

(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2012-201640

(P2012-201640A)

(43) 公開日 平成24年10月22日(2012.10.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 7 C 233/75 (2006.01)</b>	C O 7 C 233/75 C S P	4 H O O 6
<b>C O 7 C 235/60 (2006.01)</b>	C O 7 C 235/60	4 H O 1 1
<b>C O 7 C 255/57 (2006.01)</b>	C O 7 C 255/57	
<b>C O 7 C 323/63 (2006.01)</b>	C O 7 C 323/63	
<b>C O 7 C 317/44 (2006.01)</b>	C O 7 C 317/44	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 18 頁) 最終頁に続く		

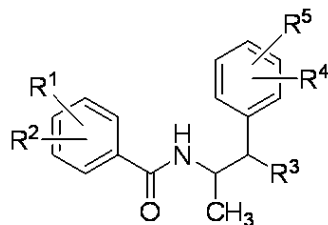
(21) 出願番号	特願2011-68612 (P2011-68612)	(71) 出願人	000101123
(22) 出願日	平成23年3月25日 (2011. 3. 25)		アグロカネショウ株式会社
			東京都港区赤坂四丁目2番19号
		(74) 代理人	100092093
			弁理士 辻居 幸一
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫
		(74) 代理人	100123777
			弁理士 市川 さつき
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ベンゼン-2-カルボキサミド誘導体およびこれを有効成分とする殺菌剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ベンゼン-2-カルボキサミド誘導体およびこれを有効成分とする殺菌剤を提供する。

【解決手段】 ベンゼン-2-カルボキサミド誘導体は、以下の式により表される。



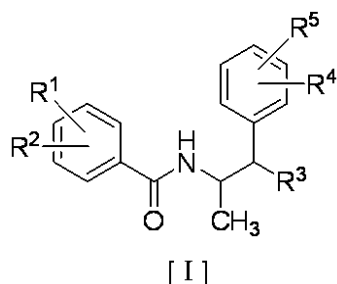
[ I ]

(式中、 $R^1$ は水素原子、ハロゲン原子等を示し、 $R^2$ はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、トリフルオロメトキシ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルスルフィニル基、トリフルオロメチルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルスルホニル基またはトリフルオロメチルスルホニル基を示し、 $R^3$ は水酸基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基等を示し、 $R^4$ は水素原子またはハロゲン原子を示し、 $R^5$ はハロゲン原子を示す。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下式 [ I ]



10

(式中、

$R^1$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、トリフルオロメトキシ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルスルフィニル基、トリフルオロメチルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルスルホニル基またはトリフルオロメチルスルホニル基を示し、

$R^2$ はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、トリフルオロメトキシ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルスルフィニル基、トリフルオロメチルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルスルホニル基またはトリフルオロメチルスルホニル基を示し、

20

$R^3$ は水酸基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基または $C_1 \sim C_4$ のアルキルチオ基を示し、

$R^4$ は水素原子またはハロゲン原子を示し、 $R^5$ はハロゲン原子を示す。) )

で表されることを特徴とするベンゼン-2-カルボキサミド誘導体。

## 【請求項 2】

請求項1に記載のベンゼン-2-カルボキサミド誘導体を有効成分として含有することを特徴とする殺菌剤。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ベンゼン-2-カルボキサミド誘導体およびこれを有効成分として含有する殺菌剤に関する。

## 【背景技術】

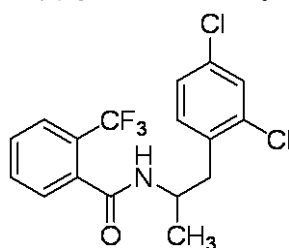
## 【0002】

農園芸分野では、各種病原菌の防除を目的とした様々な殺菌剤が開発され、実用に供されている。

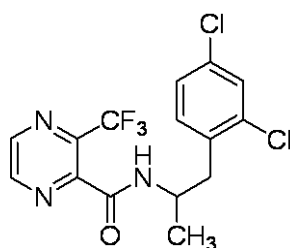
## 【0003】

例えば、フェネチルカルボキサミド誘導体として下記化合物A、化合物Bおよび化合物Cが開示されている。

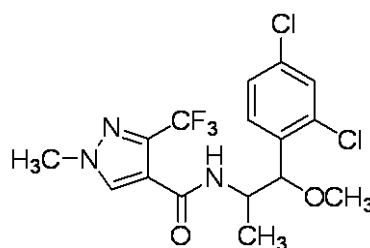
40



化合物 A



化合物 B



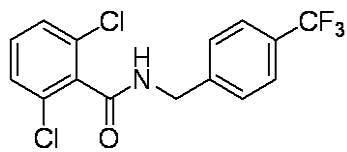
化合物 C

50

化合物A および化合物Bを包含する特許文献1には、本発明の化合物が有する2-アルコキシ基、2-アルキルチオ基および2-水酸基の記載が全くない。また、化合物Cを包含する特許文献2の化合物の酸部分は、ピラゾール環に限定されており、ベンゼン環は全く記載されていない。

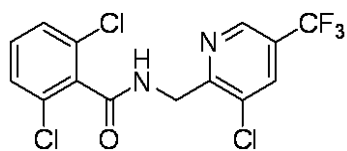
一方、酸部分が芳香族環または芳香族ヘテロ環であり、アミン部分が(ヘテロ)アラルキル基である化合物としては以下の化合物が開発されている。

【 0 0 0 4 】



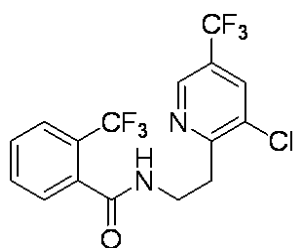
10

開発コード番号: XRD-563 (殺菌剤、特許文献3)



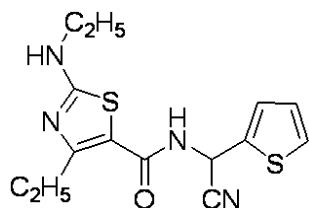
一般名: fluopicolide (フルオピコリド、殺菌剤、特許文献4,5)

