

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3982879号
(P3982879)

(45) 発行日 平成19年9月26日(2007.9.26)

(24) 登録日 平成19年7月13日(2007.7.13)

(51) Int.CI.

F 1

C07D 231/14	(2006.01)	C O 7 D 231/14
A01N 43/56	(2006.01)	A O 1 N 43/56
A01N 43/78	(2006.01)	A O 1 N 43/78
C07D 277/20	(2006.01)	C O 7 D 277/30
C07D 277/30	(2006.01)	C O 7 D 211/46

請求項の数 19 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-213461
(22) 出願日	平成9年8月7日(1997.8.7)
(65) 公開番号	特開平10-310577
(43) 公開日	平成10年11月24日(1998.11.24)
審査請求日	平成15年5月6日(2003.5.6)
(31) 優先権主張番号	特願平8-215724
(32) 優先日	平成8年8月15日(1996.8.15)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)
(31) 優先権主張番号	特願平9-59106
(32) 優先日	平成9年3月13日(1997.3.13)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(72) 発明者	吉川 幸宏 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧 化学株式会社内
(72) 発明者	富谷 完治 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧 化学株式会社内
(72) 発明者	戸村 直文 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧 化学株式会社内
(72) 発明者	勝田 裕之 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧 化学株式会社内

最終頁に続く

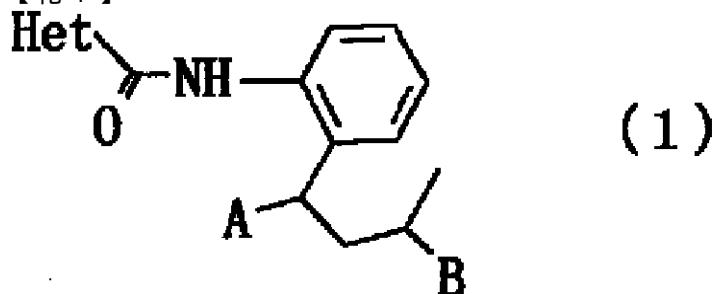
(54) 【発明の名称】置換カルボン酸アニリド誘導体およびこれを有効成分とする植物病害防除剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1) (化 1)

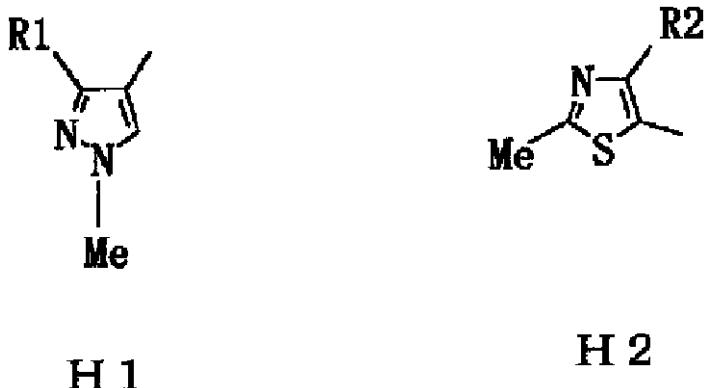
【化 1】



10

[式中、Aは水素原子またはメチル基であり、Bはメチル基またはエチル基であり、Hetは以下のH1またはH2(化2)]

【化2】



(式中、R 1 はトリフルオロメチル基またはジフルオロメチル基であり、R 2 はトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基またはメチル基である)で表される複素環式基である(但し、Aがメチル基でBがエチル基の場合を除く)】で表される置換カルボン酸アニリド誘導体。

【請求項2】

H e t がH 1 である請求項1記載のカルボン酸アニリド誘導体。

【請求項3】

A および B が共にメチル基であり、R 1 がトリフルオロメチル基である請求項2記載の置換カルボン酸アニリド誘導体。 20

【請求項4】

H e t がH 2 である請求項1記載の置換カルボン酸アニリド誘導体。

【請求項5】

A および B が共にメチル基であり、R 2 がメチル基である請求項4記載の置換カルボン酸アニリド誘導体。

【請求項6】

請求項1～5記載の置換カルボン酸アニリド誘導体を有効成分として含有する植物病害防除剤。

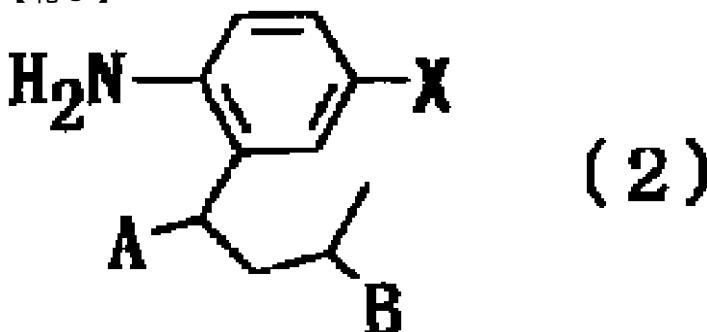
【請求項7】

請求項1～5記載の置換カルボン酸アニリド誘導体を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤。 30

【請求項8】

一般式(2)(化3)

【化3】



[式中、A はメチル基であり、B はメチル基であり、X は水素原子またはハロゲン原子である]で表される置換アニリン誘導体。

【請求項9】

A および B が共にメチル基であり、X が水素原子である請求項8記載の置換アニリン誘導体。

【請求項10】

10

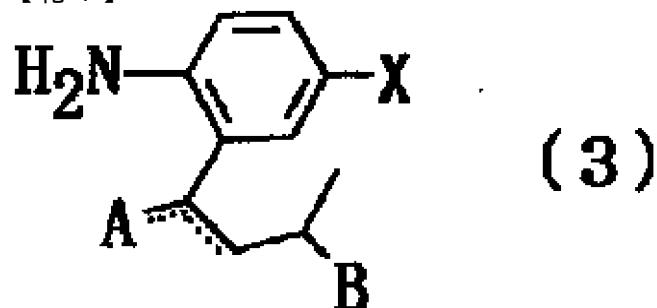
30

40

50

一般式(3)(化4)

【化4】



10

[式中、Aは水素原子またはメチル基であり、Bはメチル基またはエチル基であり、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、点線はどちらか一方が二重結合であることを示す(但し、Aがメチル基でBがエチル基の場合を除く)]で表される置換アニリン誘導体。

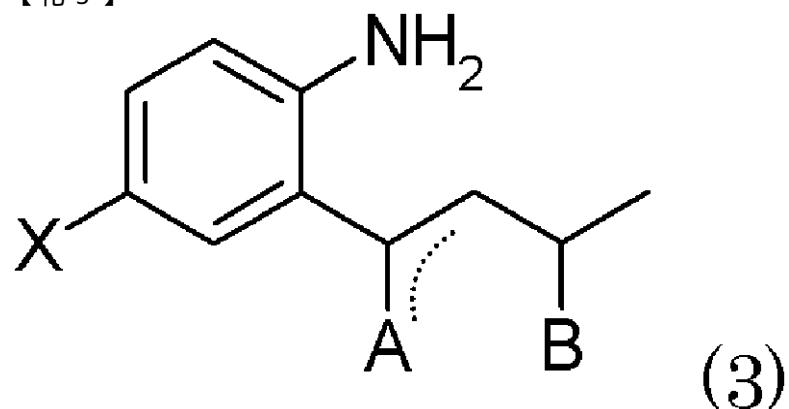
【請求項11】

AおよびBが共にメチル基であり、Xが水素原子である請求項10記載の置換アニリン誘導体。

【請求項12】

一般式(3)(化5)

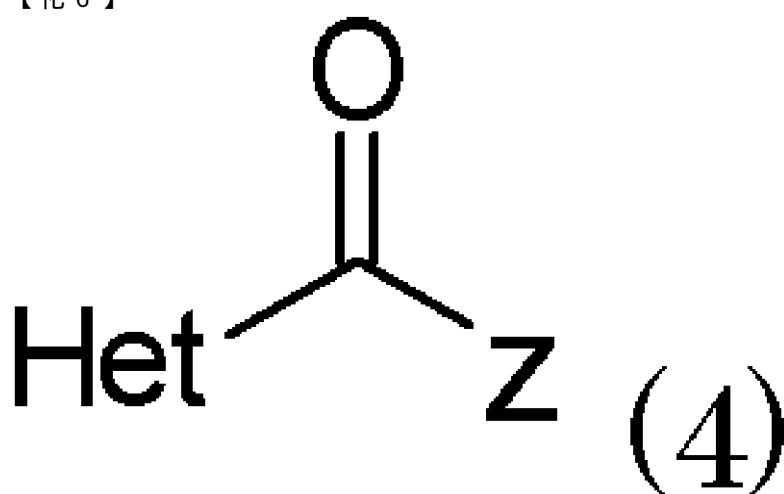
【化5】



20

[式中、Aは水素原子またはメチル基であり、Bはメチル基またはエチル基であり、Xはハロゲン原子であり、点線はどちらか一方が二重結合であることを示す(但し、Aがメチル基でBがエチル基の場合を除く)]で表される化合物を、一般式(4)(化6)

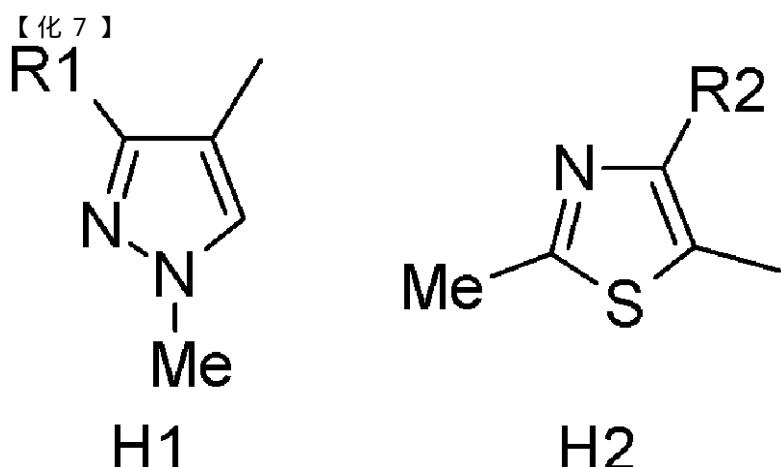
【化6】



30

40

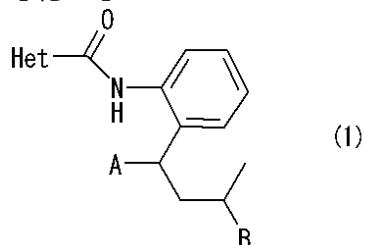
[式中、Zはハロゲン原子を示し、Hetは以下のH1またはH2(化7)]



10

(式中、R₁はトリフルオロメチル基またはジフルオロメチル基であり、R₂はトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基またはメチル基である)で表される複素環式基である]で表される化合物と反応させた後、還元することを目的とする一般式(1)(化8)

【化 8】



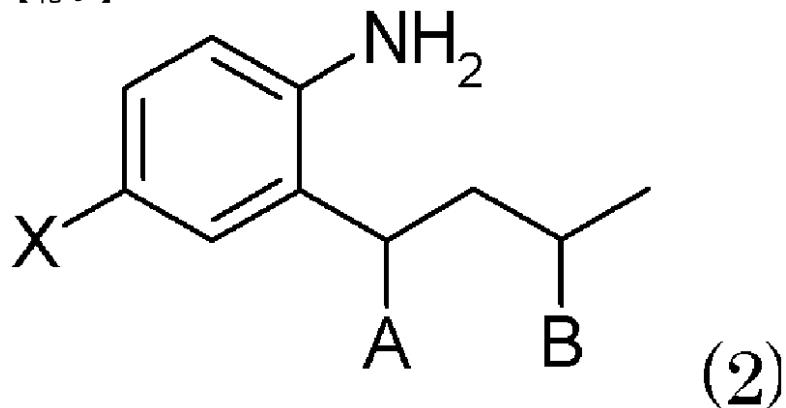
20

[式中、A、B、H e tは前記と同じ意味を示す]で表される置換カルボン酸アニリド誘導体の製造方法。

【請求項 13】

一般式(2)(化9)

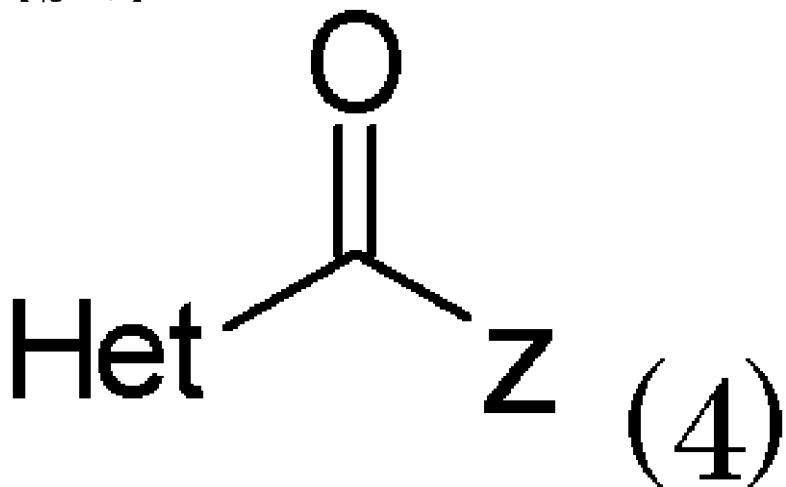
【化 9】



30

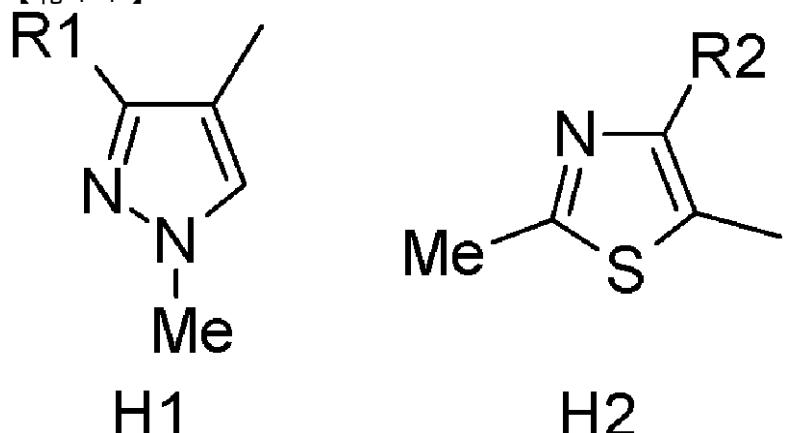
[式中、Aは水素原子またはメチル基であり、Bはメチル基またはエチル基であり、Xはハロゲン原子であることを示す(但し、Aがメチル基でBがエチル基の場合を除く)]で表される化合物を、一般式(4)(化10)

【化10】



[式中、Zはハロゲン原子を示し、Hetは以下のH1またはH2(化11)]

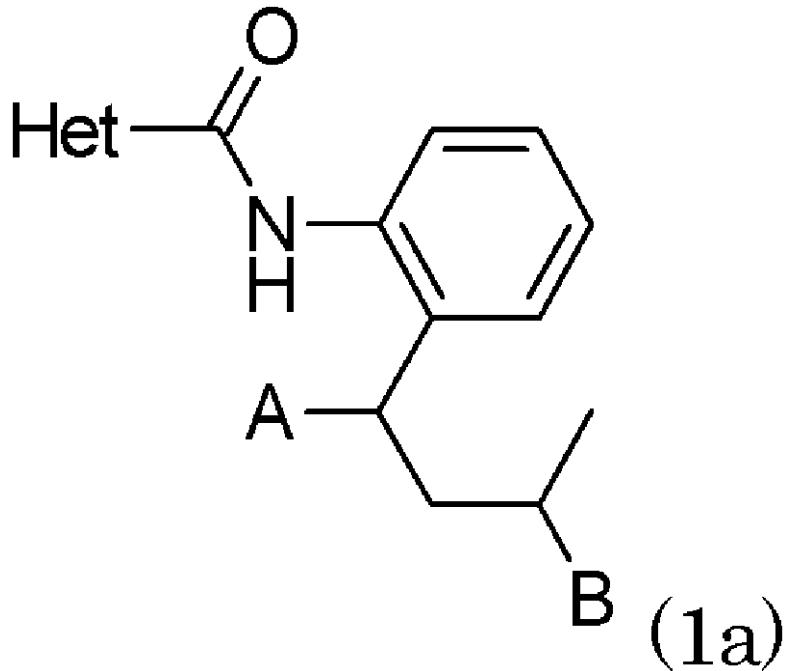
【化11】



(式中、R1はトリフルオロメチル基またはジフルオロメチル基であり、R2はトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基またはメチル基である)で表される複素環式基である
]で表される化合物と反応させた後、還元することを目的とする一般式(1a)(化12)
)

