 4,5-二置換チアゾリドンにはシス-トランス異性体が存在するが、上記合成法では出発原料のアミノアルコール体 [7] のジアステレオ異性 (エリトロ, トレオ) により [9] の立体配置 (トランス, シス) が決まり、反応は立体選択的に進むものと考えられる。また原料のエ

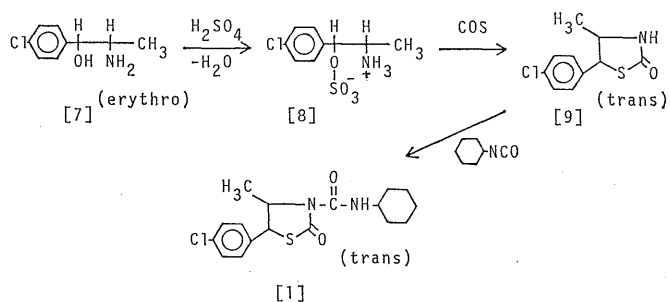


Fig. 3 Synthesis of hexythiazox.

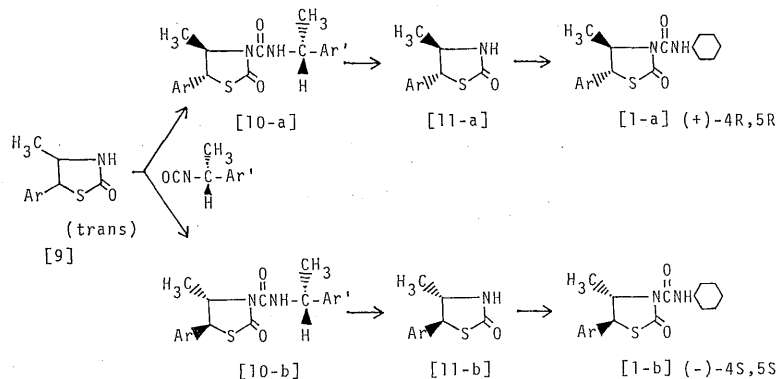


Fig. 4 Optical resolution of hexythiazox.

Ar: *p*-chlorophenyl, Ar': phenyl, naphthyl.

リトロ-アミノアルコール [7] は、 α -アミノ (または α -イソニトロ) プロピオフェノン体の金属水素錯化合物 (NaBH_4 , LiAlH_4 等) による環元¹¹⁾ またはパラジウム炭素、酸化白金等を触媒とする接触環元¹²⁾ により容易に合成することができる。

2. 光学分割

ヘキシチアゾクスの光学分割は、キラルなアミノアルコール [7] を原料にして合成することもできるが¹³⁾、チアゾリドン [9] に適当な光学活性のイソシアン酸エステルと縮合し、ジアステレオ異性体をクロマトグラフィー等により分離したのち、試剤をはずす方法^{14,15)} により容易に達成することができる (Fig. 4)。

これらの絶対構造については、絶対構造既知の (1*R*, 2*S*) および (1*S*, 2*R*)-2-アミノ-1-フェニルプロパノール⁹⁾ からそれぞれ誘導した無置換フェニル体における 2 種の対掌体の旋光度と絶対構造の関係から、旋光度 (+) の [1-a] が 4*R*, 5*R*, (-) の [1-b] が 4*S*, 5*S* と決定した。

ヘキシチアゾクスの特性

1. 殺ダニ特性

果樹、蔬菜、茶などで重要なハダニに対する殺ダニ活

Table 8 Miticidal activity of hexythiazox against various kinds of mites.^{a)}

Miticide	EC ₅₀ (ppm)			
	<i>T.</i> <i>urticae</i>	<i>T.</i> <i>cinnabarinus</i>	<i>T.</i> <i>kanzawai</i>	<i>P.</i> <i>citri</i> ^{b)}
Hexythiazox	0.21	0.20	0.40	1.1
Dicofol	8.0	16	13	17
Cyhexatin	6.0	13	4.0	8.0

^{a)} *Tetranychus* mites: laboratory pot test, *P. citri*: detached leaf test.