20



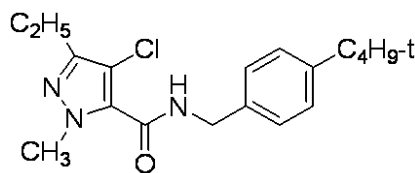
一般名: fluopyram (フルオピラム、殺菌剤、特許文献6)

30

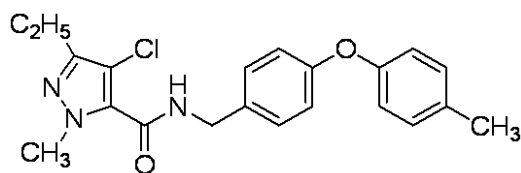


一般名: エタボキサム (殺菌剤、特許文献7)

40



一般名: テプフェンピラド (殺ダニ剤、特許文献8)



一般名: トルフェンピラド (殺虫剤、特許文献9)

【 先行技術文献 】

50

## 【特許文献】

【0005】

【特許文献1】WO2007/108483号パンフレット

【特許文献2】WO2008/148570号パンフレット

【特許文献3】特開平1-151546号公報

【特許文献4】特表2002-503723号公報

【特許文献5】特表2004-506716号公報

【特許文献6】特表2005-535714号公報

【特許文献7】特開平7-89946号公報

【特許文献8】特開昭64-25763号公報

10

【特許文献9】特開平3-81266号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来汎用されている農薬では効果や、スペクトル、残効性等の点あるいは施用回数や、施用薬量の低減等の要求を満足しているとは言えないものであった。加えて、従来汎用の農薬に対して抵抗性を発達させた病原菌の出現も問題となっている。例えば、野菜、果樹、花卉、茶、ムギ類およびイネ等の栽培において、例えばトリアゾール系や、イミダゾール系、ピリミジン系、ベンズイミダゾール系、ジカルボキシイミド系、フェニルアミド系、ストロビルリン系等の様々な型の殺菌剤等に抵抗性を発達させた種々の病原菌が各地で出現しており、これらの抵抗性病原菌の防除が年々困難になっている。従って従来汎用の農園芸用殺菌剤に抵抗性を発達させた各種病原菌に対しても低薬量で十分な防除効果を示し、しかも環境への悪影響が小さい新規な農薬の出現が常に望まれている。

20

これらの要望に応えるための新しい殺菌剤が種々提案されているが、必ずしも、上記要望に応えるものではない。

したがって、本発明が解決しようとする課題は、各種菌類の防除に有用な新しい物質を提供することにある。特に従来殺菌剤に対して抵抗性を示す各種菌類に対しても高い防除効果を示し、更に、低薬量で効果を奏し、残留毒性や環境汚染等の問題が軽減された安全性の高い物質を提供することにある。

30

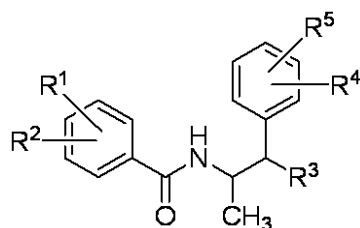
## 【課題を解決するための手段】

【0007】

従って、本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の式で規定されるベンゼン-2-カルボキサミド誘導体が、上記要望に応え得る特性を有する化合物であることを見出した。特に、当該誘導体が、前述の先行技術文献に記載の化合物A、化合物Bおよび化合物Cに比較して著しく高い殺菌活性を有することを見出した。このような活性向上は全く予期せぬことで、本発明者らの実験によって初めて明らかになったものである。これらの知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下式[I]：

40



[I]

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルコキシ基、トリフルオロメトキシ基、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキルスルフィニ

50

ル基、トリフルオロメチルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルスルホニル基またはトリフルオロメチルスルホニル基を示し、 $R^2$ はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、トリフルオロメトキシ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルスルフィニル基、トリフルオロメチルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルスルホニル基またはトリフルオロメチルスルホニル基を示し、 $R^3$ は水酸基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基または $C_1 \sim C_4$ のアルキルチオ基を示し、 $R^4$ は水素原子またはハロゲン原子を示し、 $R^5$ はハロゲン原子を示す)で表されるベンゼン-2-カルボキサミド誘導体(以下、「本発明の化合物」とも言う)およびこれを有効成分として含有する殺菌剤に関するものである。

【発明の効果】

10

【0008】

本発明の化合物は各種菌類に対して優れた効果を示す。特に本発明の化合物は、従来の殺菌剤に対して抵抗性を示す菌類に対しても高い防除効果を示す。また、本発明の化合物は、低薬量で効果を奏し、かつ、残効性に優れるため、施用回数や施用薬量を低減することができ、残留毒性や環境汚染の問題を軽減することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明について詳細に説明する。

式[I]で表される本発明の化合物において、 $R^1$ および $R^2$ で示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

20

$R^1$ および $R^2$ で示される $C_1 \sim C_4$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基や、*tert*-ブチル基が挙げられる。

$R^1$ および $R^2$ で示される $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基や、*tert*-ブトキシ基が挙げられる。

$R^1$ および $R^2$ で示される $C_1 \sim C_4$ のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基や、*tert*-ブチルチオ基が挙げられる。

$R^1$ および $R^2$ で示される $C_1 \sim C_4$ のアルキルスルフィニル基としては、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、*n*-プロピルスルフィニル基、イソプロピルスルフィニル基、*n*-ブチルスルフィニル基、イソブチルスルフィニル基、*sec*-ブチルスルフィニル基や、*tert*-ブチルスルフィニル基が挙げられる。

30

$R^1$ および $R^2$ で示される $C_1 \sim C_4$ のアルキルスルホニル基としては、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、*n*-プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基、イソブチルスルホニル基、*sec*-ブチルスルホニル基や、*tert*-ブチルスルホニル基が挙げられる。

$R^3$ で示される $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基や、*tert*-ブトキシ基が挙げられる。