30

【化 1 2】

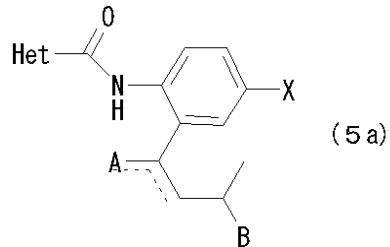


[式中、A、B、Hetは前記と同じ意味を示す]で表される置換カルボン酸アニリド誘導体の製造方法。 20

【請求項 1 4】

一般式 (5a) (化 1 3)

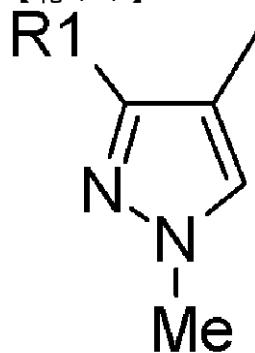
【化 1 3】



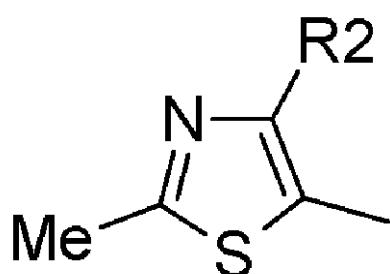
30

[式中、Aは水素原子またはメチル基であり、Bはメチル基またはエチル基であり、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、点線はどちらか一方が二重結合であることを示し、Hetは以下のH1またはH2(化14)]

【化 1 4】



H1



H2

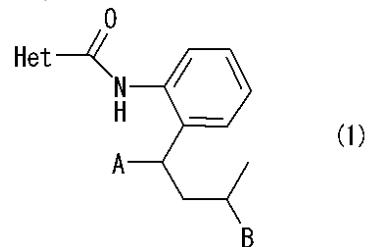
40

(式中、R1はトリフルオロメチル基またはジフルオロメチル基であり、R2はトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基またはメチル基である)で表される複素環式基である(但し、Aがメチル基でBがエチル基の場合を除く)で表される化合物を還元すること

50

を特徴とする一般式(1)(化15)

【化15】

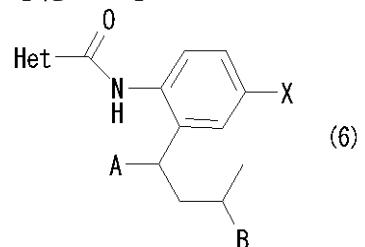


[式中、A、B、Hetは前記と同じ意味を示す]で表される置換カルボン酸アニリド誘導体の製造方法。 10

【請求項15】

一般式(6)(化16)

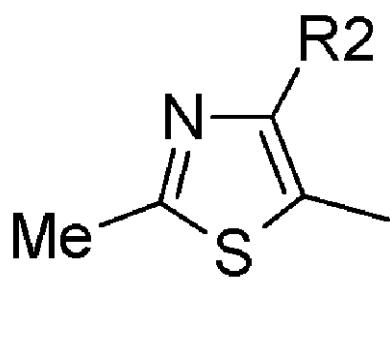
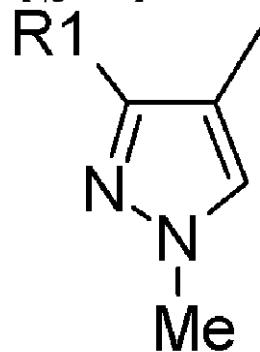
【化16】



20

[式中、Aは水素原子またはメチル基であり、Bはメチル基またはエチル基であり、Xはハロゲン原子であり、Hetは以下のH1またはH2(化17)

【化17】

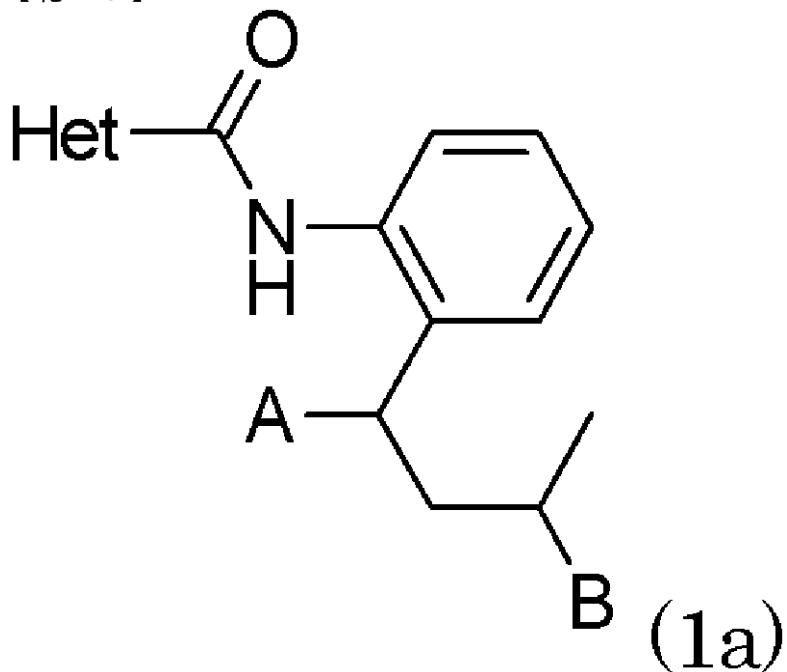


30

(式中、R1はトリフルオロメチル基またはジフルオロメチル基であり、R2はトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基またはメチル基である)で表される複素環式基である(但し、Aがメチル基でBがエチル基の場合を除く)で表される化合物を還元することを特徴とする一般式(1a)(化18)

40

【化18】

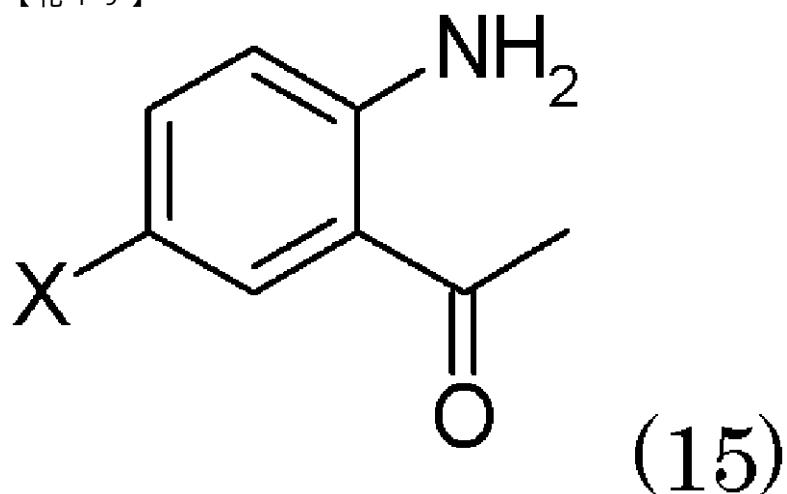


[式中、A、B、Hetは前記と同じ意味を示す]で表される置換カルボン酸アニリド誘導体の製造方法。 20

【請求項16】

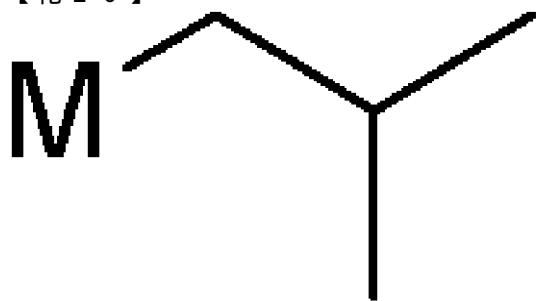
一般式(15)(化19)

【化19】



[式中、Xは水素原子またはハロゲン原子である]で表されるアミノケトン誘導体を、一般式(8)(化20)

【化 2 0】

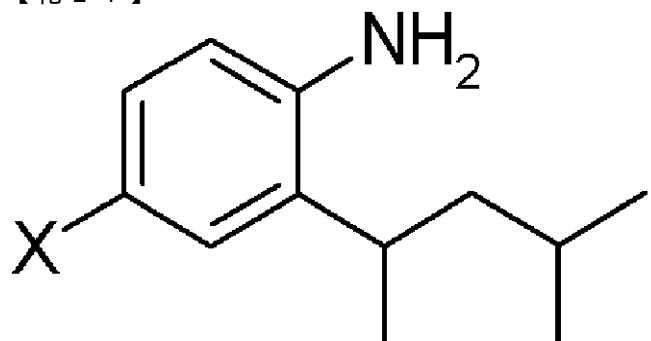


(8)

10

[式中、Mはマグネシウムハライドまたはリチウム原子である]で表される有機金属化合物類と反応させた後、水酸基を脱水し、更に還元することを特徴とする一般式(2)(化21)

【化 2 1】



(2)

20

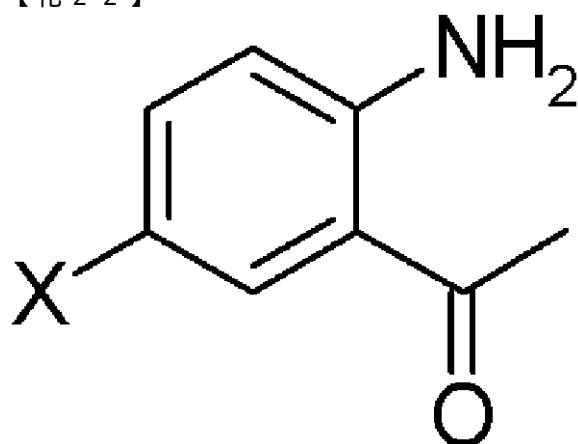
[式中、Xは前記と同じ意味を示す]で表される置換アニリン誘導体の製造方法。

【請求項17】

一般式(15)(化22)

30

【化 2 2】

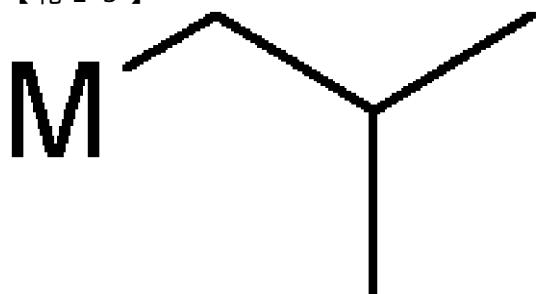


(15)

40

[式中、Xは水素原子またはハロゲン原子である]で表されるアミノケトン誘導体を、一般式(8)(化23)

【化23】

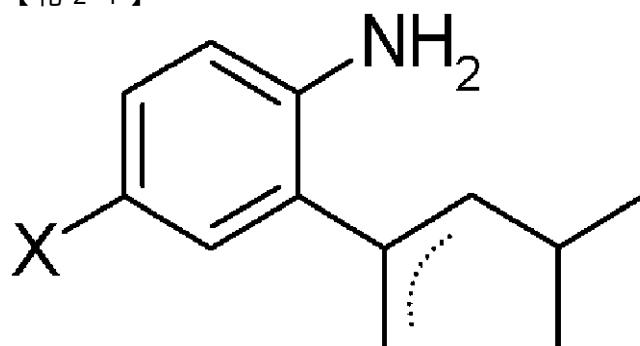


(8)

10

[式中、Mはマグネシウムハライドまたはリチウム原子である]で表される有機金属化合物類と反応させた後、水酸基を脱水することを特徴とする一般式(3)(化24)]

【化24】



(3)

20

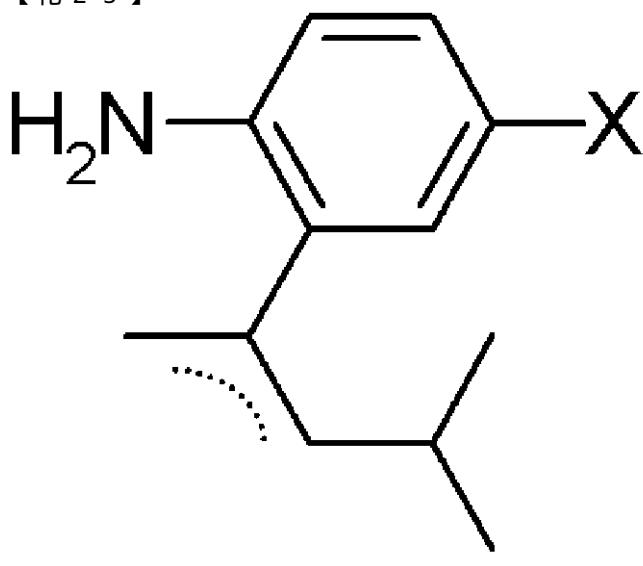
[式中、Xは前記と同じ意味を示し、点線はどちらか一方が二重結合であることを示す]で表される置換アニリンの製造方法。

【請求項18】

一般式(3)(化25)

30

【化25】

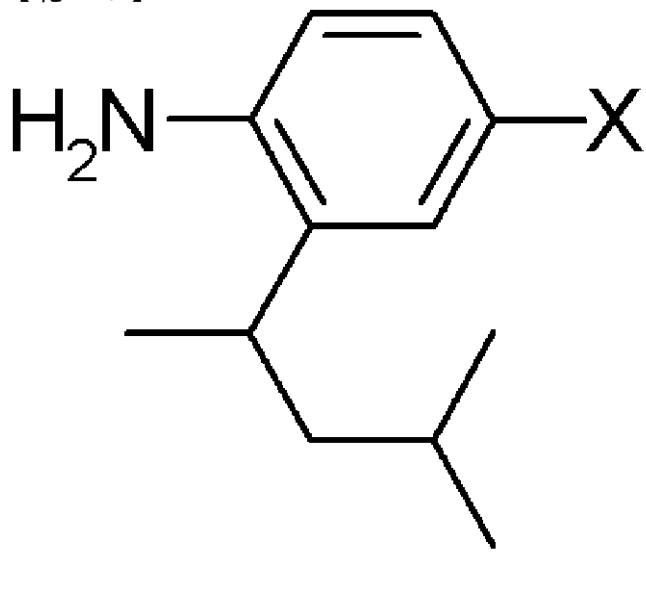


(3)

40

[式中、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、点線はどちらか一方が二重結合である]で表される化合物を還元することを特徴とする一般式(2)(化26)]

【化26】

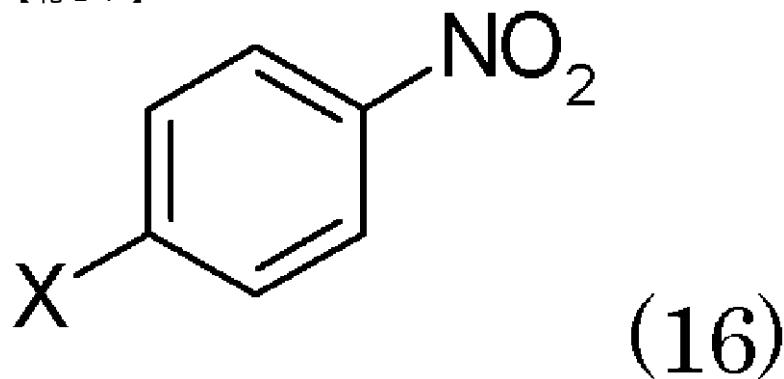


(式中、Xは前記と同じ意味を示す)で表される置換アニリン誘導体の製造方法。

【請求項19】

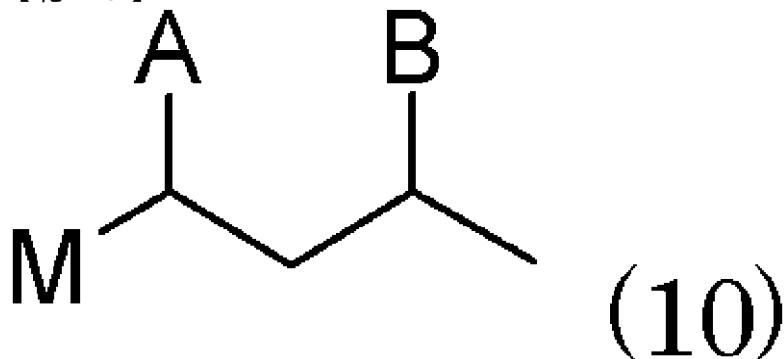
一般式(16)(化27)