^{b)} *T.*: *Tetranychus*, *P.*: *Panonychus*.

性を Table 8 に示した。本表における EC₅₀ 値は、薬剤処理した雌成虫の産下した卵が、成虫まで发育したかどうかの发育阻害率から求めた。ナミハダニ、ニセナミハダニ (*Tetranychus cinnabarinus* BOISDUVAL), カンザワハダニ (*Tetranychus kanzawai* KISHIDA) およびミカンハダニ (*Panonychus citri* MCGREGOR) に対する EC₅₀ 値は 0.2~1.1 ppm で、同時に試験した対照薬剤に比較して 7~80 倍強いものであった。このほかリンゴハ

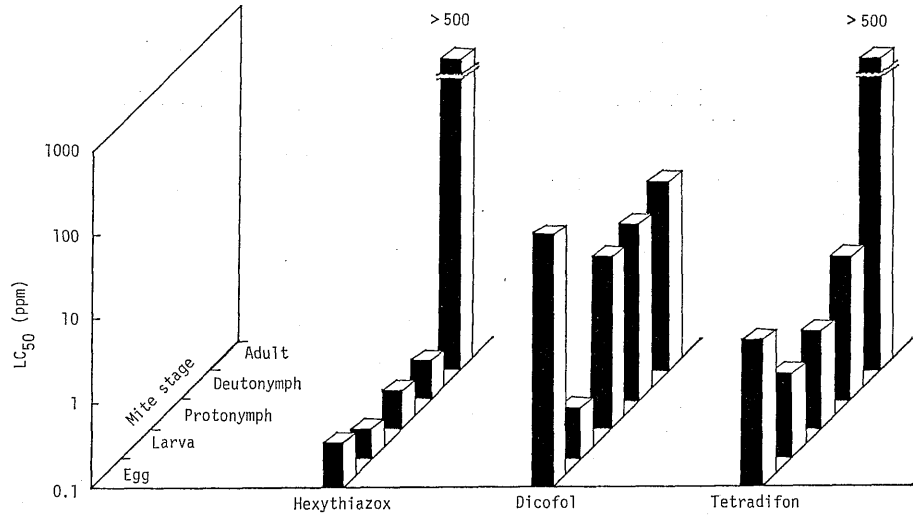


Fig. 5 Toxicity of hexythiazox to *T. urticae* at different developmental stages.

Table 9 Activity of hexythiazox against larvae of *Panonychus citri* by different treatments.

LC ₅₀ (ppm)		
Untreated larvae → Treated leaf	Treated larvae → Untreated leaf	Treated larvae → Treated leaf
0.21	9.4	0.19

ダニ (*Panonychus ulmi* KOCH) にも有効であり、殺ダニスペクトラムの広い薬剤であることがわかった。次にハダニのどの発育ステージに作用するかをナミハダニで調べた結果、卵、幼虫、第1若虫および第2若虫のいずれにも優れた効果を示したが、成虫に対しては500 ppmでも殺虫性はなかった (Fig. 5)。この点で、速効的な殺成虫作用をもつ有機リン剤、ジコホル、シヘキサチンなどと異なる。

薬剤処理した卵の死亡齢期は殺ダニ剤の種類によって異なるが、ヘキシチアゾクスを処理されたハダニ卵は発

育中期で死亡した。一方、幼虫および若虫に対する作用様式を調べるため、ミカンハダニの幼虫に対する殺虫活性を処理方法をかえて検討したところ、無処理虫を処理葉に接種した場合の LC₅₀ 値は、幼虫とミカン葉の両者を処理した場合の LC₅₀ 値とほぼ同じであったが、処理虫を無処理葉に移したときの殺虫活性は前二方法より弱かった (Table 9)。この結果から、本剤の殺幼虫および殺若虫活性はおもに経口作用によると考えられる。また本剤の未成熟ハダニに対する作用は遅効的で、被毒虫は活動期には死亡せず、次の静止期に至って死亡した¹⁶⁾。

一連の実験の観察から、接触殺卵効果以外のふ化抑制作用がうかがわれたので、雌成虫の生殖に及ぼす効果を既交尾のナミハダニを用いて調べた結果 (Table 10)、雌1頭当りの1日間の平均産卵数は無処理区と差がなかったが、産下卵のふ化が著しく抑制された。雌成虫を経由してのふ化阻害作用は数日間認められ、新葉の展開や散布むらを必然的に伴う圃場において、ヘキシチアゾクスの殺成虫性のない点を補うと考えられた。

Table 10 Effect of hexythiazox on the reproduction of *T. urticae*.