40

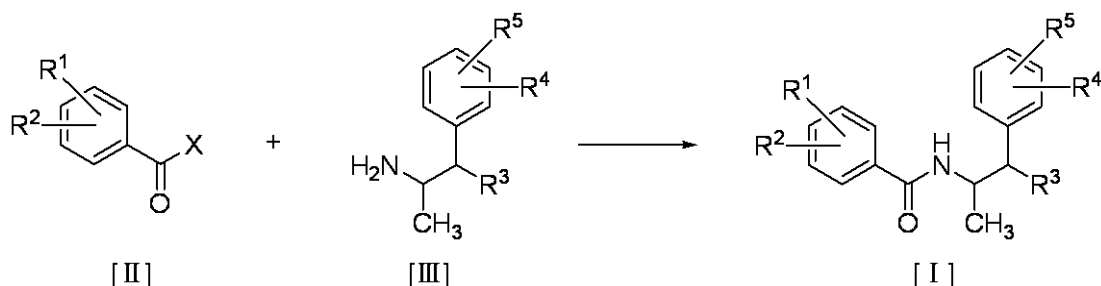
$R^3$ で示される $C_1 \sim C_4$ のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基や、*tert*-ブチルチオ基が挙げられる。

$R^4$ および $R^5$ で示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子や、ヨウ素原子が挙げられる。

本発明の化合物は文献未記載の新規化合物であり、例えば、下記反応式に従って製造することができる。

【0010】

反応式



## 【 0 0 1 1 】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、前記式 [ I ] で定義した通りであり、 $X$  は、塩素原子または臭素原子を示す。)

一般式 [ II ] で表されるベンゼン-2-カルボン酸と一般式 [ III ] で表されるフェネチルアミンとを塩基存在下、不活性溶媒中反応させることにより一般式 [ I ] で表される本発明のベンゼン-2-カルボキサミド誘導体を製造することができる。

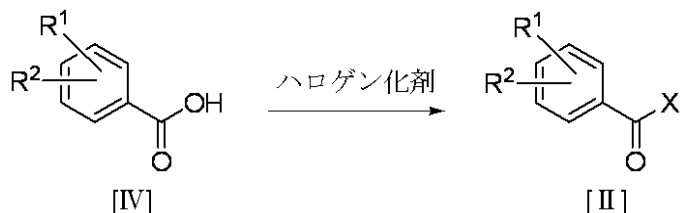
本反応における反応温度は通常-20 ~ 120 の範囲で、反応時間は通常0.2時間 ~ 24時間の範囲で行なわれる。一般式 [ III ] で表されるフェネチルアミンは一般式 [ II ] で表されるベンゼン-2-カルボン酸に対して通常1 ~ 5倍モルの範囲で使用される。

塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の無機塩基類；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の酢酸塩類；カリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等の金属アルコキシド類；トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ [ 5,4,0 ] ウンデック-7-エン等の第三級アミン類；ピリジン、ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物等を挙げることができる。塩基の量は一般式 [ II ] で表されるベンゼン-2-カルボン酸に対して通常1 ~ 10倍モルの範囲で使用される。

本反応は溶媒を使用しても使用しなくても良いが、使用できる溶媒としては、本反応を著しく阻害しないもの（不活性溶媒）であれば良く、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の鎖状又は環状エーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類；アセトニトリル等のニトリル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の極性溶媒を挙げることができる。これらの不活性溶媒は単独で又は2種類以上混合して使用することができる。

反応後、目的物を含む反応系から常法により単離すれば良く、必要に応じて再結晶、カラムクロマトグラフィー等で精製することにより目的物を製造することができる。

出発原料である式 [ II ] の化合物は、試薬として入手できるもの以外は下記反応式に従って合成することができる。下記式 [ IV ] の化合物は、例えば、WO2004/103953に記載された方法で合成することができる。



(式中、 $R^1$ および $R^2$ は、前記式 [ I ] で定義した通りであり、 $X$  は、塩素原子または臭素原子を示す。)

式 [ IV ] の化合物をハロゲン化剤と反応させると、式 [ II ] の化合物が得られる。上記反応は溶媒の存在下または非存在下に行うことができる。溶媒としては本反応に直接関与しないものならば特に限定されず、例えば、ベンゼンや、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素や、クロロホルムやジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられる。ハロ

ゲン化剤としては、例えば、塩化チオニルや、臭化チオニル、塩化オキサリル、臭化オキサリル、五塩化リン、五臭化リン、三塩化リン等が挙げられる。反応温度は、例えば、5～100、好ましくは、20～90である。反応後、目的物である式[II]で表される化合物を単離するには、反応液を減圧下濃縮すればよい。

本反応に使用される一般式[III]で表されるフェネチルアミンは、例えば、特許文献2に記載された方法に準じて合成することができる。

#### 【0012】

本発明の化合物は、果樹類（例えば、アボカド、あんず、いちじく、いよかん、うめ、温州みかん、おうとう、かき、かぼす、キウイフルーツ、すもも、西洋なし、たんかん、でこぼん、なし、なつみかん、ネクタリン、はっさく、パパイア、びわ、ぶどう、ぶんたん、マンゴー、もも、ゆず、りんご、レモン等）、穀類（例えば、大麦、小麦、水稻、とうもろこし、ハト麦、ライ麦、陸稲等）、いも類（例えば、かんしょ、ばれいしょ、さといも、やまのいも等）、野菜類（例えば、あずき、いちご、いんげんまめ、えんどうまめ、オクラ、かぶ、かぼちゃ、キャベツ、きゅうり、ごぼう、ささげ、しろうり、すいか、セルリー、そらまめ、だいこん、だいず、たまねぎ、てんさい、とうがらし、とうがん、トマト、なす、にがうり、にんじん、ねぎ、はくさい、パセリー、ピーマン、ヘチマ、メロン、レタス等）、特用作物（例えば、さとうきび、芝、たばこ、茶、なたね、ポップ等）、花卉類（例えば、あじさい、カーネーション、ガーベラ、ガザニア、きく、キンギョソウ、キンセンカ、サルビア、宿根カスミソウ、スイートピー、スターチス、セントポーリア、ダリア、チモシー、デルフェニウム、トルコギキョウ、バーベナ、ひまわり、ばら類、ペゴニア、ペチュニア、ポインセチア、ライラック、りんどう、ローズマリー等）、樹木類（例えば、あかしあ類、かえで、かし類、かつら、きり、けやき、さくら類、しいのき類、つつじ類、つばき類、なら類、はんのき類、やなぎ類）の病害を防除するために使用できる。