【化27】



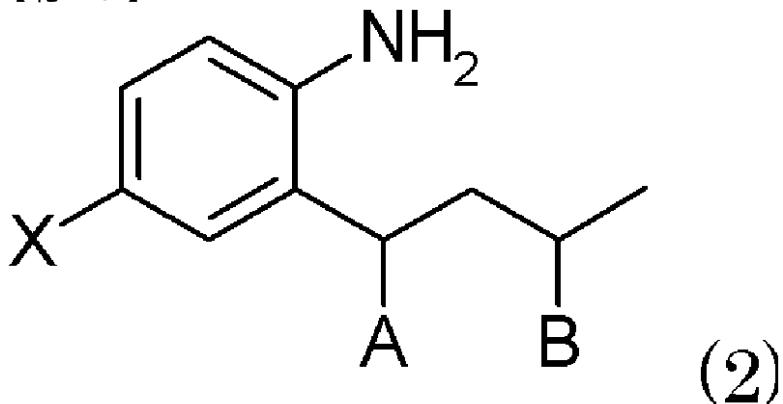
[式中、Xはハロゲン原子である]で表されるニトロベンゼン誘導体を、一般式(10)(化28)

【化28】



[式中、Aは水素原子またはメチル基であり、Bはメチル基またはエチル基であり、Mはマグネシウムハライドである(但し、Aがメチル基でBがエチル基の場合を除く)]で表される有機金属化合物類と反応させた後、酸化し、更に還元することを特徴とする一般式(2)(化29)

【化29】



[式中、A、B、Xは前記と同じ意味を示す]で表される置換アニリン誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な置換カルボン酸アニリド誘導体、該誘導体の製造方法、該誘導体を有効成分として含有する植物病害防除剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年開発された選択的作用を示す植物病害防除剤は、それまで使用されてきた非選択的な植物病害防除剤と異なり低薬量で安定した効果を示す。しかし、これら植物病害防除剤は繰り返し使用した場合に薬剤耐性菌が出現し、効力の低下を来すという問題がある。

例えば、ベンズイミダゾール系の殺菌剤は広い殺菌スペクトラムを有し、灰色かび病に対しても優れた効果を示すが、1970年代に入って薬剤耐性菌が出現し、大幅な効力低下を引き起こした。これに替わるものとしてジカルボキシイミド系の殺菌剤が注目を浴びたが、1980年代に入って該殺菌剤に対しても薬剤耐性菌が出現し、灰色かび病耐性菌の防除対策はわが国のみならず世界的にも大きな問題となっている。

【0003】

一方、アゾール系の殺菌剤は殺菌スペクトラムが広く、特に各種作物のうどんこ病、さび病、リンゴ、ナシの黒星病などにこれまでにない低薬量で効果を示す優れた薬剤である。しかし最近になって耐性菌の出現による該殺菌剤の大幅な効力の低下が問題になっており、使用回数も制限される方向にある。

このように薬剤耐性菌の出現は選択的作用を示す植物病害防除剤にとって避けては通れない問題となっており、新しい薬剤の開発が急務となっている。

【0004】

また、一般に植物は多種類の病害に感染するものである。例えば、イネにおいてはいもち病、紋枯病等、キュウリ・イチゴにおいては灰色かび病、うどんこ病等、果樹においてはナシの黒斑病、黒星病、赤星病、うどんこ病等；リンゴの斑点落葉病、黒星病、うどんこ病等が防除対象病害として挙げられる。これらの病害においては、時期的に重なるものもあるが、一般に単剤で防除することは難しい。そのため、近年では殺菌活性化合物の実際の使用にあたってはそれら化合物を混用して混剤として用いることが多い。その結果、混剤中の個々の殺菌活性成分量は少なくても、化合物の合計の使用量はかなり多くなってしまうのが普通である。このような場合、一つの薬剤で他種類の病害が防除でき、低薬量でも効果的な薬剤が開発できれば、効力だけでなく環境への負荷が少ないので適用場面は広いと考えられる。

【0005】

従来から芳香族カルボン酸アニリド誘導体には殺菌活性を示すものがいくつか知られている。最近では例えば、特開平5-221994号公報（欧州特許公開第545099号公

20

30

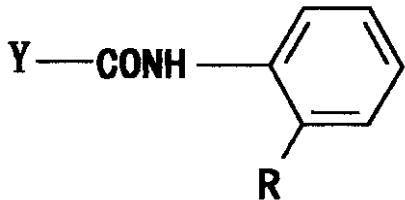
40

50

報)には以下の(化5)

【0006】

【化5】



10

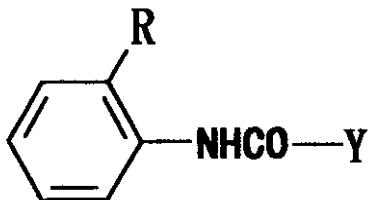
[式中、Rが場合によりハロゲンで置換されていてもよい炭素数2~12アルキル、場合によりハロゲンで置換されていてもよい炭素数3~12アルケニル、炭素数3~6アルキニル、場合によりハロゲンで置換されていてもよい炭素数2~12アルコキシ、場合によりハロゲンで置換されていてもよい炭素数3~12アルケニルオキシ、炭素数3~12アルキニルオキシ、場合により炭素数1~4アルキルで置換されていてもよい炭素数3~6シクロアルキル、場合により炭素数1~4アルキルで置換されていてもよい炭素数4~6シクロアルケニル、場合により炭素数1~4アルキルで置換されていてもよい炭素数5~6シクロアルキルオキシ、場合により炭素数1~4アルキルで置換されていてもよい炭素数5~6シクロアルケニルオキシ、場合により炭素数1~4アルキル、炭素数1~4アルコキシ、炭素数1~4アルキルチオ、ハロゲンで置換されていてもよいフェニルを意味し、Yが2位においてハロゲン、メチル、トリフルオロメチル、メチルチオ、メチルスルフィニル、メチルスルホニルで置換されているピリジン-3-イル；2位においてメチル、トリフルオロメチル、塩素、臭素、沃素により置換されているフェニル；2-メチル-5、6-ジヒドロピラン-3-イル、2-メチル-5、6-ジヒドロ-1、4-オキサチイン-3-イル、2-メチル-5、6-ジヒドロ-1、4-オキサチイン-3-イル-4-オキシド、2-メチル-5、6-ジヒドロ-1、4-オキサチイン-3-イル-4、4-ジオキシド；4および5位において水素もしくはメチルにより置換されている2-メチルフラン-3-イル；2および4位において水素、メチル、塩素、トリフルオロメチルにより置換されているチアゾール-5-イル；2および5位において水素、メチル、塩素、トリフルオロメチルにより置換されているチアゾール-4-イル；3および5位においてメチル、塩素、トリフルオロメチルにより置換されている1-メチルピラゾール-4-イル；2および4位において水素、メチル、塩素により置換されているオキサゾール-5-イルを意味する]で表されるカルボン酸アニリド誘導体が灰色かび病に効果を有することが記載されている。

【0007】

更に、特開平6-199803号公報(欧洲特許公開第589301号公報)には以下の(化6)

【0008】

【化6】



40

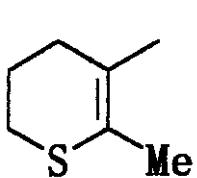
[Rが部分的もしくは完全にハロゲン化されていてもよい炭素数3~12アルキル、炭素数2~12アルコキシ、炭素数3~12アルケニル、炭素数3~12アルケニルオキシ、炭素数3~6アルキニル、炭素数3~6アルキニルオキシ、1から3個の炭素数1~4アルキルを持っていてもよい炭素数3~7シクロアルキル、炭素数4~7シクロアルケニル

50

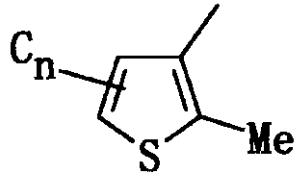
、炭素数3～7シクロアルキルオキシ、炭素数4～7シクロアルケニルオキシ、1から5個のハロゲンおよび/あるいは1から3個の炭素数1～4アルキル、炭素数1～4ハロアルキル、炭素数1～4アルコキシ、炭素数1～4ハロアルコキシ、炭素数1～4アルキルチオ、炭素数1～4ハロアルキルチオを持っていてもよいフェニルを意味し、Yが以下のY1～Y5(化7)

【0009】

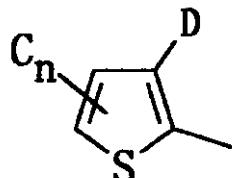
【化7】



Y1

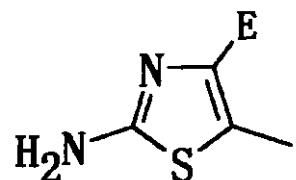


Y2

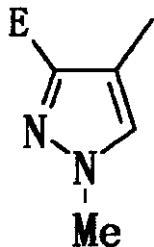


Y3

10



Y4



Y5

20

(式中、Cは水素あるいは炭素数1～4アルキルを、Dはハロゲンあるいは炭素数1～4アルキルを、Eは炭素数1～4アルキルあるいは炭素数1～4ハロアルキルを、nは1もしくは2を意味する)のいずれかで表わされる環式基を意味する]で表されるカルボン酸アニリド誘導体が灰色かび病に効果を有することが記載されている。

【0010】

前記の特開平5-221994号公報および特開平6-199803号公報は上位概念として極めて広い範囲の化合物を包含しているが、実施例に記載の化合物は限られている。例えば、前記カルボン酸アニリド類におけるアニリン環の2位の置換基がアルキル基であるものとして、公報の実施例および表に具体的に開示されているのは炭素数3～7の直鎖アルキル基；イソプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、1-メチルブチル、1-メチルヘキシルのように1位で分岐したアルキル基；イソブチル、2-エチルブチル基のように2位で分岐したアルキル基に限られており、3位で分岐したアルキル基の例はない。

【0011】

本発明者らは上記公報に具体的に開示された化合物について種々の植物病原菌に対する防除活性を試験した。その結果、いずれの化合物においてもイネいもち病に対する防除効果はなかった。また、うどんこ病および灰色かび病に対しては化合物によっては全く効果がなく、効果が認められる化合物は非常に弱い効果しか示さなかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、1)灰色かび病、うどんこ病、イネいもち病をはじめとする種々の病害に対して一つの薬剤で病害防除効果を示し、2)低薬量で効果を示し、3)残効性に優れ、4)既存剤の薬剤耐性菌に対しても効果があり、5)作物に対して安全である、とい

30

40

50

う種々の特性を兼ね備えた新規な置換カルボン酸アニリド誘導体、該誘導体を有効成分として含有する植物病害防除剤及び該誘導体を製造するに際して有用な中間体を提供することを課題とする。

【0013】

本発明の目的は、一般式(1)で表される置換カルボン酸アニリド誘導体、該置換カルボン酸アニリド誘導体を有効成分として含有する植物病害防除剤及び一般式(2)または一般式(3)で表される置換アニリン誘導体を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

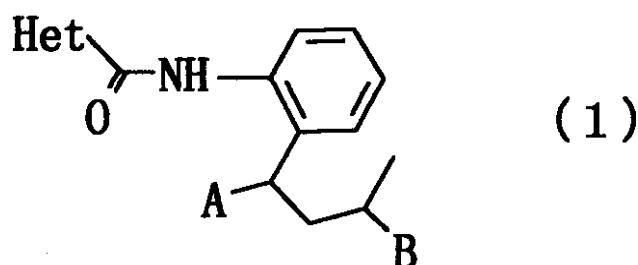
本発明者らは前記課題を解決するため、種々のカルボン酸アニリド誘導体の有する生理活性に興味を持って研究を進めた。その結果、アニリン環上のアミノ基の2位に1位で分岐したアルキル基を有することを特徴とする幾つかの新規なカルボン酸アニリド誘導体が、灰色かび病において優れた防除効果と残効性を示し、更には、うどんこ病、イネいもち病をはじめとする種々の病害に対しても同時に優れた防除効果を示すことを見出し、本研究を完成した。

【0015】

すなわち、本発明は一般式(1)(化8)

【0016】

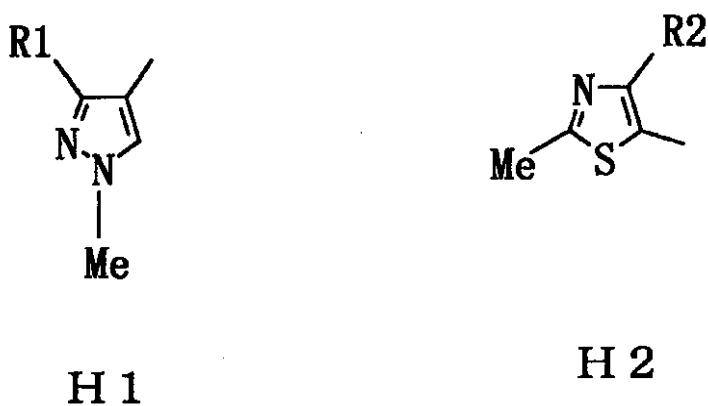
【化8】



[式中、Aは水素原子またはメチル基であり、Bはメチル基またはエチル基であり、Hetは以下のH1またはH2(化9)]

【0017】

【化9】

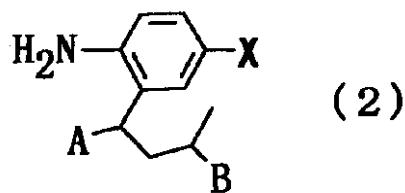


(式中、R1はトリフルオロメチル基またはジフルオロメチル基であり、R2はトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基またはメチル基である)で表される複素環式基である(但し、Aがメチル基でBがエチル基の場合を除く)で表される置換カルボン酸アニリド誘導体、該誘導体を有効成分として含有する植物病害防除剤、更には該誘導体を製造するための中間体である一般式(2)(化10)

【0018】

【化10】

50

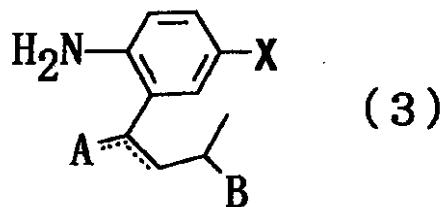


[式中、Aは水素原子またはメチル基であり、Bはメチル基またはエチル基であり、Xは水素原子またはハロゲン原子である（但し、Aがメチル基でBがエチル基の場合を除く）]で表される置換アニリン誘導体、および一般式（3）（化11）

10

【0019】

【化11】



[式中、Aは水素原子またはメチル基であり、Bはメチル基またはエチル基であり、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、点線はどちらか一方が二重結合であることを示す（但し、Aがメチル基でBがエチル基の場合を除く）]で表される置換アニリン誘導体に関する。

20

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明化合物はカルボン酸アニリドのアニリン環の2位に1位で分岐したアルキル基を導入したところに特徴がある。これらの特定の基を導入した意義は大きく、本発明の化合物は前記の公報に記載された灰色かび病においても予想できない優れた防除効果と残効性を示すのみならず、従来は全く予想することのできなかった、うどんこ病、イネいもち病をはじめとする種々の病害に対しても優れた効果を示す。

30

【0021】

本発明の一般式（1）（化8）で表される置換カルボン酸アニリド誘導体において、アニリン環の2位の置換基は、具体的には3-メチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、3-メチルペンチル基等の1位で分岐したアルキル基であり、特に好ましくは1,3-ジメチルブチル基である。