Miticide	Conc. (ppm)	Oviposition (eggs/♀/day)	Hatching inhibition (%)			
			Days after transference ^{a)}			
			1	2	3	4
Hexythiazox	31	8.4	100	100	52	0
	7.8	8.0	100	23	0	0
Untreated	—	8.3	0	0	0	0

^{a)} Days after transferring mites from the treated leaf to the untreated one.

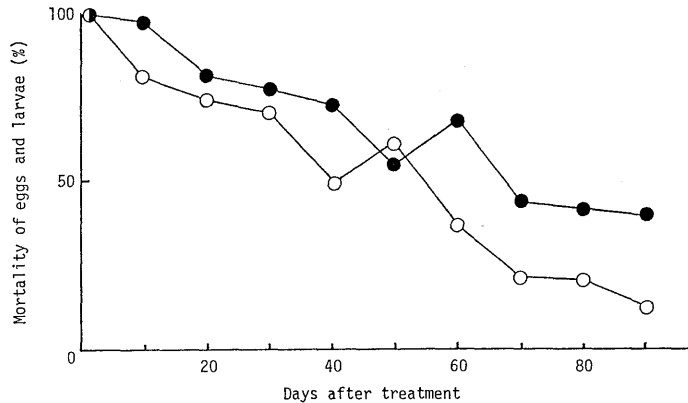


Fig. 6 Residual activity of hexythiazox on citrus plants under field condition.

○: hexythiazox 10% WP 25 a.i. ppm, ●: 33 a.i. ppm.

Table 11 Efficacy of hexythiazox against dicofol-, tetradifon- and benzoximate-resistant mites.

Miticide	EC ₅₀ (ppm)				
	<i>T. urticae</i>			<i>P. citri</i>	
	S	Tetra-R	Dicof-R	S	Benzo-R ^{a)}
Hexythiazox	0.71	1.0	1.0	1.0	1.2
Dicofol	29	—	590	—	—
Tetradifon	7.3	240	—	—	—
Benzoximate	—	—	—	16	320

^{a)} S: susceptible strain, Tetra-R: teradifon-resistant strain, Dicof-R: dicofol-resistant strain, Benzo-R: benzoximate-resistant strain.

実際の使用場面では、既存殺ダニ剤に強弱こそあれ薬剤感受性の低下による効力不足問題が見られており、既存薬剤に低感受性となったハダニに対する効果は新薬剤の開発に重要な要素となる。そこで抵抗性ハダニに対するヘキシチアゾクスの効力を検討した結果、ジコホル、テトラジホンに抵抗性を示すナミハダニおよびベンゾキシメート抵抗性のミカンハダニにも本剤は高い効果を示し、既存の殺ダニ剤と交差抵抗性関係はなかった (Table 11)。

卵、幼虫および若虫に強い効力をもつ化合物が、高い防除効果を発現するには、植物上での残効力が必要である。ヘキシチアゾクスのミカン幼樹での残効性 (供試ハダニ: ミカンハダニ) を Fig. 6 に示した。25 ppm と 33 ppm の残効力には大きな差はなく、50~60 日間 50% 以上の生育阻害率を示し、優れた持続効果をもつことがわかった。