対象とする病害としては、植物寄生性の糸状菌、細菌および放線菌類が挙げられ、具体的には、稲のいもち病(*Pyricularia oryzae*)、ごま葉枯病(*Cochliobolus miyabeanus*)、紋枯病(*Rizoctonia solani*)、もみ枯細菌病(*Burkholderia glumae*)、白葉枯病(*Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae*)、褐条病(*Acidovorax avenae* subsp. *avenae*)、内穎褐変病(*Erinia ananas*)、葉梢褐変病(*Pseudomonas fuscovaginae*)、立枯細菌病(*Burkholderia plantarii*)等；麦類のうどんこ病(*Erysiphe graminis*)、赤かび病(*Gibberella zeae*)、赤さび病(*Puccinia striiformis*, *P. graminis*, *P. recondita*, *P. hordei*)、雪腐病(*Typhula* sp., *Micronectriella nivalis*)、裸黒穂病(*Ustilago tritici*, *U. nuda*)、なまぐさ黒穂病(*Tilletia caries*)、眼紋病(*Pseudocercospora herpotrichoides*)、雲形病(*Rhynchosporium secalis*)、葉枯病(*Septoria tritici*)、ふ枯病(*Leptosphaeria nodorum*)、網斑病(*Pyrenophora teres*)、ひょうもん病(*Helminthosporium zonatum* Ikata)、黒節病(*Pseudomonas syringae* pv. *japonica*)、等；かんきつ類の黒点病(*Diaporthe citri*)、そうか病(*Elsinoe fawcettii*)、果実腐敗病(*Penicillium digitatum*, *P. italicum*)、褐色腐敗病(*Phytophthora citrophthora*, *P. nicotianae*)、黒星病(*Phyllostictina citri carpa*)、かいよう病(*Xanthomonas campestris* pv. *citri*)等；りんごのモニリア病(*Monilinia mali*)、腐らん病(*Valsa mali*)、うどんこ病(*Podosphaera leucotricha*)、斑点落葉病(*Alternaria mali*)、黒星病(*Venturia inaequalis*)、黒点病(*Mycosphaerella pomi*)、炭そ病(*Colletotrichum acutatum*)、輪紋病(*Botryosphaeria berengeriana*)、赤星病(*Gymnosporangium yamadae*)、灰星病(*Monilinia fructicola*)等；なしの黒星病(*Venturia nashicola*, *V. pirina*)、黒斑病(*Alternaria kikuchiana*)、赤星病(*Gymnosporangium harae*)、灰星病(*Monilinia fructigena*)等；ももの灰星病(*Monilinia fructicola*)、黒星病(*Cladosporium carpophilum*)、フォモプシス腐敗病(*Phomopsis* sp.)、せん孔細菌病(*Xanthomonas campestris* pv. *pruni*)等；ぶどうの黒とう病(*Elsinoe ampelina*)、晩腐病(*Colletotrichum acutatum*)、うどんこ病(*Uncinula necator*)、さび病(*Phakopsora ampelopsidis*)、ブラックロット病(*Guignardia bidwellii*)、べと病(*Plasmopara viticola*)、灰星病(*Monilinia fructigena*)、黒星病(*Cladosporium viticolum*)、灰色かび病(*Botrytis ci*

nerea)、根頭がんしゅ細菌病 (*Agrobacterium vitis*) 等 ; かきの炭そ病(*Gloeosporium kaki*)、落葉病(*Cercospora kaki*, *Mycoshaerella nawae*)等 ; だいずの紫斑病(*Cercospora kikuchii*)、黒とう病(*Elsinoe glycines*)、黒点病(*Diaporthe phaseolorum* var. *sojae*)、斑点細菌病 (*Pseudomonas savastanoi* pv. *glycinea*)、葉焼病 (*Xanthomonas campestris* pv. *glycines*) 等 ; いんげんまめの炭そ病(*Colletotrichum lindemthianum*)、かさ枯病 (*Pseudomonas savastanoi* pv. *phaseolicola*)、葉焼病 (*Xanthomonas campestris* pv. *phaseoli*) 等 ; らっかせいの黒渋病(*Cercospora personata*)、褐斑病(*Cercospora arachidicola*)等 ; えんどうまめのうどんこ病(*Erysiphe pisi*)等 ; うり類の炭そ病(*Colletotrichum lagenarium*)、うどんこ病(*Sphaerotheca fuliginea*, *Oidiopsis taurica*)、つる枯病(*Didymella bryoniae*)、つる割病(*Fusarium oxysporum*)、べと病(*Pseudoperonospora cubensis*)、疫病(*Phytophthora* sp. )、苗立枯病(*Pythium* sp. )、斑点細菌病 (*Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*)、褐斑細菌病 (*Xanthomonas campestris* pv. *cucurbitae*) 等 ; トマトの輪紋病(*Alternaria solani*)、葉かび病(*Cladosporium fulvum*)、疫病(*Phytophthora infestans*)、青枯病 (*Ralstonia solanacearum*)、かいよう病 (*Clavibacter michiganense* subsp. *michiganense*)、茎えそ病 (*Pseudomonas corrugata*)、軟腐病 (*Erwinia carotovora* subsp. *carotovora*)、等 ; なすの褐紋病(*Phomopsis vexans*)、うどんこ病(*Erysiphe cichoracearum*)、青枯病 (*Ralstonia solanacearum*) 等 ; あぶらな科野菜の黒斑病(*Alternaria japonica*)、白斑病(*Cercospora brassicae*)、黒腐病 (*Xanthomonas campestris* pv. *campestris*)、軟腐病 (*Erwinia carotovora* subsp. *carotovora*)、腐敗病 (*Pseudomonas syringae* pv. *marginalis*) 等 ; ねぎのさび病(*Puccinia allii*)等 ; ばれいしょの夏疫病(*Alternaria solani*)、疫病(*Phytophthora infestans*)、葉腐病菌 (*Rhizoctonia solani*)、軟腐病 (*Erwinia carotovora* subsp. *carotovora*)、黒脚病 (*Erwinia carotovora* subsp. *atroseptica*)、青枯病 (*Ralstonia solanacearum*)、そうか病 (*Streptomyces scabies*, *Streptomyces acidiscabies*) 等 ; いちごのうどんこ病(*Sphaerotheca humuli*)、青枯病 (*Ralstonia solanacearum*) 芽枯細菌病 (*Pseudomonas marginalis* pv. *marginalis*)、角斑細菌病 (*Xanthomonas campestris*, *Xanthomonas fragariae*) 等 ; 茶の網もち病(*Exobasidium reticulatum*)、白星病(*Elsinoe leucospila*)、赤焼病 (*Pseudomonas syringae* pv. *theae*)、立枯病 (*Ralstonia solanacearum*)、かいよう病 (*Xanthomonas campestris* pv. *theicola*) 等 ; たばこの赤星病(*Alternaria longipes*)、うどんこ病(*Erysiphe cichoracearum*)、炭そ病(*Colletotrichum tabacum*)、べと病(*Peronospora tabacina*)、疫病(*Phytophthora nicotianae*)、空洞病 (*Erwinia carotovora* subsp. *carotovora*) 等 ; てんさいの褐斑病(*Cercospora beticola*)、苗立枯れ病(*Aphanomyces cochliodes*)等 ; にんじんの黒葉枯病 (*Alternaria dauci*)、こぶ病 (*Rhizobacter dauci*)、ストレプトミセスそうか病 (*Streptomyces scabies*)、ばらの黒星病(*Diplocarpon rosae*)、うどんこ病(*Sphaerotheca pannosa*)、根頭がんしゅ病 (*Agrobacterium tumefaciens*) 等 ; きくの褐斑病(*Septoria chrysanthemi-indici*)、白さび病(*Puccinia horiana*)、根頭がんしゅ病 (*Agrobacterium tumefaciens*) 等 ; 種々の作物の灰色かび病(*Botrytis cinerea*)、菌核病 (*Sclerotinia sclerotiorum*) 等が挙げられるが、限らずもここに記載した菌類に限定されるものではない。