【0022】

Hetとして表される複素環式基の置換基は具体的には、H1の3位のR1がトリフルオロメチル基またはジフルオロメチル基であり、1位にメチル基が置換した4-ピラゾリル基、例えば1-メチル-3-トリフルオロメチル-4-ピラゾリル基、1-メチル-3-ジフルオロメチル-4-ピラゾリル基等；H2の4位のR2がトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基またはメチル基であり、2位がメチル基である5-チアゾリル基、例えば2-メチル-4-トリフルオロメチル-5-チアゾリル基、2-メチル-4-ジフルオロメチル-5-チアゾリル基、2,4-ジメチル-5-チアゾリル基等が挙げられ、特に好ましくは、1-メチル-3-トリフルオロメチル-4-ピラゾリル基及び2,4-ジメチル-5-チアゾリル基である。

40

【0023】

本発明の一般式（1）で表されるカルボン酸アニリド誘導体は下記のa～dの合成法により製造することができる。

a法：

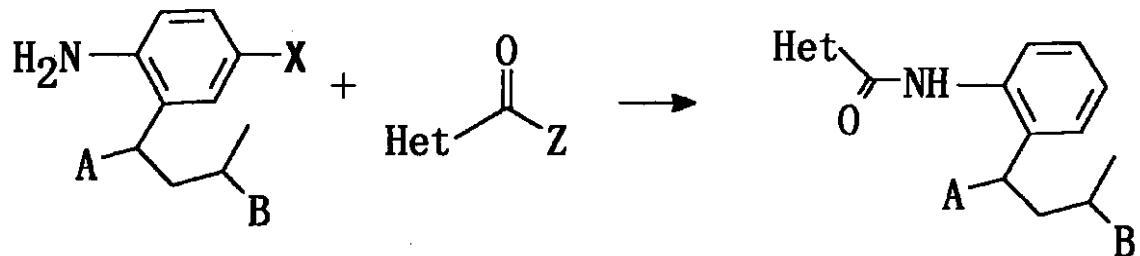
反応式（1）（化12）に示した方法により、一般式（2）で表される置換アニリン類と

50

一般式(4)で表されるカルボン酸ハライドとを塩基の存在下に反応させる。

【0024】

【化12】



10

(2)

(4)

(1)

反応式(1)

(式中、 A 、 B 、 Het は前記と同じ意味を示し、 X は水素原子を示し、 Z はハロゲン原子を示す)

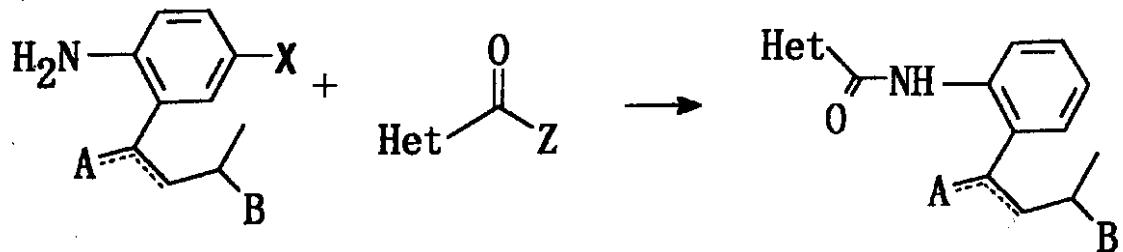
b法：

20

反応式(2)(化13)に示した方法により、一般式(3)で表される置換アニリン類と一般式(4)で表されるカルボン酸ハライドとを反応させて一般式(5)で表される置換カルボン酸アニリド誘導体とした後、二重結合を例えばPd/C等の触媒の存在下で接触還元して一般式(1)の誘導体とする。

【0025】

【化13】



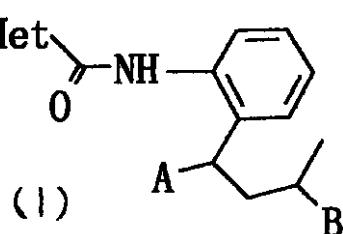
30

(3)

(4)

(5)

$\text{H}_2, \text{Pd} / \text{C}$



40

反応式(2)

(式中、 A 、 B 、 Het は前記と同じ意味を示し、 X は水素原子を示し、 Z はハロゲン原子を示し、点線はどちらか一方が二重結合であることを示す)

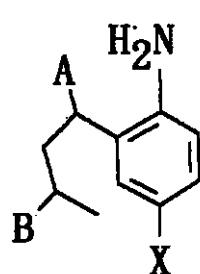
50

c 法 :

反応式(3)(化14)に示した方法により、一般式(2)で表される置換アニリン類と一般式(4)で表されるカルボン酸ハライドとを反応させて一般式(6)で表される置換カルボン酸アニリド誘導体とした後、Pd / 炭素等の触媒、酢酸ナトリウムの存在下、水素雰囲気中で脱ハロゲン化して一般式(1)の誘導体とする。

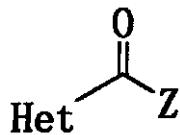
【0026】

【化14】

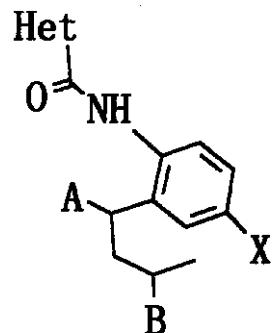


(2)

+

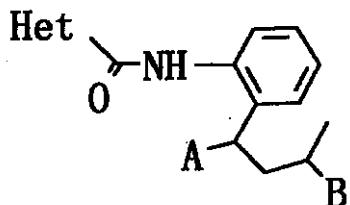
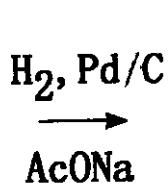


(4)



(6)

10



(1)

反応式(3)

30

(式中、A, B, Hetは前記と同じ意味を示し、Xはハロゲン原子を示し、Zはハロゲン原子を示す)

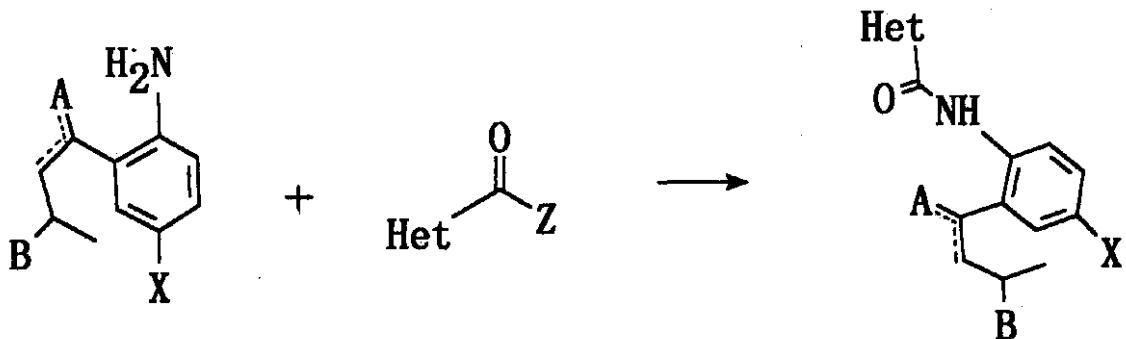
d 法 :

反応式(4)(化15)に示した方法により、一般式(3)で表される置換アニリン類と一般式(4)で表されるカルボン酸ハライドとを反応させて一般式(7)で表される置換カルボン酸アニリド誘導体とした後、c法と同様にPd / 炭素等の触媒、酢酸ナトリウム等の存在下、水素雰囲気中で二重結合の還元および脱ハロゲン化により一般式(1)の誘導体とする。

【0027】

【化15】

40

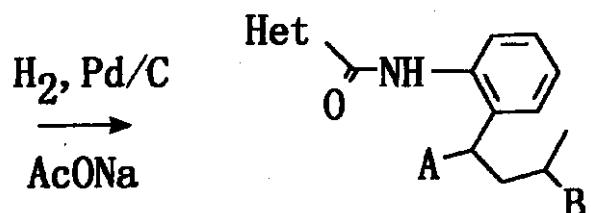


10

(3)

(4)

(7)



20

(1)

反応式 (4)

(式中、A, B、Hetは前記と同じ意味を示し、Xはハロゲン原子を示し、Zはハロゲン原子を示し、点線はどちらか一方が二重結合であることを示す)等が挙げられる。

【0028】

次に、本反応について更に詳しく述べる。

30

一般式(4)で表されるカルボン酸ハライドにおいて、Zは具体的には塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、好ましくは塩素原子である。

【0029】

a法からd法において、置換アニリン類と一般式(4)で表されるカルボン酸ハライドとの反応は溶融状態または溶媒中で行うことにより製造できる。

【0030】

本反応に使用される溶媒としては反応に対し不活性なものであればよく、例えば、ヘキサン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、アニソール等の芳香族類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類；アセトニトリル、プロピオニトリルのようなニトリル類；酢酸エチル等のエステル類；ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性溶媒等が挙げられ、これらの混合溶媒も使用される。

40

【0031】

本反応はまた塩基の存在下に行ってよい。

塩基として例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物；酸化カルシウム、酸化マグネシウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物；水素化ナトリウム、水素化カルシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水素化物；リチウムアミド、ナトリウムアミド等のアルカリ金属のアミド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等

50

のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸水素塩；メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、メチルマグネシウムクロライド等のアルカリ金属アルキル；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム-t-ブトキシド、ジメトキシマグネシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属のアルコキシド；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属のカルボン酸塩；トリエチルアミン、ピリジン、N、N-ジメチルアニリン、N-メチルピペリジン、ルチジン、4-ジメチルアミノピリジン等の種々の有機塩基類が挙げられ、特に好ましくはトリエチルアミン、ピリジンである。

これらの塩基の使用量は特に制限されるものではないが、好ましくは一般式(4)で表されるカルボン酸ハライド類に対して等モル%よりも5モル%から20モル%過剰に使用される。10

【0032】

上記一般式(2)、一般式(3)で表される置換アニリン類と一般式(4)で表されるカルボン酸ハライド類は一般的には等モル量使用されるが、収率改善のため一方を他方に対して1モル%から20モル%過剰に使用することもある。反応温度は通常-20~150であり、好ましくは0~40である。

反応時間は特に制限はないが、通常30分~5時間である。

【0033】

b法における還元方法は特に制限はなく、通常、二重結合を単結合に還元する方法（例えば、新実験化学講座、15巻、酸化と還元〔II〕、丸善(1977)）を適用できるが、工業的には接触還元が好ましい。使用される還元触媒としては、一般に接触還元に用いられている金属触媒、例えばニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、コバルト、銅等を使用することができるが、工業的にはパラジウム触媒を使用するのが好ましい。これらの触媒は、金属の状態でも使用することができるが、通常は、カーボン、硫酸バリウム、シリカゲル、アルミナ、セライトなどの担体表面に担持させて用いたり、また、ニッケル、コバルト、銅等はラネー触媒としても用いられる。接触還元において使用されるPd/炭素の含量は3~20重量%であり、通常一般式(5)で表される置換カルボン酸アニリド誘導体に対し1~30重量%を用いる。20

【0034】

c法およびd法における還元方法は特に制限はなく、通常、ハロゲンを還元脱離する方法（例えば、新実験化学講座、15巻、酸化と還元〔II〕、丸善(1977)）が適用できるが、工業的には塩基の存在下に接触還元またはヒドラジン還元が好ましい。還元において使用される還元触媒としては、一般にb法と同様の金属触媒が使用できる。30

【0035】

還元において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、水酸化カルシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物；酸化カルシウム、酸化マグネシウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物；水素化ナトリウム、水素化カルシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水素化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸水素塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム-t-ブトキシド、ジメトキシマグネシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属のアルコキシド；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属のカルボン酸塩；アンモニア水；トリエチルアミン、ピリジン、N、N-ジメチルアニリン、N-メチルピペリジン、ルチジン、4-ジメチルアミノピリジン等の種々の有機塩基類が挙げられ、特に好ましくは酢酸ナトリウム、アンモニア水、水酸化ナトリウム等である。40

これらの塩基の使用量は特に制限されるものではないが、好ましくは一般式(6)、(7)で表されるカルボン酸アニリド類に対して等モル%から5~20モル%過剰に使用され50

る。

【0036】

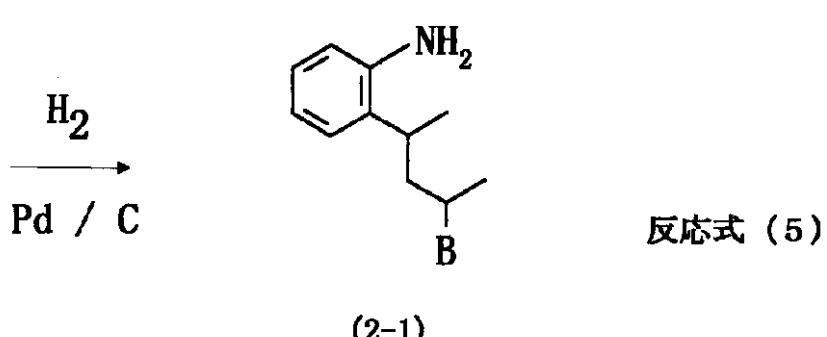
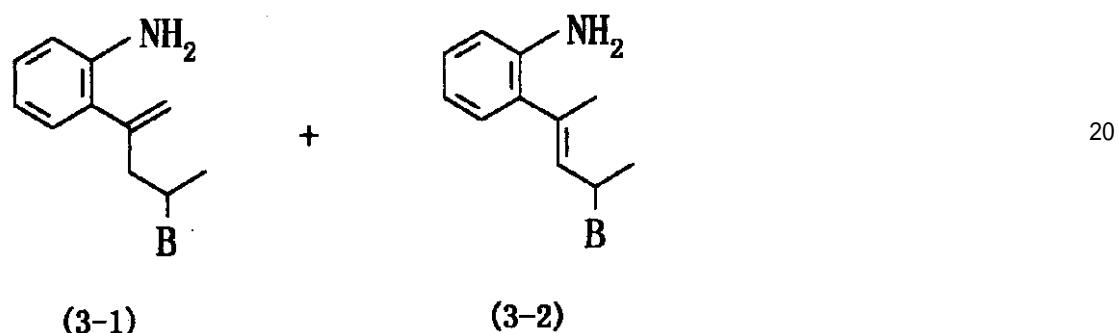
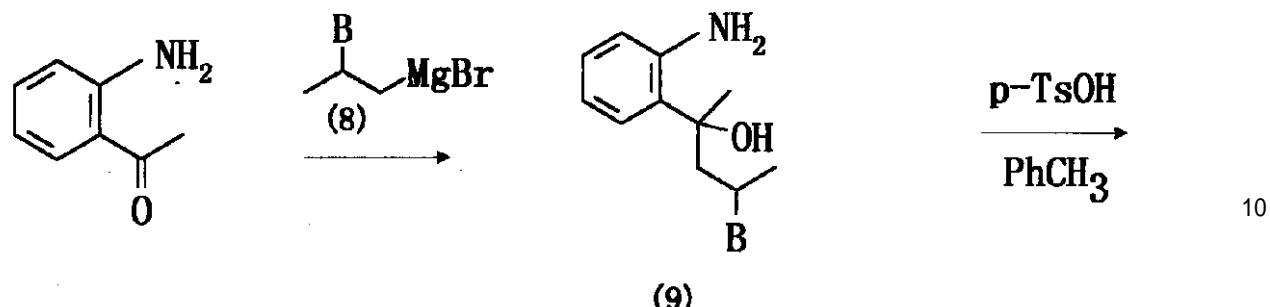
次に、本発明の中間体である一般式(2)または一般式(3)で表される置換アニリン誘導体の合成法について述べる。尚、一般式(2)、一般式(3)の置換アニリン誘導体の合成法は、以下の方法に限定されるものではない。