またミカン葉のヘキシチアゾクス濃度と生育阻害率の間に高い相関が見られ、生育阻害率 50% を示す場合の

ミカン葉での濃度は 0.73 ppm、90% 阻害率では 3.16 ppm であった¹⁷⁾。

2. 防除効果

ハダニの発育速度は高温期には早くなり¹⁸⁾、成虫の生存期間は温度が高くなるにしたがい短くなる¹⁹⁾。このようなハダニの生態および本剤の殺ダニ特性を踏まえ、夏期に重点を置き防除効果試験を行なった。その一例を Fig. 7 に示した。散布 3 日後、7 日後の初期におけるハダニの減少はやや遅かったが、10 日後では 25 ppm、50 ppm 散布区とも一葉当りの平均雌成虫数は 0.5 頭以下になり、その後 50~60 日間の長期にわたりハダニの発生を抑えた。同様な高い防除効果がリンゴのナミハダニでも得られた。なお、一連の効果試験を通じて、柑橘、リンゴ、ナシ、茶をはじめ、各種の作物に対して薬害のないことも本剤の特長の一つであることがわかった。

3. 天敵に対する影響

ある種の殺虫剤あるいは殺ダニ剤を使用すると、ハダニの密度が無散布区より高くなるリサージェンス現象が

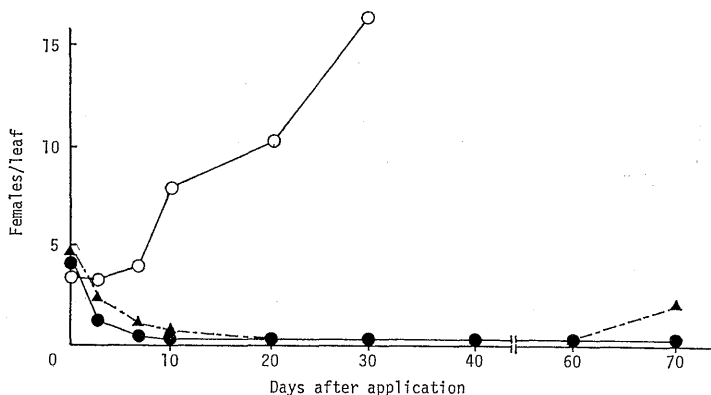


Fig. 7 Suppressive efficacy of hexythiazox against *P. citri* on citrus plants in field trials. Applications were carried out on 14 July, 1980.

▲: hexythiazox 10% WP 25 a.i.ppm, ●: 50 a.i.ppm, ○: untreated.

Table 12 Influence of hexythiazox on predacious mite, *Phytoseiulus persimilis*.

Miticide	Conc. (ppm)	Mortality (%)		
		Egg	Larva	Adult
Hexythiazox (10% WP)	100	2	0	0
	50	0	0	0

報告されている²⁰⁾。この原因の一つに捕食性天敵に対する致死作用が考えられている。そこでハダニの天敵であるチリカブリダニに対する影響を調べた結果 (Table 12), ヘキシチアゾクスは 100 ppm (使用濃度 25~50 ppm) で、卵、幼虫および成虫のいずれにも致死作用を示さなかった。また圃場でハネカクスの 1 種 *Oligota* sp. に影響のないことが確認されている²¹⁾。

4. 作用機作

ヘキシチアゾクスを処理した幼虫あるいは若虫は、後に続く静止期の過程で、脱皮することなく死亡する。第 2 若虫に本剤 (125 ppm) を処理し、第 3 静止期に入り 33~48 時間経過したナミハダニの皮膚切片を透過型電子顕微鏡で観察した結果、アポリシスが起り、新しい表皮 (クチクル) の形成が見られたが、表皮の下に電子密度の高い物質の沈着、表皮と真皮細胞の間に 0.3~0.5 μm の球形あるいは不定形の小胞など、無処理個体には見られない影響が観察された。また新しい表皮の発達が不完全な個体も見られた²²⁾。これらの影響が、ヘキシチアゾクスの直接的な作用によるものか、あるいは二次的な現象であるのかについては、現在検討中である。

おわりに

ヘキシチアゾクスは、ハダニの一世代にわたる試験法での観察に端を発し、種々の展開に対応できる立体選択的な合成法を研究する一方、実験室内の活性、特性研究にとどまらず、野外のハダニの生態を把握することにより創出できた。これは害虫の生態の理解、それに基づく特長ある試験法の確立および緻密な観察が、いかに重要かを示唆している。