#### 【 0 0 1 3 】

本発明の化合物は殺菌剤として用いることができる。

本発明の殺菌剤は、本発明の化合物と当業界で汎用される農薬補助剤とを含む組成物である、農園芸用殺菌剤として用いられる。

以下、農園芸用殺菌剤 (単に殺菌剤と称することもある) について詳述する。

農園芸用殺菌剤の形態は、特に限定されないが、例えば、乳剤や、水和剤、顆粒水和剤、水溶剤、液剤、粉剤、フロアブル剤、ドライフロアブル剤、細粒剤、粒剤、錠剤、油剤、噴霧剤、煙霧剤等の形態とすることが好適である。殺菌剤においては、本発明の化合物の 1 種又は 2 種以上を有効成分として配合することができる。

#### 【 0 0 1 4 】

上記の農園芸用殺菌剤を製造するために用いられる農薬補助剤は、例えば、農園芸用殺



菌剤の効果の向上、安定化や、分散性の向上等の目的で使用する事ができる。例えば、担体（希釈剤）、展着剤、乳化剤、湿展剤、分散剤、固着剤や崩壊剤等を用いることができる。

担体としては液体担体と固体担体が挙げられる。液体担体としては、水や、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、メタノール、ブタノール、グリコール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、メチルナフタレン、シクロヘキサン、動植物油、脂肪酸等を挙げることができる。また、固体担体としては、クレーや、カオリン、タルク、珪藻土、シリカ、炭酸カルシウム、モンモリナイト、ベントナイト、長石、石英、アルミナ、鋸屑、ニトロセルロース、デンプン、アラビアゴム等を用いることができる。

10

#### 【0015】

乳化剤や分散剤としては、通常の界面活性剤を使用することが出来、例えば、高級アルコール硫酸ナトリウムや、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ラウリルベタイン等の陰イオン系界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン系界面活性剤、両イオン系界面活性剤等を用いることが出来る。

湿展剤としては、例えばジアルキルスルホサクシネートを用いることができる。

固着剤としては、例えばカルボキシメチルセルロースや、ポリビニルアルコール等を用いることができる。

崩壊剤としては、例えばリグニンスルホン酸ナトリウムや、ラウリル硫酸ナトリウム等を用いることが出来る。

20

#### 【0016】

本発明の農園芸用殺菌剤における有効成分（式〔I〕の化合物）の含有量は、製剤形態や施用方法等の種々の条件により適宜決定することができるが、例えば、殺菌剤の総質量を基準として0.01～99.5質量%であり、好ましくは、0.5～90質量%の範囲から選ばれる。

例えば、殺菌剤が粉剤の場合、有効成分の含有量は、殺菌剤の総質量を基準として0.5～20質量%、好ましくは1～10質量%である。

殺菌剤が水和剤の場合、有効成分の含有量は、殺菌剤の総質量を基準として1～90質量%、好ましくは10～80質量%である。

殺菌剤が乳剤の場合、有効成分の含有量は、殺菌剤の総質量を基準として1～90質量%、好ましくは10～40質量%である。

30

#### 【0017】

例えば、本発明の農園芸用殺菌剤を乳剤として製造する場合、有効成分である本発明の化合物に対して、溶剤及び界面活性剤を混合して原液の乳剤を製造することが出来、更に、この原液を使用に際して所定濃度まで水で希釈して施用することが出来る。

水和剤として製造する場合、有効成分の本発明の化合物、固形担体、及び界面活性剤を混合して原液を製造し、更に、この原液を使用に際して所定濃度まで水で希釈して施用することが出来る。

粉剤として製造する場合、有効成分である本発明の化合物、固形担体等を混合して、そのまま施用することが出来る。

粒剤として製造する場合、有効成分としての本発明の化合物、固形担体、及び界面活性剤等を混合して造粒することにより製造し、そのまま施用することが出来る。

40

もっとも、上記の各製剤形態の製造方法は上記のものに限定されることはなく、有効成分の種類や施用目的等に応じて当業者が適宜選択することができるものである。

#### 【0018】

本発明の農園芸用殺菌剤には、有効成分である本発明の化合物以外に、他の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、植物生育調整剤、肥料や、土壌改良剤等の任意成分を配合してもよい。

#### 【0019】

本発明の農園芸用殺菌剤の施用方法は特に限定されるものではなく、茎葉散布、土壌処理、施設内でのくん煙、くん茎等のいずれの方法でも施用することが出来る。例えば、茎

50

葉散布の場合、例えば、5～1000ppm、好ましくは、10～500ppmの濃度範囲の溶液を、10アール当たり、例えば、50～700リットル程度の施用量で用いることが出来る。土壌処理の場合、5～1000ppmの濃度範囲の溶液を1 m<sup>2</sup>当たり、0.1～1リットル程度の施用量で用いることが出来る。