【0037】

先ず、一般式(2)および一般式(3)において、Xが水素原子で、例えばAがメチル基の場合、以下の反応式(5)(化16)に示した方法により合成される。

【0038】

【化16】



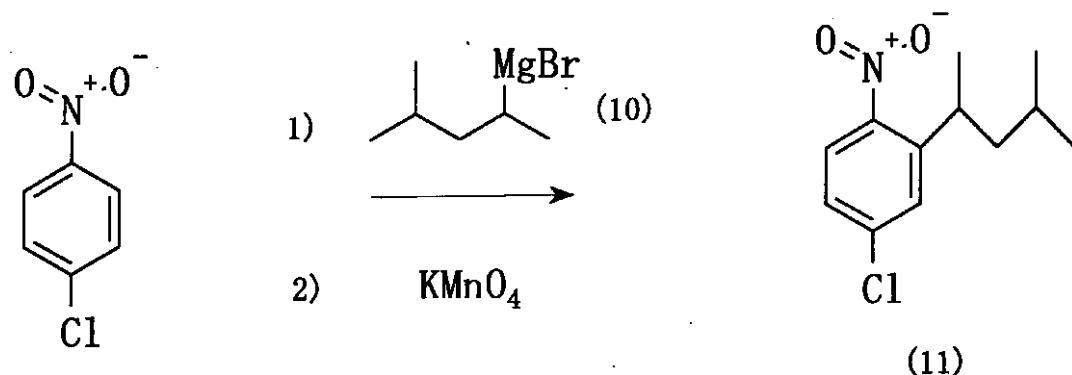
即ち、2-アミノアセトフェノンを一般式(8)のグリニヤール試薬と反応させて一般式(9)のアルコール体とした後、触媒量のp-トルエンスルホン酸存在下、トルエン中で共沸脱水すると一般式(3-1)および一般式(3-2)のアルケン体が得られ、これをPd / 炭素の存在下に接触還元すると一般式(2-1)の置換アニリン誘導体が得られる

[0 0 3 9]

一方、一般式(2)においてXが塩素原子で、A,Bがメチル基の場合、以下の(反応式6)(化17)に示したG.Bartoli等の方法により(J.Org.Chem.,VOL.45,p.522,(1980))置換アニリン類を製造することができる。則ち、p-クロロニトロベンゼンを式(10)のグリニヤール試薬と反応後、過マンガン酸カリウムで酸化して式(11)のニトロ体とし、これを塩化第一スズ/塩酸で還元することにより式(2-2)の化合物を合成できる。また、式(11)のニトロ体をPd/炭素と酢酸ナトリウムの存在下に接触還元することにより、式(2-3)の化合物を合成することもできる。

【0040】

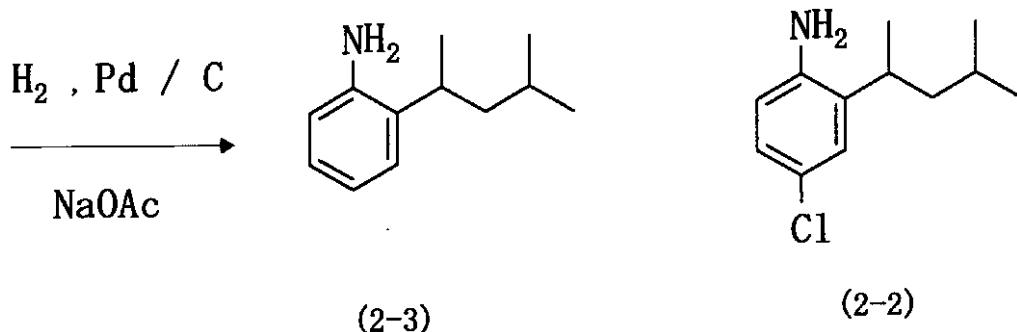
【化17】



10

(11)

20

 $\text{SnCl}_2 / \text{HCl}$ 

30

(2-2)

(2-3)

反応式(6)

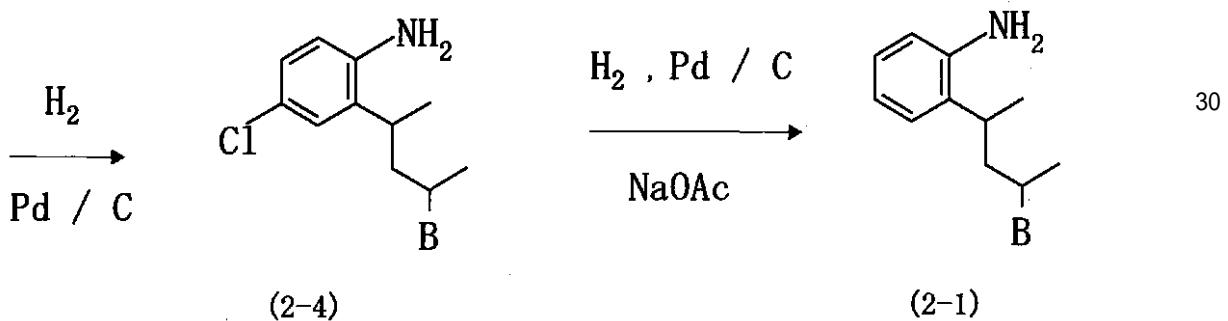
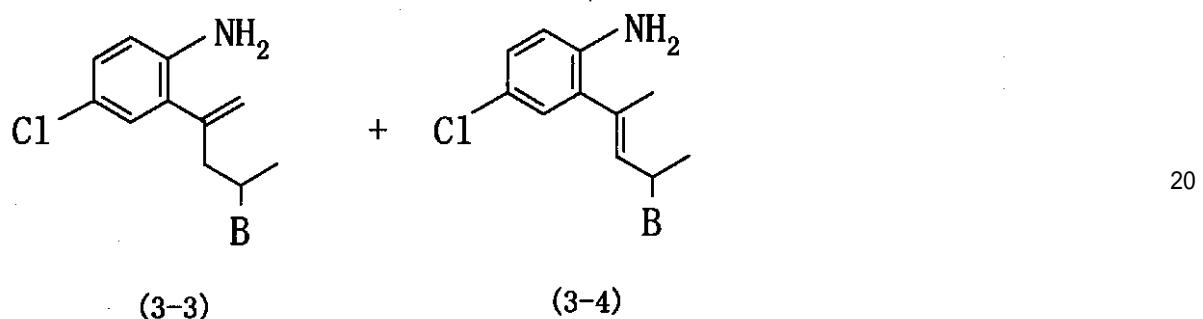
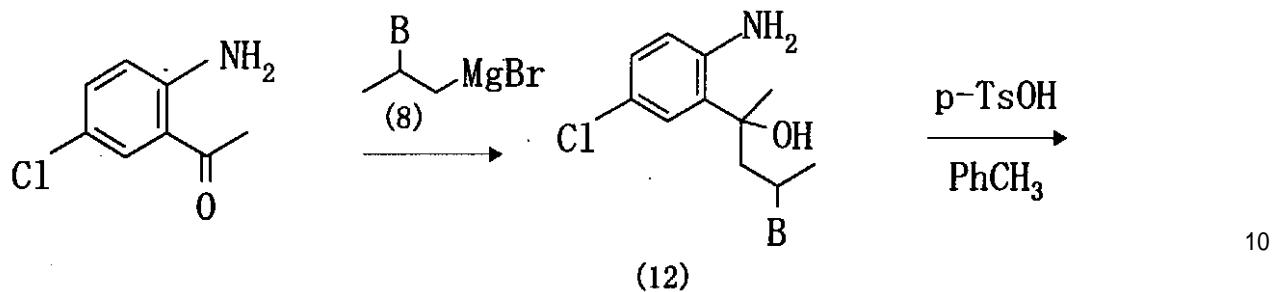
40

また、一般式(3)においてXが塩素原子で、Aがメチル基の場合、以下の(反応式7)(化18)に示したように、2-アミノ-5-クロロアセトフェノンを一般式(8)のグリニヤール試薬と反応させて一般式(12)のアルコール体とし、これを触媒量のp-トルエンスルホン酸存在下、トルエン中で共沸脱水すると一般式(3-3)および一般式(3-4)で表されるアルケン体が得られる。これを更にPd/炭素の存在下に二重結合のみを接触還元すると一般式(2-4)の置換アニリン誘導体が得られ、同様の接触還元を酢酸ナトリウム等の塩基の存在下に行うと一般式(2-1)の置換アニリン誘導体が得られる。

【0041】

【化18】

50



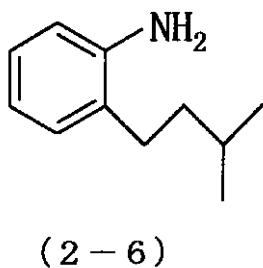
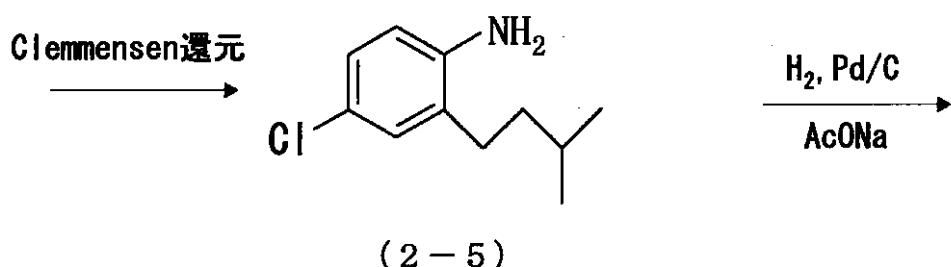
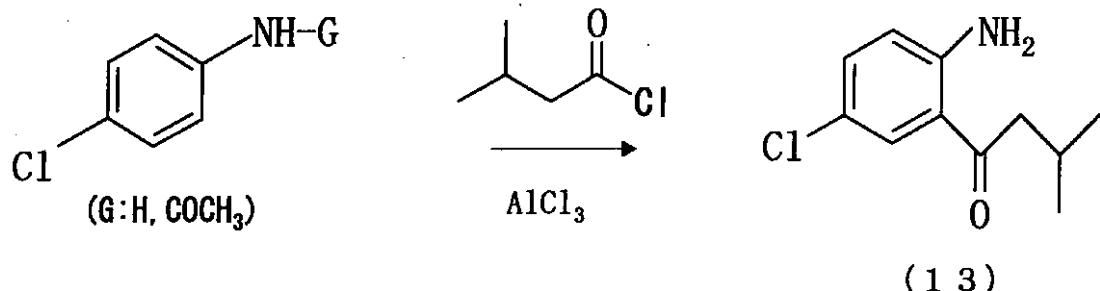
反応式 (7)

また、一般式(2)において、Aが水素原子、Bがメチル基、Xが水素原子または塩素原子の場合、以下の(反応式8)(化19)に示したように、4-クロロアニリンまたはそのN-アセチル体を塩化アルミニウム等の触媒存在下、3-メチルブタン酸クロリドを用いて、フリーデル・クラフトのアシル化反応を行って式(13)のアシル体とした後、ケトンをClemmensen還元またはWolff-Kishner還元(例えば、新実験化学講座、15巻、酸化と還元[II]、丸善(1977))して式(2-5)の置換アニリン誘導体を得、更にPd/炭素等の触媒と酢酸ナトリウムの存在下に接触還元して

式(2-6)の置換アニリン誘導体とすることもできる。

【0042】

【化19】



反応式(8)

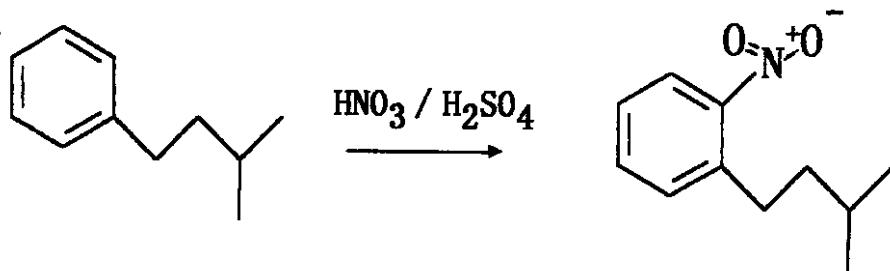
30

また、一般式(2)において、Aが水素原子、Bがメチル基、Xが水素原子の場合、以下の(反応式9)(化20)に示したように、(3-メチルブチル)ベンゼンを濃硝酸、濃硫酸の混合物中でニトロ化して式(14)のニトロ体とし、これを鉄、濃塩酸中で還元することにより式(2-7)の置換アニリン誘導体とすることもできる。

【0043】

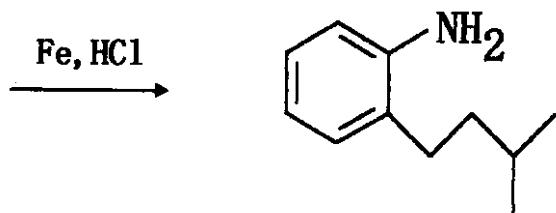
【化20】

40



(14)

10



反応式 (9)

(2-7)

20

本発明の一般式(1)で表される化合物、及びそれを有効成分として含有する植物病害防除剤は、イネのいもち病(Pyricularia oryzae)、ウリ類のうどんこ病(Sphaerotheca fuliginea)、インゲン、キュウリ、トマト、イチゴ、ブドウ、ジャガイモ、ダイズ、キャベツ、ナス、レタス等の灰色かび病(Botrytis cinerea)、に対し常に優れた効果を示し、イネの紋枯病(Rhizoctonia solani)、ムギ類のうどんこ病(Erysiphe graminis f.sp.hordei; f.sp.tritici)、さび病(Puccinia striiformis; P. graminis; P. recondita; P. hordei)、ブドウのさび病(Phakopsora ampelopsis)、リンゴの黒星病(Venturia inaequalis)、斑点落葉病(Alternaria mali)、赤星病(Gymnosporangium yamadae)、モニリア病(Sclerotinia mali)、ナシの黒斑病(Alternaria kikuchiana)、黒星病(Venturia nashicola)、赤星病(Gymnosporangium haraeum)、モモの灰星病(Sclerotinia cinerea)、ネギのさび病(Puccinia allii)、イチゴのうどんこ病(Sphaerotheca humuli)、インゲン、キュウリ、トマト、イチゴ、ブドウ、ジャガイモ、ダイズ、キャベツ、ナス、レタス等の菌核病(Sclerotinia sclerotiorum)に対しても効果を示す。則ち、本発明の一般式(1)で表される置換カルボン酸アニリドが有効であるのは、Botrytis、Sclerotinia、Rhizoctonia、Puccinia、Gymnosporangium、Pyricularia、Sphaerotheca、Alternaria、Venturia属の病害である。

【0044】

本発明の一般式(1)で表される化合物、及びそれを有効成分として含有する植物病害防除剤は、その他、イネのごま葉枯病(Cochliobolus miyabeanus)、馬鹿苗病(Gibberella fujikuroi)、ムギ類の斑葉病(Pyrenophora graminea)、網斑病(Pyrenophora teres)、赤かび病(Gibberella zeae)、雪腐病(Typhula sp.; Micronectriella nivalis)、裸黒穂病(Ustilago tritici; U. nuda)、眼紋病(Pseudocercospora herpotrichoides)、雲形病(Rhynchosporium secalis)、葉枯病(Septoria tritici)、ふ枯病(Leptosphaeria nodorum)、ブドウのうどんこ病(Uncinula necator)、黒とう病(Elsinoe ampelina)、晩腐病(Glomerella cingulata)、カンキツの黒点病(Diaporthe citri)、リンゴのうどんこ病(Podosphaera leucotricha)、腐らん病(Valsa mali)、ナシの輪紋病(Physalospora piricola)、モモの黒星病(Cladosporium carpophilum)、フォモプシス腐敗病(Phomopsis sp.)、カキの炭そ病(Gloeosporium kaki)、落葉病(Cercospora kaki; Mycosphaerella nawae)、うどんこ病(Phyllactinia kakikora)、ウリ類の炭そ病(Colletotrichum lagenarium)、つる枯病(Mycosphaerella melonis)、トマトの輪紋病(Alternaria solani)、葉かび病(Cladosporium