低薬量で長期間ハダニを抑制するヘキシチアゾクスは、年間防除回数を低減し、防除作業の省力化、経費の軽減に寄与するものと思われる。それはまた薬剤のローテーションを緩和し、既存の殺ダニ剤の延命にもつながると考える。さらに作物、害虫、天敵、環境安全性等を考慮した総合的な害虫防除法が進められている中で、本剤はその一端を担うものと期待される。

最後に、本剤の開発に際し、適切なるご助言とご指導を賜った国および都道府県の農業研究機関の研究者の方々に厚くお礼申し上げます。また本剤は代謝、残留、毒性、製剤等の多くの研究者の多大な努力によって上市できたものであり、ここに心から感謝の意を表します。

引用文献

- 1) 成田 弘・高橋佑治: 果樹ハダニ類の薬剤抵抗性に関する研究, 日本植物防疫協会, p. 50, 1973
- 2) 野村健一・関 俊二・真梶徳純: ミカンハダニの殺ダニ剤抵抗性に関する研究, 日本植物防疫協会, p. 20, 1984
- 3) 浅田三津男: 農薬—デザインと開発指針, 山本

- 出・深見順一編, ソフトサイエンス社, pp. 693-717, 1979
- 4) T. Yamada, H. Yoneda & M. Asada: "Pesticide Resistance to Pesticides," ed. by G. P. Georghiou & T. Saito, Plenum Press, New York, pp. 445-451, 1983
- 5) 浅田三津男: 農薬生物検定法, 細辻豊二編, 全国農村教育協会, pp. 313-346, 1985
- 6) 前田邦泰・婦山 稔・松井宣夫・水野晶己・安田康・中田 昭 (日本曹達): 特開昭 56-79694 (1981)
- 7) T. Yamada, H. Takahashi, H. Yoneda, K. Ishimitsu & N. Matsui: Abstr. 5th Int. Congr. Pestic. Chem., IIa-7, 1982
- 8) M. Tomie, H. Sugimoto & N. Yoneda: *Chem. Pharm. Bull.* **24**, 1033 (1976)
- 9) 石光圭一・松井宣夫 (日本曹達): 特開昭 58-29777 (1983)
- 10) 岩滝 功・婦山 稔・松井宣夫・山田富夫 (日本曹達): 特開昭 57-50982 (1982)
- 11) S. Yamada & K. Koga: *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1711
- 12) K. Koga, Y. Yamamoto & S. Yamada: *Chem. Pharm. Bull.* **20**, 616 (1972)
- 13) 石光圭一・笠原 勇・山田富夫・高橋英光 (日本曹達): 特開昭 58-110577 (1983)
- 14) W. H. Pirkle & M. S. Hoekstra: *J. Org. Chem.* **39**, 3904 (1974)
- 15) H. G. Boit: "Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie," Vol. 13 (III), Springer-Verlag, Berlin, p. 1717, 1973
- 16) 山田富夫: 農薬誌 **11**, 508 (1986)
- 17) 米田 渥: 農薬時代, 日本曹達株式会社, No. 154, p. 75, 1986
- 18) 真梶徳純: 農業ダニ学, 江原昭三・真梶徳純編, 全国農村教育協会, pp. 133-174, 1975
- 19) 真梶徳純: 東海近畿農業試験場研究報告, No. 5, p. 129, 1959
- 20) 奥 俊夫: 果樹病虫防除シンポジウム講演要旨集, p. 30, 1986
- 21) 米田 渥: 未発表
- 22) 波多野連平・山田富夫・松田達彦・高橋英光・北川幸夫: 日本応用動物昆虫学会第30回大会講演要旨集, p. 209, 1986

略歴

山田富夫

生年月日: 1942年10月21日

最終学歴: 名古屋大学大学院農学研究科修士課程

趣味: 魚釣り

婦山 稔

生年月日: 1946年7月16日

最終学歴: 北海道大学理学部化学科

趣味: 魚釣り, テニス

松井宣夫

生年月日: 1953年3月29日

最終学歴: 名古屋大学農学部農芸化学科

趣味: 家庭菜園

米田 渥

生年月日: 1936年7月14日

最終学歴: 石川県立農業講習所

趣味: 散歩