【実施例】

【0020】

以下、本発明について、更に、実施例、製剤例及び試験例を使用して、詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例、製剤例及び試験例によって何ら限定されるものではない。

【0021】

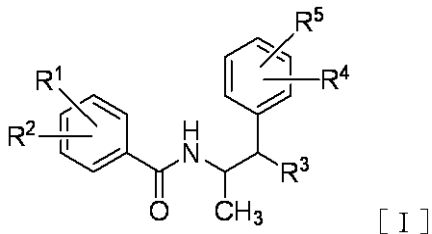
<実施例1> N-[2-{3-(2,4-ジクロロフェニル)-3-メトキシ}プロピル]-3-(トリフルオロメチル)ベンゼン-2-カルボキサミドの合成

3-(2,4-ジクロロフェニル)-3-メトキシ-2-プロピルアミン0.12gとトリエチルアミン0.15gの酢酸エチル溶液に、2-トリフルオロメチルベンゾイルクロリド0.10gを加え、0.5時間撹拌した。反応溶液に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、表1に記載の本発明の化合物(No.1)、0.12gを得た。

その他、上記と同様にして、本発明の化合物(表1の化合物No.2～26)を調製した。以下に表1を示す。

【0022】

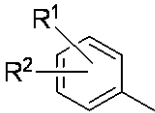
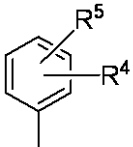
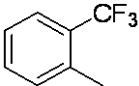
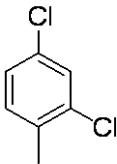
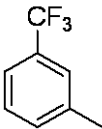
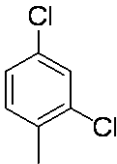
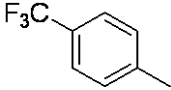
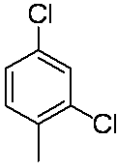
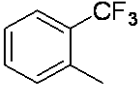
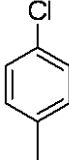
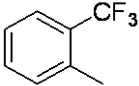
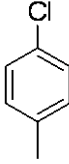
表1



10

20

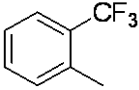
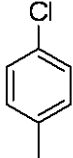
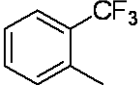
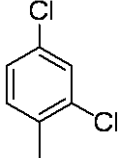
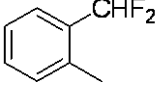
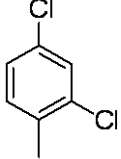
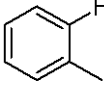
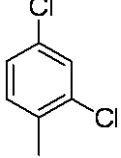
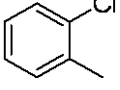
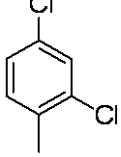
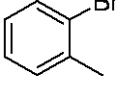
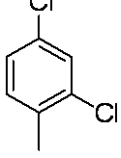
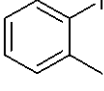
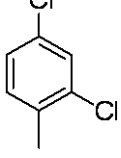
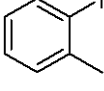
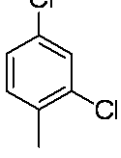
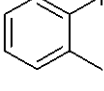
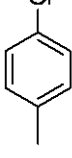
30

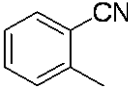
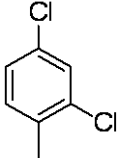
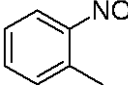
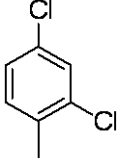
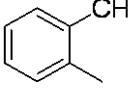
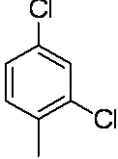
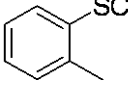
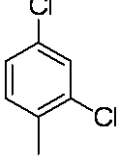
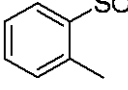
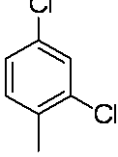
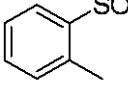
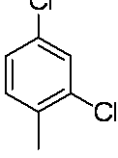
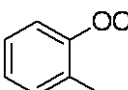
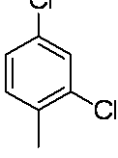
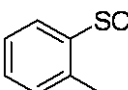
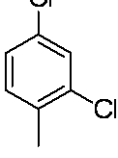
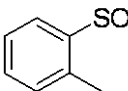
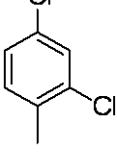
化合物 No.		$R^3$		mp(°C)
1		$OCH_3$		オイル <sup>1)</sup>
2		$OCH_3$		143-145
3		$OCH_3$		100-108
4		$OH$		146-151
5		$OCH_3$		100-104

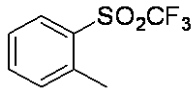
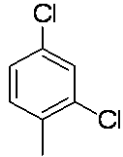
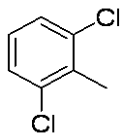
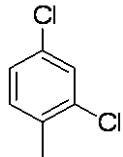
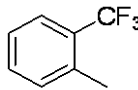
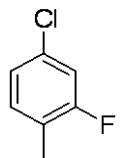
10

20

30

6		SCH <sub>3</sub>		オイル <sup>2)</sup>	
7		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		オイル <sup>3)</sup>	
8		OCH <sub>3</sub>		オイル <sup>4)</sup>	10
9		OCH <sub>3</sub>		オイル <sup>5)</sup>	
10		OCH <sub>3</sub>		92-105	20
11		OCH <sub>3</sub>		63-88	
12		OCH <sub>3</sub>		オイル <sup>6)</sup>	30
13		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		オイル <sup>7)</sup>	
14		OCH <sub>3</sub>		140-144	40

15		OCH <sub>3</sub>		オイル <sup>8)</sup>	
16		OCH <sub>3</sub>		オイル <sup>9)</sup>	
17		OCH <sub>3</sub>		オイル <sup>10)</sup>	10
18		OCH <sub>3</sub>		109-111	
19		OCH <sub>3</sub>		オイル <sup>11)</sup>	20
20		OCH <sub>3</sub>		158-160	
21		OCH <sub>3</sub>		オイル <sup>12)</sup>	30
22		OCH <sub>3</sub>		オイル <sup>13)</sup>	
23		OCH <sub>3</sub>		オイル <sup>14)</sup>	40