30

40

50

fulvam)、ナスのうどんこ病(Erysiphe cichoracearum)、アブラナ科野菜の黒斑病(Alternaria japonica)、白斑病(Cerocsporella barassicae)、ネギの黒斑病(Alternaria porri)、ダイズの紫斑病(Cercospora kikukuchii)、黒とう病(Elsinoe glycine)、黒点病(Diaporthella phaseololoma)、インゲンの炭そ病(Colletotrichum lindemuthianum)、ラッカセイの黒渋病(Mycosphaerella personatum)、褐斑病(Cercospora arachidicola)、エンドウのうどんこ病(Erysiphe pisi)、ジャガイモの夏疫病(Alternaria solani)、黒あざ病(Rhizoctonia solani)、チャの網もち病(Exobasidium reticulatum)、白星病(Elsinoe leucospila)、炭そ病(Colletotrichum theae-sinensis)、タバコの赤星病(Alternaria longipes)、うどんこ病(Erysiphe cichoracearum)、炭そ病(Colletotrichum tabacum)、テンサイの褐斑病(Cercospora beticola)、バラの黒星病(Diplocarpon rosae)、うどんこ病(Sphaerotheca pannosa)、キクの褐斑病(Septoria chrysanthemi-indici)、白さび病(Puccinia horiana)、ハクサイの白斑病(Cercospora brassicae)、ニンジンの黒葉枯病(Alternaria dauci)等の病害に対しても有効である可能性がある。

【0045】

本発明の一般式(1)で表される化合物を植物病害防除剤として使用する場合は、処理する植物に対して原体をそのまま使用してもよいが、一般には不活性な液体担体または固体担体と混合し、通常用いられる製剤形態である粉剤、水和剤、フロワブル剤、乳剤、粒剤およびその他的一般に慣用される形態の製剤として使用される。更に製剤上必要ならば補助剤を添加することもできる。

【0046】

ここでいう担体とは、処理すべき部位への有効成分の到達を助け、また有効成分化合物の貯蔵、輸送、取扱いを容易にするために配合される合成または天然の無機または有機物質を意味する。担体としては、通常農園芸用薬剤に使用されるものであるならば固体または液体のいずれでも使用でき、特定のものに限定されるものではない。

【0047】

例えば、固体担体としては、モンモリロナイト、カオリナイト等の粘土類；珪藻土、白土、タルク、バ-ミュキュライト、石膏、炭酸カルシウム、シリカゲル、硫安等の無機物質；大豆粉、鋸屑、小麦粉等の植物性有機物質および尿素等が挙げられる。

【0048】

液体担体としては、トルエン、キシレン、クメン等の芳香族炭化水素類；ケロシン、鉱油などのパラフィン系炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性溶媒および水等が挙げられる。

【0049】

更に本発明の植物病害防除剤には本発明化合物の効力を増強するために、製剤の剤型、適用場面等を考慮して目的に応じてそれぞれ単独に、または組み合わせて次の様な補助剤を添加することができる。

補助剤としては、通常農園芸用薬剤に使用される界面活性剤、結合剤(例えば、リグニンスルホン酸、アルギン酸、ポリビニルアルコール、アラビアゴム、CMCナトリウム等)、安定剤(例えば、酸化防止用としてフェノール系化合物、チオール系化合物または高級脂肪酸エステル等、pH調整剤として磷酸塩、光安定剤)等を必要に応じて単独または組み合わせて使用できる。更に場合によっては防菌防黴のために工業用殺菌剤、防菌防黴剤などを添加することもできる。

【0050】

補助剤について更に詳しく述べる。補助剤としては乳化、分散、拡展、湿潤、結合、安定化等の目的ではリグニンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、ポリ

10

20

30

40

50

オキシアルキレンアルキルアミド、ポリオキシアルキレンアルキルチオエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンブロックポリマー等の非イオン性界面活性剤；ステアリン酸カルシウム、ワックス等の滑剤；イソプロピルヒドロジエンホスフェート等の安定剤、その他メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、アラビアゴム等が挙げられる。しかし、これらの成分は以上のものに限定されるものではない。

【0051】

本発明に係わる植物病害防除剤における一般式(1)で表される化合物の含有量は、製剤形態によっても異なるが、通常粉剤では0.05～20重量%、水和剤では0.1～80重量%、粒剤では0.1～20重量%、乳剤では1～50重量%、フロワブル製剤では1～50重量%、ドライフロワブル製剤では1～80重量%であり、好ましくは、粉剤では0.5～5重量%、水和剤では5～80重量%、粒剤では0.5～8重量%、乳剤では5～20重量%、フロワブル製剤では5～50重量%およびドライフロワブル製剤では5～50重量%である。

補助剤の含有量は0～80重量%であり、担体の含有量は100重量%から有効成分化合物および補助剤の含有量を差し引いた量である。

【0052】

本発明の植物病害防除剤の施用方法としては種子消毒、茎葉散布等が挙げられるが、通常当業者が利用するどの様な施用方法にても十分な効力を發揮する。施用量および施用濃度は対象作物、対象病害、病害の発生程度、化合物の剤型、施用方法および各種環境条件等によって変動するが、散布する場合には有効成分量としてヘクタール当たり50～1,000gが適当であり、望ましくはヘクタール当たり100～500gである。また水和剤、フロワブル剤または乳剤を水で希釈して散布する場合、その希釈倍率は200～20,000倍が適当であり、望ましくは1,000～5,000倍である。

【0053】

本発明の植物病害防除剤は他の殺菌剤、殺虫剤、除草剤および植物成長調節剤等の農薬、土壤改良剤または肥効物質との混合使用は勿論のこと、これらとの混合製剤も可能である。

【0054】

殺菌剤としては例えば、トリアジメホン、ヘキサコナゾール、プロクロラズ、トリフルミゾール等のアゾール系殺菌剤；メタラキシル、オキサディキシル等のアシリアルアラニン系殺菌剤；チオファネートメチル、ベノミル等のベンズイミダゾール系殺菌剤；マンゼブ等のジチオカーバメート系殺菌剤およびテトラクロロイソフタロニトリル、硫黄等が挙げられる。

【0055】

殺虫剤としては例えば、フェニトロチオン、ダイアジノン、ピリダafenチオン、クロルピリホス、マラソン、フェントエート、ジメトエート、メチルチオメトン、プロチオホス、DDVP、アセフェート、サリチオン、EPN等の有機リン系殺虫剤；NAC、MTM C、BPMC、ピリミカーブ、カルボスルファン、メソミル等のカーバメート系殺虫剤およびエトフェンプロックス、ペルメトリン、フェンバレレート等のピレスロイド系殺虫剤等が挙げられる。

ただし、他の殺菌剤、殺虫剤としてはこれに限定されるものではない。

【0056】

【実施例】

次に実施例を挙げて本発明の化合物を更に具体的に説明する。

実施例1 N-{2-(1,3-ジメチルブチル)フェニル}-2,4-ジメチルチアゾール-5-カルボン酸アミドの合成(化合物番号7)

(1)a法：直接法

2-(1,3-ジメチルブチル)アニリン0.43g(2.45mmol)をピリジン2

10

20

30

40

50

m l に溶解し、室温で攪拌下に、2 , 4 - ジメチルチアゾール - 5 - カルボン酸クロリド0 . 47 g (2 . 7 mmol) を滴下した。

1時間攪拌後、反応液を5 % 塩酸に排出し、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒: n - ヘキサン / 酢酸エチル = 1 : 1)で精製し、ヘキサンから結晶化させ、目的物を0 . 58 g の無色結晶として得た(収率: 75 %)。

融点: 130 . 5 (dec.)

¹NMR (270MHz, CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.86(6H,d,J=4.4), 1.23(3H,d,J=6.6), 1.40-1.53(3H,m), 2.72(3H,s), 2.73(3H,s), 2.96(1H,m), 7.21-7.30(4H,m), 7.70(1H,brs)

10

【0057】

実施例2 N - { 2 - (1 , 3 - ジメチルブチル) フェニル } - 3 - トリフルオロメチル - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸アミドの合成(化合物番号1)

(1) a法: 直接法

2 - (1 , 3 - ジメチルブチル) アニリン0 . 23 g (1 . 30 mmol) をピリジン2 m l に溶解し、室温で攪拌下に、3 - トリフルオロメチル - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸クロリド0 . 28 g (1 . 32 mmol) を滴下した。

1時間攪拌後、反応液を5 % 塩酸に排出し、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒: n - ヘキサン / 酢酸エチル = 1 : 1)で精製し、ヘキサンから結晶化させ、目的物を0 . 32 g の無色結晶として得た(収率: 70 %)。

20

融点: 111 ~ 113

¹NMR (270MHz, CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.82(6H,d,J=4.9), 1.18(3H,d,J=6.6), 1.40-1.59(3H,m), 2.96(1H,sext,J=6.6), 3.99(3H,s), 7.20-7.31(3H,m), 7.57(1H,brs), 7.64-7.68(1H,m), 8.04(1H,s)

【0058】

(2) b法

N - { 2 - (4 - メチル - 1 - ペンテン - 2 - イル) フェニル } - 3 - トリフルオロメチル - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸アミドおよびN - { 2 - (1 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル) フェニル } - 3 - トリフルオロメチル - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸アミド混合物の合成と接触還元

30

実施例2 (1)において、2 - (1 , 3 - ジメチルブチル) アニリンの代わりに2 - (4 - メチル - 1 - ペンテン - 2 - イル) アニリンと2 - (1 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル) アニリンの(1 : 1)混合物を使用することにより、N - { 2 - (4 - メチル - 1 - ペンテン - 2 - イル) フェニル } - 3 - トリフルオロメチル - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸アミドとN - { 2 - (1 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル) フェニル } - 3 - トリフルオロメチル - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸アミドの混合物を黄色結晶として得た(収率68 %)。

融点: 66 ~ 74

40

¹NMR (270MHz, CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.86-1.01(6H,m), 1.58-1.67(0.5H,m), 1.93(1.5H,s), 2.20(1H,d,J=7.3), 2.62-2.76(0.5H,m), 3.99(3H,s), 5.09(0.5H,d,J=1.5), 5.28(0.5H,d,J=8.1), 5.34(0.5H,s), 7.11-7.13(2H,m), 7.24-7.33(1H,m), 7.91-8.02(2H,m), 8.23-8.29(1H,m)

得られた混合物を5 % Pd / 炭素(50 % wet品)を装入し、水素雰囲気下、室温で3時間攪拌することにより、N - { 2 - (1 , 3 - ジメチルブチル) フェニル } - 3 - トリフルオロメチル - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸アミドを無色結晶として得た(収率70 %)。

【0059】

(3) c法

50

N - { 4 - クロロ - 2 - (1 , 3 - ジメチルブチル) フェニル } - 3 - トリフルオロメチル - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸アミドの合成と脱クロル化

4 - クロロ - 2 - (1 , 3 - ジメチルブチル) アニリン 0 . 33 g (1 . 55 mmol) をピリジン 3 ml に溶解し、室温で攪拌下に、3 - トリフルオロメチル - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸クロリド 0 . 35 g (1 . 63 mmol) を滴下した。

1 時間攪拌後、反応液を 5 % 塩酸に排出し、酢酸エチルで抽出した。有機層を 5 % 塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒をエバポレーターで減圧留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒 : n - ヘキサン / 酢酸エチル = 1 : 1) で精製し、ヘキサンから結晶化させ、N - { 4 - クロロ - 2 - (1 , 3 - ジメチルブチル) フェニル } - 3 - トリフルオロメチル - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸アミドを 0 . 41 g (収率 68 %) の無色結晶として得た。
10

融点 : 155 . 8 ~ 156 . 9

¹ N M R (270MHz, CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.82-0.84(6H,m), 1.17(3H,d,J=6.6), 1.40-1.57(3H,m), 2.94(1H,sext,J=6.6), 4.00(3H,s), 7.18-7.26(2H,m), 7.52(1H,brs), 7.67(1H,d,J=8.1), 8.02(1H,s)

このようにして得られたクロル体をエチルアルコール 20 ml に溶解し、5 % Pd / 炭素 (50 % wet 品、0 . 2 g) 、酢酸ナトリウム 0 . 3 g を装入し、水素雰囲気下、室温で 3 時間攪拌した。濾過して、Pd / 炭素を除去後、減圧下に溶媒を留去し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下に溶媒を留去して目的物を褐色オイルとして得た (収率 79 %)。
20

【 0060 】

実施例 3 N - { 2 - (1 , 3 - ジメチルブチル) フェニル } - 3 - ジフルオロメチル - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸アミドの合成 (化合物番号 2)

(1) a 法 : 直接法

実施例 2 (1) において、3 - トリフルオロメチル - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸クロリドの代わりに 3 - ジフルオロメチル - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸クロリドを使用することにより表記化合物を得た。

融点 : 106 ~ 108
30

¹ N M R (270MHz, CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.81(6H,d,J=5.9), 1.16(3H,d,J=6.6), 1.39-1.61(3H,m), 3.01-3.09(1H,m), 3.92(3H,s), 6.89(1H,t,J=54.2), 7.19-7.31(3H,m), 7.66-7.70(1H,m), 7.96(1H,brs), 8.00(1H,s)

【 0061 】

実施例 4 N - { 2 - (3 - メチルペンチル) フェニル } - 3 - トリフルオロメチル - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸アミドの合成 (化合物番号 3)

(1) a 法 : 直接法

実施例 2 (1) において、2 - (1 , 3 - ジメチルブチル) アニリンの代わりに 2 - (3 - メチルペンチル) アニリンを使用することにより表記化合物を得た。

融点 : 166 ~ 167
40

¹ N M R (270MHz, CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.85(3H,t,J=7.3), 0.90(3H,d,J=7.3), 1.12-1.25(1H,m), 1.32-1.43(3H,m), 1.55-1.64(1H,m), 2.53-2.63(2H,m), 3.98(3H,s), 7.13-7.26(3H,m), 7.60(1H,brs), 7.82(1H,d,J=7.3), 8.03(1H,s)

【 0062 】

(2) c 法

N - { 4 - クロロ - 2 - (3 - メチルペンチル) フェニル } - 3 - トリフルオロメチル - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸アミドの合成と脱クロル化

実施例 2 (3) の c 法において、4 - クロロ - 2 - (1 , 3 - ジメチルブチル) アニリンの代わりに 4 - クロロ - 2 - (3 - メチルペンチル) アニリンを使用することにより N - { 4 - クロロ - 2 - (3 - メチルペンチル) フェニル } - 3 - トリフルオロメチル - 1 -
50

メチルピラゾール - 4 - カルボン酸アミドを合成した。

融点 : 106 ~ 107

¹N M R (270MHz、CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.89(3H, t, J=7.3), 0.91(3H, d, J=7.3), 1.16-1.21(1H, m), 1.33-1.39(3H, m), 1.52-1.59(1H, m), 2.51-2.56(2H, m), 4.00(3H, s), 7.18-7.22(2H, m), 7.55(1H, brs), 7.81(1H, d, J=8.1), 8.05(1H, s)

このようにして得られたクロル体を実施例 2 (3) の c 法と同様に 5% Pd / 炭素と酢酸ナトリウムの存在下で接触還元することにより N - { 2 - (3 - メチルペンチル) フェニル } - 3 - トリフルオロメチル - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸アミドを合成した。

融点 : 166 ~ 168

10

【 0 0 6 3 】

実施例 5 N - { 2 - (1 , 3 - ジメチルブチル) フェニル } - 2 - メチル - 4 - トリフルオロメチルチアゾール - 5 - カルボン酸アミドの合成 (化合物番号 5)

(1) a 法 : 直接法

実施例 1 において、 2 , 4 - ジメチルチアゾール - 5 - カルボン酸クロリドの代わりに 2 - メチル - 4 - トリフルオロメチルチアゾール - 5 - カルボン酸クロリドを使用することにより表記化合物を黄色オイルとして合成した。

¹N M R (270MHz、CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.83(6H, d, J=5.9), 1.18(3H, d, J=7.3), 1.40-1.58(3H, m), 2.77(3H, s), 2.91(1H, m), 7.23-7.32(3H, m), 7.62(1H, s), 7.67(1H, m)

【 0 0 6 4 】

20

実施例 6 N - { 2 - (1 , 3 - ジメチルブチル) フェニル } - 2 - メチル - 4 - ジフルオロメチルチアゾール - 5 - カルボン酸アミドの合成 (化合物番号 6)

(1) a 法 : 直接法

実施例 1 において、 2 , 4 - ジメチルチアゾール - 5 - カルボン酸クロリドの代わりに 2 - メチル - 4 - ジフルオロメチルチアゾール - 5 - カルボン酸クロリドを使用することにより表記化合物を黄色オイルとして合成した。

¹N M R (270MHz、CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.83(6H, d, J=5.9), 1.19(3H, d, J=6.6), 1.40-1.59(3H, m), 2.77(3H, s), 2.94-3.01(1H, m), 7.03-7.43(4H, m), 7.67-7.72(2H, m)

【 0 0 6 5 】

実施例 7 N - { 2 - (3 - メチルブチル) フェニル } - 3 - トリフルオロメチル - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸アミドの合成 (化合物番号 4)

30

(1) a 法 : 直接法

実施例 2 (1) において、 2 - (1 , 3 - ジメチルブチル) アニリンの代わりに 2 - (3 - メチルブチル) アニリンを使用することにより表記化合物を薄黄色結晶として合成した (収率 88%)。

融点 : 128 ~ 129

¹N M R (270MHz、CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.92(6H, d, J=6.6), 1.42-1.48(2H, m), 1.55-1.64(1H, m), 2.56-2.62(2H, m), 3.99(3H, s), 7.16-7.27(3H, m), 7.60(1H, brs), 7.83(1H, d, J=8.1), 8.04(1H, s)

【 0 0 6 6 】

40

以下に中間体の置換アニリン誘導体の合成方法を示す。

実施例 8 . 2 - (1 , 3 - ジメチルブチル) アニリンの合成 [反応式 5 (化 16) の方法で、 B がメチル基の場合]

(1) 2 - (1 - ヒドロキシ - 1 , 3 - ジメチルブチル) アニリン

イソブチルマグネシウムプロミド (2M のエーテル溶液、 44.4 mmol) をエーテル / THF (1 : 1) の混合溶媒 30mL に溶かし、 2 - アミノアセトフェノン 2.0g (14.8 mmol) の THF 10mL 溶液を内温を 15 度以下に保ちながら滴下した。 15 度で 1 時間攪拌後、 反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液に排出し、 酢酸エチルで抽出、 無水硫酸ナトリウムで乾燥した。 溶媒を減圧留去し、 目的物を 2.9g の黄色オイルとして得た (収率 : 定量的)。

50

¹N M R (270MHz, CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.75(3H,d,J=6.6), 0.98(3H,d,J=6.6), 1.42-1.98(7H,m), 6.58-6.70(2H,m), 6.98-7.09(2H,m)

【 0 0 6 7 】

(2) 2 - (4 - メチル - 1 - ペンテン - 2 - イル) アニリン、 2 - (1 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル) アニリン混合物

上記で得られた 2 - (1 - ヒドロキシ - 1 , 3 - ジメチルブチル) アニリン 0 . 55 g (2 . 85 mmol) をトルエン 20 ml に溶解し、 p - トルエンスルホン酸・1水和物 0 . 05 g を加え、 ディーン・シュタルク管で還流下に 3 時間かけて共沸脱水した。反応液に酢酸エチルを加え、 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、 無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、 残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、 目的物の 1 : 1 混合物を 0 . 43 g の黄色オイルとして得た (収率 : 86 %)。

¹N M R (270MHz, CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.86-1.05(6H,m), 1.60(0.5H,sept,J=6.6), 1.91-1.95(1.5H,m), 2.28(1H,d,J=6.6), 2.63-2.76(0.5H,m), 3.64(2H,brs), 5.10(0.5H,d,J=1.5), 5.24-5.33(1H,m), 6.67-6.75(2H,m), 6.96-7.08(2H,m)

【 0 0 6 8 】

(3) 2 - (1 , 3 - ジメチルブチル) アニリン

上記の混合物 0 . 43 g (2 . 5 mmol) をメタノール 10 ml に溶解し、 5 % Pd / C (50 % wet 品) 0 . 2 g を加えて、 水素雰囲気下、 室温で 7 時間攪拌した。触媒を濾過後、 溶媒を減圧留去して酢酸エチルを加えた。

有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、 飽和食塩水で順次洗浄後、 無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、 目的物を 0 . 40 g の褐色オイルとして得た (収率 : 91 %)。

¹N M R (270MHz, CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.88-0.93(6H,m), 1.21(3H,d,J=6.6), 1.36-1.44(1H,m), 1.51-1.66(2H,m), 2.85(1H,sext,J=6.6), 3.64(2H,brs), 6.66-6.80(2H,m), 6.98-7.10(2H,m)

【 0 0 6 9 】

実施例 9 . 2 - (3 - メチルペンチル) アニリンの合成 [反応式 6 (化 17) の方法]

(1) 4 - クロロ - 2 - (3 - メチルペンチル) - ニトロベンゼン

ジエチルエーテル 10 ml に、 マグネシウム 0 . 66 g (27 . 5 mmol) を懸濁させ、 触媒量のヨウ素を装入し、 3 - メチルペンチルブロミド 5 . 0 g (30 . 3 mmol) を還流させながら滴下した後、 室温で 30 分間攪拌した。この溶液を A 溶液とする。

一方、 p - クロロニトロベンゼン 2 . 2 g (13 . 8 mmol) のテトラヒドロフラン 40 ml 溶液に、 上記の A 溶液を内温を -10 以下に保ちながら滴下した。 -10 で 20 分間攪拌後、 アセトン 5 ml と水 2 ml の混合液に溶解させた KMnO₄ 1 . 5 g (9 . 66 mmol) を内温を -20 以下に保ちながら滴下した。 -10 / 5 分攪拌後、 飽和硫酸アンモニウム水溶液に排出し、 セライトで濾過した。濾液を酢酸エチルで抽出し、 飽和食塩水で洗浄後、 無水硫酸ナトリウムで乾燥し、 減圧下に溶媒を留去した。残さをシリカゲルでカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : トルエン = 20 : 1) により精製し、 目的物を 1 . 26 g (収率 38 %) の黄色オイルとして得た。

¹N M R (270MHz, CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.87(3H,t,J=7.3), 1.00(3H,d,J=7.3), 1.16-1.68(5H,m), 2.81-2.92(2H,m), 7.28-7.34(2H,m), 7.86(1H,d,J=8.1) 40

【 0 0 7 0 】

(2) 2 - (3 - メチルペンチル) アニリン

上記のニトロ体 0 . 8 g (3 . 31 mmol) をエチルアルコール 20 ml に溶解し、 5 % Pd / 炭素 (50 % wet 品) 0 . 2 g 、 酢酸ナトリウム 0 . 3 g (3 . 64 mmol) を装入し、 水素雰囲気下、 室温で 3 時間攪拌した。濾過して、 Pd / 炭素を除去後、 減圧下に溶媒を留去し、 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて、 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、 減圧下に溶媒を留去して目的物 0 . 54 g を褐色オイルとして得た (収率 79 %)。

¹N M R (270MHz, CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.89(3H,t,J=7.3), 0.95(3H,d,J=7.3), 1.16-1.29 50

(1H,m), 1.32-1.49(2H,m), 1.57-1.68(2H,m), 2.38-2.58(2H,m), 3.60(2H,brs), 6.66-6.76(2H,m), 6.99-7.06(2H,m)

【0071】

実施例10. 2-(1,3-ジメチルブチル)アニリンの合成 [反応式6(化17)の方法]

(1) 4-クロロ-2-(1,3-ジメチルブチル)-ニトロベンゼン

実施例9の(1)において、3-メチルペンチルプロミドの代わりに1,3-ジメチルブチルプロミドを使用することにより、目的のニトロ体を合成した(収率24%)。

¹NMR (270MHz, CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.84-0.88(6H,m), 1.25(3H,d,J=7.3), 1.39-1.59(3H,m), 3.35(1H,sext,J=7.3), 7.25-7.33(1H,m), 7.39(1H,d,J=2.2), 7.65(1H,d,J=8.8)

10

【0072】

(2) 2-(1,3-ジメチルブチル)アニリン

実施例9の(2)において、4-クロロ-2-(3-メチルペンチル)-ニトロベンゼンの代わりに4-クロロ-2-(1,3-ジメチルブチル)-ニトロベンゼンを使用することにより目的物を合成した。

【0073】

(3) 4-クロロ-2-(1,3-ジメチルブチル)アニリン

エタノール5mlに(1)のニトロ体0.95g(3.93mmol), 35%塩酸5mlを装入した後、塩化第一スズ3.1g(16.56mmol)を加え、60~70で1時間加熱した。反応液を水に排出後、炭酸水素ナトリウムで中和後、セライトを加えて濾過した。濾液を酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒をエバボレーターで減圧濃縮後、シリカゲルでカラムクロマトグラフィーで精製し(ヘキサン:酢酸エチル=10:1)、目的物0.74g(収率89%)を黄色オイルとして得た。

20

¹NMR (270MHz, CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.88-0.93(6H,m), 1.18(3H,d,J=7.3), 1.32-1.65(3H,m), 2.76(1H,sext,J=7.3), 3.61(2H,brs), 6.59(1H,d,J=8.8), 6.94-6.97(1H,m), 7.05(1H,d,J=2.2)

【0074】

実施例11. 2-(3-メチルブチル)アニリンの合成 [反応式9(化20)の方法]

(1) 2-(3-メチルブチル)ニトロベンゼン

30

濃硫酸6mlを0に冷却し、(3-メチルブチル)ベンゼン4.3g(29mmol)を滴下後、濃硫酸2mlと濃硝酸2mlの混液を内温を15以下に保ちながら滴下した。0で1時間攪拌後、反応液を水に排出し、エーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下に溶媒を留去した。残さをシリカゲルでカラムクロマトグラフィーにより精製し(ヘキサン:トルエン=20:1)、2-(3-メチルブチル)ニトロベンゼン0.63g(収率27%)と4-(3-メチルブチル)ニトロベンゼン0.9g(収率36%)を黄色オイルとして得た。

2-(3-メチルブチル)ニトロベンゼンの物性

¹NMR (270MHz, CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.95(6H,d,J=6.6), 1.47-1.56(2H,m), 1.65(1H,sept,J=6.6), 2.84-2.90(2H,m), 7.29-7.36(2H,m), 7.50(1H,t,J=8.1), 7.87(1H,t,J=8.1)

40

【0075】

(2) 2-(3-メチルブチル)アニリン

メタノール10mlに上記の2-(3-メチルブチル)ニトロベンゼン1.3g(6.4mmol)、濃塩酸6.4mlを装入し、還元鉄1.4g(25.1mmol)を少量ずつ加え、60で1時間加熱攪拌した。反応液を水に排出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した後、析出する水酸化鉄を濾過した。濾液を酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去し、目的物0.95g(収率85%)をオイルとして得た。

¹NMR (270MHz, CDCl₃, ppm, J:Hz) : 0.96(6H,d,J=6.6), 1.45-1.54(2H,m), 1.63(1H,sept,J=6.6), 2.45-2.51(2H,m), 3.59(2H,brs), 6.66-6.76(2H,m), 6.99-7.06(2H,m)

50

【0076】

次に本発明に関わる植物病害防除剤の製剤例および試験例を示す。

[製剤例]

製剤例 1 (粉剤)

化合物番号 1 の化合物 2 部およびクレー 98 部を均一に混合粉碎し、有効成分 2 % を含有する粉剤を得た。

【0077】

製剤例 2 (水和剤)

化合物番号 2 の化合物 10 部、カオリン 70 部、ホワイトカーボン 18 部およびアルキルベンゼンスルホン酸カルシウム 2 部を均一に混合粉碎して均一組成の微粉末状の、有効成分 10 % を含有した水和剤を得た。 10

【0078】

製剤例 3 (水和剤)

化合物番号 3 の化合物 20 部、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム 3 部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 5 部および白土 72 部を均一に混合粉碎して、均一組成の微粉末状の、有効成分 20 % を含有した水和剤を得た。

【0079】

製剤例 4 (水和剤)

化合物番号 5 の化合物 50 部、リグニンスルホン酸ナトリウム 1 部、ホワイトカーボン 5 部および珪藻土 44 部を混合粉碎して、有効成分 50 % を含有する水和剤を得た。 20

【0080】

製剤例 5 (フロワブル剤)

化合物番号 6 の化合物 5 部、プロピレングリコール 7 部、リグニンスルホン酸ナトリウム 4 部、ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩 2 部、および水 82 部をサンドグラインダーで湿式粉碎し有効成分 5 % を含有するフロワブル剤を得た。

【0081】

製剤例 6 (フロワブル剤)

化合物番号 7 の化合物 10 部、プロピレングリコール 7 部、リグニンスルホン酸ナトリウム 2 部、ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩 2 部、および水 79 部をサンドグラインダーで湿式粉碎し、有効成分 10 % を含有するフロワブル剤を得た。 30

【0082】

製剤例 7 (フロワブル剤)

化合物番号 2 の化合物 25 部、プロピレングリコール 5 部、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル 5 部、ポリオキシエチレンジアリルエーテルスルフェート 5 部、シリコン系消泡剤 0.2 部、および水 59.8 部をサンドグラインダーで湿式粉碎し、有効成分 25 % のフロワブル剤を得た。

【0083】

[試験例]

試験例 1 イネいもち病防除試験

温室内でポットに 2 葉期まで 40 ~ 50 本ずつ生育させたイネ (品種 : マンゲツモチ) に 40 、製剤例 3 に準じて調製した水和剤を所定濃度 (有効成分濃度 50 ppm) に希釈して、 3 ポット当たり 50 ml ずつ散布した。薬液が乾いた後、オートミール培地上で培養したイネいもち病菌から調製した分生胞子懸濁液 (4 × 10⁵ 個 / ml) をイネ全体に噴霧接種し、温度 25 °C 、湿度 95 % 以上の人工気象室に 8 日間保った。接種 8 日後、イネ 5 本当たりのイネいもち病の病斑数を次の指標に従って調査し、下記の式に従って防除価を求めた。結果を第 1 表 (表 1) に示す。

- 発病度**
- 0 : 発病なし
 - 1 : 病斑数 1 ~ 2 個
 - 2 : 病斑数 3 ~ 5 個
 - 3 : 病斑数 6 ~ 10 個
 - 4 : 病斑数 11 個以上

各処理区および無処理区の平均値を発病度とした。

$$\text{防除価 (%)} = (1 - \text{処理区の発病度} / \text{無処理区の発病度}) \times 100$$

10

【 0 0 8 4 】

試験例 2 インゲン灰色かび病防除試験

温室内で直径 7.5 cm のプラスチックポットに子葉の展開まで 2 本ずつ生育させたインゲン（品種：つるなしトップクロップ）に、製剤例 3 に準じて調製した水和剤を所定濃度（有効成分濃度 50 ppm）に希釀して、3 ポット当たり 50 ml ずつ散布した。薬液が乾いた後 PDA 培地上で培養した灰色かび菌（MBC 耐性、RS 菌）から調製した分生胞子懸濁液（ 1×10^6 個 / ml）を子葉上に噴霧接種し、温度 20 ~ 23 、湿度 95 % 以上の温室内に 7 日間保った。接種 7 日後、インゲン 1 葉当たりに灰色かび病の病斑が占める面積を次の指標に従って調査して発病度を求め、下記の式に従って防除価を算出した。

結果を第 1 表（表 1）に示す。

20

- 発病度**
- 0 : 発病なし
 - 1 : 病斑の面積が 5 % 以下
 - 2 : 病斑の面積が 5 ~ 25 %
 - 3 : 病斑の面積が 25 ~ 50 %
 - 4 : 病斑の面積が 50 % 以上