24		$\text{OCH}_3$		113-115
25		$\text{OCH}_3$		124-148
26		$\text{OCH}_3$		オイル <sup>15)</sup>

## 【 0 0 2 3 】

上記表 1 において、「オイル」に付されたカッコ内の数字は、以下のNMRデータで示される化合物を示す。

1)  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  ppm : 1.03+1.40(3H,d)、3.30+3.35(3H,s)、4.42+4.51(1H,ddq)、4.60+4.73(1H,d)、5.99+6.15(1H,d)、7.26-7.72(7H,m)。

2)  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  ppm : 1.20+1.25(3H,d)、1.99+2.34(3H,s)、3.69+3.73(3H,s)、3.91+4.03(1H,d)、4.51+4.59(1H,ddq)、5.71+5.96(1H,d)、7.03-8.01(8H,m)。

3)  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  ppm : 1.05+1.40(3H,d)、1.16+1.23(3H,t)、3.29+3.42(2H,q)、4.44+4.53(1H,ddq)、4.70+4.84(1H,d)、6.03+6.20(1H,d)、7.15-7.72(7H,m)。

4)  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  ppm : 1.08+1.40(3H,d)、3.30+3.32(3H,s)、4.50+4.56(1H,ddq)、4.62+4.74(1H,d)、6.15+6.30(1H,d)、6.81+6.95(1H,t)、7.28-7.74(7H,m)。

5)  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  ppm : 1.08+1.22(3H,d)、3.34+3.48(3H,s)、4.46+4.60(1H,ddq)、4.67+4.75(1H,d)、6.95-7.65(7H,m)、7.90-8.14(1H,m)。

6)  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  ppm : 1.08+1.44(3H,d)、3.30+3.31(3H,s)、4.43+4.52(1H,ddq)、4.64+4.80(1H,d)、6.01+6.20(1H,d)、7.03+7.17(1H,m)、7.24-7.45(5H,m)、7.78-7.89(1H,m)。

7)  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  ppm : 1.10+1.45(3H,d)、1.19+1.22(3H,t)、3.35+3.44(2H,q)、4.47+4.54(1H,ddq)、4.71+4.89(1H,d)、6.02+6.16(1H,d)、7.06+7.17(2H,m)、7.25-7.44(4H,m)、7.81-7.89(1H,m)。

8)  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  ppm : 1.06+1.41(3H,d)、3.31+3.35(3H,s)、4.52+4.59(1H,ddq)、4.67+4.80(1H,d)、6.48+6.76(1H,d)、7.16-7.43(3H,m)、7.52-7.88(4H,m)。

9)  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  ppm : 1.05+1.41(3H,d)、3.25+3.30(3H,s)、4.39+4.52(1H,ddq)、4.61+4.80(1H,d)、6.15+6.27(1H,d)、7.11-7.72(6H,m)、7.94-8.06(1H,m)。

10)  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  ppm : 1.08+1.41(3H,d)、2.26+2.42(3H,s)、3.30(3H,s)、4.45+4.57(1H,ddq)、4.68+4.75(1H,d)、6.05-6.18(1H,d)、7.10+7.46(7H,m)。

11)  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  ppm : 1.08+1.38(3H,d)、2.86+2.91(3H,s)、3.30+3.34(3H,s)、4.39+4.50(1H,ddq)、4.63+4.70(1H,d)、6.65+6.72(1H,d)、7.15+7.47(4H,m)、7.50-7.64(2H,m)、7.69-7.78(1H,m)。

12)  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  ppm : 1.02+1.35(3H,d)、3.29+3.46(3H,s)、4.47+4.56(1H,ddq)、4.63+4.75(1H,d)、6.85+7.10(1H,d)、7.18-7.64(6H,m)、7.80-7.97(1H,m)。

13)  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  ppm : 1.07+1.42(3H,d)、3.29+3.32(3H,s)、4.44+4.52(1H,ddq)、4.62+4.76(1H,d)、6.21+6.41(1H,d)、7.21-7.40(6H,m)、7.69-7.78(1H,m)。

10

14)  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  ppm : 1.24+1.39(3H,d)、3.29+3.32(3H,s)、4.43+4.51(1H,ddq)、4.66+4.73(1H,d)、6.57+6.72(1H,d)、7.18-7.44(3H,m)、7.62-7.73(2H,m)、7.77-7.89(1H,m)、8.28-8.38(1H,m)。

15)  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  ppm : 1.08+1.30(3H,d)、3.29+3.30(3H,s)、4.43+4.45(1H,ddq)、4.57+4.67(1H,d)、6.13+6.26(1H,d)、7.09-7.13(1H,m)、7.17-7.20(1H,m)、7.29-7.37(1H,m)、7.43-7.45(1H,m)、7.51-7.57(2H,m)、8.28-8.38(1H,m)。

【 0 0 2 4 】

次に製剤例を示す。なお、部は質量部を表す。

20

【 0 0 2 5 】

#### 製剤例 1 乳剤

本発明の化合物(10部)、キシレン(60部)、N - メチル - 2 - ピロリドン(20部)及びソルポール3005 X (非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤の混合物、東邦化学工業株式会社、商品名)(10部)を均一に混合溶解して、乳剤を得た。

【 0 0 2 6 】

#### 製剤例 2 水和剤 - 1

本発明の化合物(20部)、ニップシールNS-K(ホワイトカーボン、東ソー・シリカ株式会社、商品名)(20部)、カオリンクレー(カオリナイト、竹原化学工業株式会社、商品名)(50部)、サンエクス P - 2 5 2 (リグニンスルホン酸ナトリウム、日本製紙ケミカル株式会社、商品名)( 5部)及びルノックス P 65L(アルキルアリルスルホン酸塩、東邦化学工業株式会社、商品名)(5部)をエアーミルにて均一に混合粉碎して、水和剤を得た。