各処理区および無処理区の平均値を発病度とした。

$$\text{防除価 (%)} = (1 - \text{処理区の発病度} / \text{無処理区の発病度}) \times 100$$

30

【 0 0 8 5 】

試験例 3 キュウリうどんこ病防除試験

温室内で直径 7.5 cm のプラスチックポットに 1.5 葉期まで 2 本ずつ生育させたキュウリ（品種：相模半白）に、製剤例 3 に準じて調製した水和剤を所定濃度（有効成分濃度 25 ppm）に希釀して、3 ポット当たり 50 ml ずつ散布した。薬液が乾いた後、少量の展着剤を加えた水にキュウリうどんこ病分生胞子を懸濁して調製した分生胞子懸濁液（ 1×10^6 個 / ml）を噴霧接種し温室内に 7 日間保った。接種 7 日後、キュウリ 1 葉当たりにうどんこ病の病斑が占める面積を試験例 2 に記載の指標に従って調査して発病度を求め、下記の式に従って防除価を算出した。結果を第 1 表（表 1, 2）に示す。

$$\text{防除価 (%)} = (1 - \text{処理区の発病度} / \text{無処理区の発病度}) \times 100$$

40

【 0 0 8 6 】

【表 1】

第1表. 化合物の防除価

化合物番号	試験例1 イネ いもち病	試験例2 インゲン 灰色かび病	試験例3 キュウリ うどんこ病
1	100	100	100
2	100	100	100
3	100	100	100
4	100	100	100
5	100	100	100
6	100	100	100
7	100	95	95

10

20

【0087】

【表2】

第1表. 化合物の防除価（続き）

化合物番号	試験例1 イネ いもち病	試験例2 インゲン 灰色かび病	試験例3 キュウリ うどんこ病	
対照化合物1	100	---	---	10
対照化合物2	---	100	---	
対照化合物3	---	---	100	
対照化合物4	0	40	0	
対照化合物5	0	70	20	
対照化合物6	0	15	0	
対照化合物7	0	80	20	
対照化合物8	0	0	0	20
対照化合物9	0	0	0	
対照化合物10	0	0	0	
対照化合物11	0	0	0	
対照化合物12	0	0	0	
対照化合物13	0	0	0	
対照化合物14	0	0	0	30

【0088】

尚、対照化合物については以下のようである。

対照化合物1～3は市販剤であり、対照化合物5，7，13は特開平6-199803号公報の実施例に記載の化合物であり、対照化合物4、6，8は前記公報の表に例示された化合物であり、対照化合物9～12は例示されてはいないが、前記公報の下位概念として含まれる化合物であり、対照化合物14は特開平5-221994号公報の実施例に記載の化合物である。

【0089】

具体的には以下のとおりである。

対照化合物1：トリシクラゾール、商品名＝ビーム、化学名＝5-メチル-1，2，4-トリアゾロ[3，4-b]ベンチアゾール

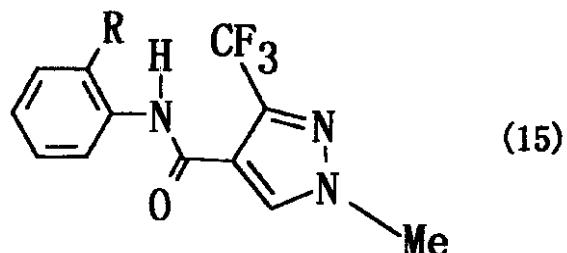
対照化合物2：プロシミドン、商品名＝スミレックス、化学名＝N-(3，5-ジクロロフェニル)-1，2-ジメチルシクロプロパン-1，2-ジカルボキシimid

対照化合物3：トリアジメホン、商品名＝バイレトン、化学名＝1-(4-クロロフェノキシ)-3，3-ジメチル-1-(1，2，4-トリアゾール-1-イル)-2-ブタノン

対照化合物4～12は以下の一般式(15)(化21)で示され、Rが以下である化合物である。

【0090】

【化 2 1】



对照化合物 4 : 一般式 (15) の R が 1 - メチルエチルであり、融点：115 ~ 117 10
 対照化合物 5 : 一般式 (15) の R が 1 - メチルプロピルであり、融点：137 ~ 138

対照化合物 6 : 一般式 (15) の R が tert - プチルであり、オイル

対照化合物 7 : 一般式 (15) の R が 2 - エチルブチルであり、融点：84 ~ 87

対照化合物 8 : 一般式 (15) の R が 1 - メチルヘキシルであり、融点：119.5 ~ 120.5

対照化合物 9 : 一般式 (15) の R が 1、4 - ジメチルペンチルであり、融点：109 ~ 110

対照化合物 10 : 一般式 (15) の R が 1 - エチル - 3 - メチルブチルであり、融点：121 ~ 123

対照化合物 11 : 一般式 (15) の R が 1、3 - ジメチルヘキシルであり、融点：84 ~ 86

対照化合物 12 : 一般式 (15) の R が 2、6 - ジメチルヘプタン - 4 - イルであり、融点：70 ~ 72

一方、対照化合物 13, 14 は以下の化合物である。

対照化合物 13 : N - {2 - (1 - メチルプロピル) フェニル} - 1,3 - ジメチルピラゾール - 4 - カルボン酸アミド (融点：154 ~ 156)

対照化合物 14 : N - {2 - (1 - メチルエチル) フェニル} - 2 - メチル - 4 - トリフルオロメチルチアゾール - 5 - カルボン酸アミド (融点：114 ~ 115)

【0091】

30

試験例 4 コムギ赤さび病防除試験

温室内で直径 6 cm のプラスチックポットに 1.5 葉期まで 15 ~ 20 本ずつ生育させたコムギ (品種：農林 61 号) に、本発明化合物を製剤例 3 に準じて調製した水和剤を所定濃度 (有効成分濃度 25 ppm) に希釈して、3 ポット当たり 50 ml ずつ散布した。薬液が乾いた後、コムギ赤さび病の夏胞子を散布し加湿状態に 2 日間置いた後、温度 18 の部屋に移した。接種 10 日後、コムギ 1 葉目に赤さび病の病斑が占める面積を調査した。結果を第 2 表 (表 3) に示す。尚、発病度の判定及び防除率の算出方法は試験例 2 と同様に行った。

【0092】

【表 3】

40

第2表. コムギ赤さび病に対する防除効果

化合物番号	防除価 (%)	
1	100	10
2	100	
3	100	
4	100	
5	100	20
6	100	
7	100	

【0093】

試験例5 イネ紋枯れ病防除試験

温室内で1/10,000aのカラー ポットに2本/1箇所植えで5株/ポットを分けつけまで生育させたイネ(品種:ツキミモチ)に、本発明化合物を製剤例3に準じて調製した水和剤を所定濃度(有効成分濃度200ppm)に希釈して、3ポット当たり100mlずつ散布した。薬液が乾いた後、PDA培地上で培養したイネ紋枯れ病菌をコルクボーラーで打ち抜いた菌体を葉鞘にポット当たり5箇所接種した。温度25、湿度95%以上の人工気象室に移動し、発病を促した。無処理区の発病を確認し、病斑長を測定し、葉の全長に対する病斑の長さを調査し、以下の指標に従って発病度を決め、これに基づいて試験例1の計算式に従って防除価を算出した。結果を第3表(表4)に示す。

発病度 0:発病なし

1:病斑の長さが5%以下

2:病斑の長さが5~25%

3:病斑の長さが25~50%

4:病斑の長さが50%以上

各処理区および無処理区の平均値を発病度とした。

【0094】

【表4】

第3表. イネ紋枯病に対する防除効果

化合物番号	防除価 (%)	
1	100	10
2	100	
3	100	
4	100	
5	100	20
6	100	
7	100	

【0095】

試験例6 リンゴ斑点落葉病のポット試験

試験は3連で行った。リンゴ（品種スターキング）の徒長枝（展開後間もなく、まだ葉が硬化していないもの）に本発明化合物を製剤例3に準じて調製した水和剤を所定濃度（有効成分濃度50 ppm）に希釀した薬液を、自動散布装置で50ml散布し、風乾した。展着剤はネオステリン3000倍を加用した。

PDA培地上で28、10日間培養して得たリンゴの斑点落葉病菌 (*Alternaria mali*) の分生胞子を、Tween 20を5000倍添加した蒸留水に懸濁して、1回遠沈処理して洗浄後、再びTween 20添加蒸留水に、胞子濃度が 1×10^5 個 / mlとなるように懸濁し、これを1徒長枝あたり約2ml噴霧接種した。28の接種箱内に7日間保持した後、徒長枝あたり完全展開葉6~9枚の発病面積率を調査した。発病度及び防除価は試験例2に準じて決定した。結果を第4表（表5）に示す。

【0096】

【表5】

30

40

第4表. リンゴ斑点落葉病に対する防除効果

化合物番号	発病度	防除価 (%)
1	10. 8	84
2	15. 3	78
無処理	68	

【0097】

試験例7 ナシ赤星病防除試験

試験は3連で行った。4月24日、2~5年生(直植え)のナシの幼木(品種:幸水)に本発明化合物を製剤例3に準じて調製した水和剤を所定濃度(有効成分濃度50 ppm)に希釈した薬液を、展着剤としてネオステリンを5000倍となるよう添加し、肩掛け噴霧器で十分量散布した。

ナシ赤星病菌(*Gymnosporangium haraeatum*)を自然発病させ、2週間後に病斑数を調査した。また、病斑はオレンジ色の病斑のみを数え、治療病斑は除いた。

ナシの展葉と病斑の形成度合いの関係は以下のようであった。

- ・4月15日：展葉期(早く展葉した葉には僅かに病斑がみえる)
- ・4月25日：展葉終り(小さな病斑がみえる)

発病度及び防除価は試験例1に準じて決定した。結果を第5表(表6)に示す。

【0098】

【表6】

第5表. ナシ赤星病に対する防除効果

化合物番号	病斑数(個/葉)	防除価 (%)
1	0. 0	100
5	0. 2	99. 6
7	2. 3	95. 2
無処理	48. 3	

【0099】

試験例8 リンゴ黒星病防除試験

試験は3連で行った。スミリンコンパルを充填した径6cmのプラスチックポットに移植

50

した3~4葉期のリンゴ実生苗(品種:紅玉)に本発明化合物を製剤例3に準じて調製した水和剤を所定濃度(有効成分濃度50ppm)に希釈した薬液を、自動散布装置で3ポット当たり30ml散布し、風乾した。展着剤はネオステリン3000倍を加用した。リンゴの罹病葉上に形成した黒星病菌(*Venturia inaequalis*)の分生胞子を滅菌水に懸濁し、凍結保存した。使用時に解凍し、 5×10^5 個/m²になるように調製し、薬剤散布1日後にクロマトスプレーヤーで噴霧接種した。18の接種箱内に2日間保持した後、11日間温室内の22に設定したセル内で保持した。接種13日後、上位2葉について下記の基準により調査した。結果を第6表(表7)に示す。

発病指數 0 : 発病なし

1 : 微(発病が極僅かに認められる)

10

2 : 軽(発病が認められる)

3 : 中(発病が目立つ)

4 : 重(発病による葉の変形が認められる)

5 : 甚(発病により一部枯死)

各処理区および無処理区の平均値を発病度とした。

発病度 = (指數 × 当該葉数) × 100 / (5 × 全調査葉数)

20

防除率(%) = (1 - 処理区の発病度 / 無処理区の発病度) × 100

【0100】

【表7】

第6表. リンゴ黒星病に対する防除効果

化合物番号	発病度	防除率(%)
1	0.0	100
2	0.0	100
無処理	8.0	

【0101】

試験例9 インゲン灰色かび病残効性試験

40

温室内で直径7.5cmのプラスチックポットに子葉の展開まで3本ずつ生育させたインゲン(品種:つるなしトップクロップ)に、製剤例3に準じて調製した水和剤を所定濃度(有効成分濃度62.5ppm)に希釈して、3ポット当たり80mlずつ散布した。所定日数後に各ポットから1葉ずつ子葉を切り取った。

PDA培地上で培養した灰色かび菌(MBC耐性、RS菌)から調製した分生胞子懸濁液(1×10^6 個/m²)を8mmのペーパーディスクに吸収させて先の子葉上に置き接種した。温度20、湿度95%以上にして4日間保ち、インゲン一葉に対して灰色かび病の病斑の占める面積を測定した。発病度は試験例2の指標に基づいて評価した。得られた結果を基に試験例2に記載の式に従って防除率を算出した。結果を第7表(表8)に示す。

50

【0102】

【表8】

第7表. インゲン灰色かび病残効性試験

化合物番号	濃度 (ppm)	防除価 (%)		
		5日	8日	12日
1	62.5	100	100	100
対照化合物1	62.5	66	34	10
対照化合物7	62.5	75	52	25
無処理 (mm)		10.2	12.8	12.0

10

20

30

【0103】

試験例10 菌糸伸長阻害試験

寒天平板希釈法でPDA培地を用いて、化合物濃度50ppmで、3連で試験を行い、最終のアセトン濃度を2%とした。菌叢円盤接種法を用いて、25℃で4日間培養し、無処理の菌叢の直径をR₀、各化合物処理の菌叢の直径をR₁として測定し、測定値をもとに下記の式により菌糸伸長阻害率(%)を求めた。結果を第8表(表9)に示す。尚、表中の病害菌の略称は以下のものを表す。

C. A. : ラッカセイ褐斑病菌 (*Cercospora arachidicola*)R. S. : キュウリ苗立枯病菌 (*Rhizoctonia solani*)S. S. : 豆類菌核病菌 (*Sclerotinia sclerotiorum*)A. K. : ナシ黒斑病菌 (*Alternaria kikuchiana*)菌糸伸長阻害率(%) = (R₀ - R₁) / R₀ × 100

【0104】

【表9】

第8表. 菌糸伸長阻害率

化合物番号	C. A.	R. S.	S. S.	A. K.
1	90	93	90	90
7	90	95	90	94

40

【0105】

50

試験例 11 胞子発芽阻害試験（セロハン法）

シャーレに8重にしたガーゼを置き、これに薬液20mlをしみこませる。化合物濃度は50ppmで、最終のアセトン濃度を2%とした。この上にセロハンを置き、グルコース5%を含んだ胞子懸濁液（胞子密度： 5×10^5 個/ml）を10μlずつのせ、これらを20で24時間培養し、顕微鏡で観察した。

調査は3連で行い、発芽程度を0, 1, 2と評価した。発芽程度が2のものを発芽したとみなし、発芽阻害率は無処理の発芽率をR₀、各化合物の発芽率をR₁として、以下の式により算出した。結果を第9表（表10）に示す。尚、表中の病害菌の略称は以下のものと表す。

M. N. : ナスすすかび病菌 (*Mycocellosiella nattrassii*)

10

F. G. : コムギ赤かび病菌 (*Fusarium graminearum*)

S. H. : イチゴうどんこ病菌 (*Sphaerotheca humuli*)

V. N. : ナシ黒星病菌 (*Venturia nashicola*)

* 発芽程度

0 : 発芽せず

1 : 発芽管の伸長が胞子の等倍未満のもの

2 : 発芽管の伸長が胞子の等倍以上のもの

発芽阻害率 (%) = (R₀ - R₁) / R₀ × 100

【0106】

【表10】

20

第9表. 胞子発芽阻害率

化合物番号	M. N.	F. G.	S. H.	V. N.
1	100	93	100	95
7	100	90	100	100

30

【0107】

【発明の効果】

本発明の一般式(1)で表される置換カルボン酸アニリド誘導体は、単独でイネいもち病、灰色かび病、ウリ類のうどんこ病に対し優れた効果を示すだけでなく、コムギ赤さび病、イネ紋枯病を始めとする、種々の病害に対しても効果を示す殺菌スペクトラムが非常に広い化合物であり、優れた残効性を有している。また、更に、従来技術と比較して灰色かび病に対して低薬量で防除効果を示し、作物に対しても安全であるため、植物病害防除剤として有用である。

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl.
C 07 D 211/46 (2006.01)

F I

(72) 発明者 高橋 完
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内
(72) 発明者 稲見 俊一
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内
(72) 発明者 柳瀬 勇次
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内
(72) 発明者 貴志 淳郎
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内
(72) 発明者 川島 秀雄
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内

審査官 小堀 麻子

(56) 参考文献 Lauer, W. M. et al., The rearrangement of N-phenylbenzimidoyl-, -dimethylallyl ether, Journal of the American Chemical Society, 米国, 1954年 8月 5日, Vol. 76, 第3974-3976頁
Harvey, W. E., Derivatives of isopentylbenzene, Journal of the Chemical Society, 英国, 1958年 5月, 第2060-2062頁

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 231/14
CA(STN)
REGISTRY(STN)