30

【 0 0 2 7 】

#### 製剤例 3 水和剤 - 2

【 0 0 2 8 】

本発明の化合物(20部)、ニップシールNS-K(20部)、カオリンクレー(50部)、ルノックス 1000C(ナフタレンスルホン酸塩縮合物、東邦化学工業株式会社、商品名)(5部)及びソルポール5276(非イオン性界面活性剤、東邦化学工業株式会社、商品名)(5部)をエアーミルにて均一に混合粉碎して、水和剤を得た。

【 0 0 2 9 】

40

#### 製剤例 4 フロアブル剤 - 1

予め混合しておいたプロピレングリコール(5部)、ソルポール7933(アニオン性界面活性剤、東邦化学工業株式会社、商品名)(5部)、水(50部)に本発明の化合物(20部)を分散させ、スラリー状混合物とし、次にこのスラリー状混合物を、ダイノミル(シンマルエンタープライゼス社)で湿式粉碎した後、予めキサンタンガム(0.2部)を水(19.8部)によく混合分散させたものを添加し、フロアブル剤を得た。

【 0 0 3 0 】

#### 製剤例 5 フロアブル剤 - 2

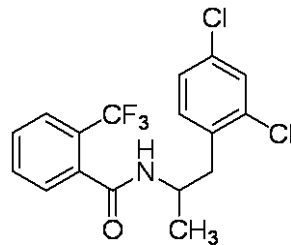
本発明の化合物(20部)、ニューカルゲンFS-26(ジオクチルスルホサクシネートとポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテルの混合物、竹本油脂株式会社、商品名)(5部)

50

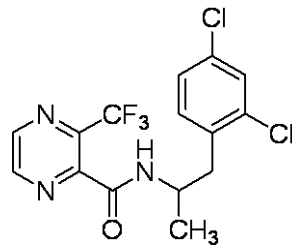
、プロピレングリコール(8部)、水(50部)を予め混合しておき、このスラリー状混合物を、ダイノミル(シンマルエンタープライゼス社)で湿式粉碎した。次にキサンタンガム(0.2部)を水(16.8部)によく混合分散させゲル状物を作成し、粉碎したスラリーと十分に混合して、フロアブル剤を得た。

# 【 0 0 3 1 】

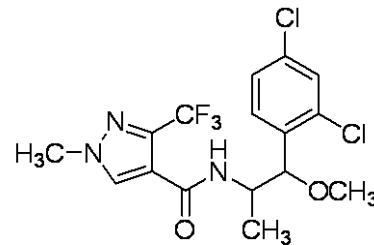
次に、本発明の化合物が殺菌剤の有効成分として有用であることを試験例により示す。なお、本発明の化合物は、表1に記載の化合物番号で示し、比較対照に用いた化合物は下記の化合物記号で示す。



化合物 A



化合物 B



化合物 C

# 【 0 0 3 2 】

## 試験例1 キュウリうどんこ病に対する試験

直径4 cmのポットに生育させた1.5葉期のきゅうり(品種:相模半白)を試験用に準備した。これとは別に、上記製剤例1に準じて調製した乳剤を、さらに0.02%Tween20脱塩水水溶液で希釈して所定濃度の希釈液を作成した。この希釈液を、スプレーガンを用い、きゅうりの葉表に十分量(約0.025ml / cm<sup>2</sup>葉の表面積)散布した。風乾1日後に、キュウリうどんこ病菌(*Sphaerotheca fuliginea*)の孢子懸濁液を噴霧接種して(約0.001ml / cm<sup>2</sup>葉の表面積)菌を接種し、23℃の温室で8日間維持した。接種8日後、葉上に形成された病斑の面積率より発病度を求め、防除価を算出した結果を表2に示す(以下の表中、化合物番号は表1に対応する)。

病斑面積率	6.3%未満	発病度	6.25
病斑面積率	6.3~12.5%未満	発病度	12.5
病斑面積率	12.5~25%未満	発病度	25.0
病斑面積率	25~50%未満	発病度	50.0
病斑面積率	50%以上	発病度	100.0
防除価(%) = [1 - (処理区発病度 / 無処理区発病度)] × 100			

表 2

10

20

30



## キュウリうどんこ病

化合物NO.	濃度 (ppm)	防除価 (%)	
1	400	100	
5	400	100	
7	400	100	
8	400	100	10
11	400	100	
16	400	100	
17	400	100	
21	400	100	
26	100	100	
12	100	100	
	25	100	
	6	100	20
化合物A	100	100	
	25	100	
	6	0	
化合物B	100	100	
	25	100	
	6	80	
化合物C	100	100	
	25	80	
	6	0	

【 0 0 3 3 】

30

上記表 2 に示した通り、本発明の化合物は、化合物 A、化合物 B および化合物 C に比べ殺菌活性が高いことが分かる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
A 0 1 N 37/20 (2006.01)	A 0 1 N 37/20	
A 0 1 N 37/34 (2006.01)	A 0 1 N 37/34	1 0 3
A 0 1 N 41/10 (2006.01)	A 0 1 N 41/10	A
A 0 1 N 41/12 (2006.01)	A 0 1 N 41/12	
A 0 1 P 3/00 (2006.01)	A 0 1 P 3/00	

(74)代理人 100136249

弁理士 星野 貴光

(72)発明者 小山 一秋

埼玉県所沢市下安松 8 5 2 アグロカネショウ株式会社研究所内

(72)発明者 岡田 至

埼玉県所沢市下安松 8 5 2 アグロカネショウ株式会社研究所内

(72)発明者 本間 敦子

埼玉県所沢市下安松 8 5 2 アグロカネショウ株式会社研究所内

(72)発明者 北山 淳

埼玉県所沢市下安松 8 5 2 アグロカネショウ株式会社研究所内

(72)発明者 畠本 正浩

埼玉県所沢市下安松 8 5 2 アグロカネショウ株式会社研究所内

(72)発明者 福地 俊樹

埼玉県所沢市下安松 8 5 2 アグロカネショウ株式会社研究所内

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA03 AB03 BJ50 BM10 BM30 BM71 BM72 BM73 BM74  
 BP10 BP30 BV72 TA01 TA02 TA04 TB61  
 4H011 AA01 BA01 BB06 BB07 BC01 BC03 BC09 BC20 DA15 DA16  
 DC05 DD03

【要約の続き】

【選択図】なし