

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年12月13日(13.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/169522 A1

- (51) 国際特許分類:
A01N 43/653 (2006.01) A01N 43/56 (2006.01)
A01N 37/22 (2006.01) A01N 43/84 (2006.01)
A01N 37/50 (2006.01) A01N 47/24 (2006.01)
A01N 43/38 (2006.01) A01N 47/34 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)
A01N 43/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/064547
- (22) 国際出願日: 2012年6月6日(06.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-127375 2011年6月7日(07.06.2011) JP
特願 2011-127767 2011年6月7日(07.06.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 堅石 秀明 (TATEISHI, Hideaki). 須藤 敬一 (SUDO, Keiichi).

菅野 久(KANNO, Hisashi). 荒木 信行(ARAKI, Nobuyuki). 山崎 徹(YAMAZAKI, Toru).

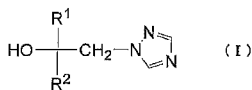
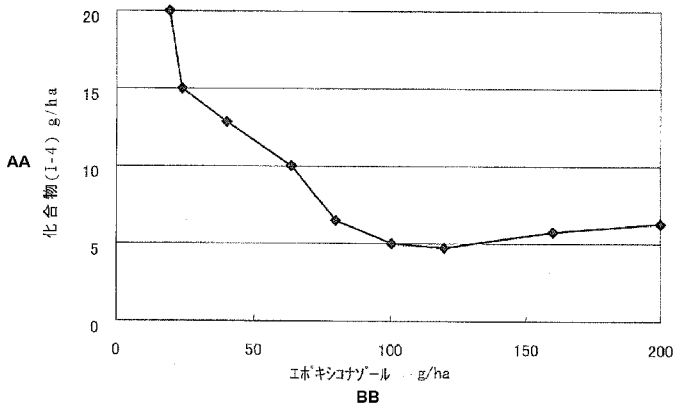
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所 (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: AGRICULTURAL OR HORTICULTURAL CHEMICAL AGENT, METHOD FOR CONTROLLING PLANT DISEASE, AND PRODUCT FOR CONTROLLING PLANT DISEASE

(54) 発明の名称: 農園芸用薬剤、植物病害防除方法および植物病害防除用製品

[図1]



AA COMPOUND (I-4) g/ha
BB EPOXICONAZOLE g/ha

(57) Abstract: This agricultural or horticultural chemical agent contains various active ingredients, one of which being an azole derivative represented by general formula (I). (In the formula, R¹ represents a cyclopropyl group or an alkyl group substituted with said cyclopropyl group. Said cyclopropyl group may be substituted with a substituent selected from among a bromine atom, a chlorine atom, and a methyl group. R² represents a cyclopropyl group or an alkyl group substituted with the cyclopropyl group. Said cyclopropyl group may be substituted with a chlorine atom.)

(57) 要約: 本発明に係る農園芸用薬剤は、有効成分を複数含む農園芸用薬剤であって、当該有効成分の1つが下記一般式(I)で示されるアゾール誘導体である。(式中、R¹は、シクロプロピル基または該シクロプロピル基で置換されているアルキル基を表す。前記シクロプロピル基は、臭素原子、塩素原子およびメチル基から選択される置換基で置換されていてもよい。R²は、シクロプロピル基または該シクロプロピル基で置換されているアルキル基を表す。前記シクロプロピル基は、塩素原子で置換されていてもよい。)



WO 2012/169522 A1

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

農園芸用薬剤、植物病害防除方法および植物病害防除用製品

技術分野

[0001] 本発明は、農園芸用薬剤、および植物病害防除方法に関する。より詳しくは、有効成分として少なくとも1種類のアゾール系化合物を含有する農園芸用薬剤であり、麦類、水稻、果樹類、および蔬菜類などの病害防除に用いることができる農園芸用薬剤などに関する。また、本発明は、少なくとも2種の有効成分を別々に含む植物病害防除用製品にも関する。

背景技術

[0002] 従来、農園芸用殺菌剤の有効成分として、環内に窒素原子1個以上を含む複素5員環であるヒドロキシエチルアゾール誘導体で、かつヒドロキシ基が結合する炭素原子にさらにシクロアルキル基、もしくはシクロアルキル基で置換されたアルキル基が結合している誘導体が多数提案されている（例えば、特許文献1～13参照）。

[0003] また、ある種の2-置換-5-ベンジル-1-アゾリルメチルシクロペンタノール誘導体には、殺菌活性を示すものが知られている（例えば、特許文献14、15参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：欧州特許出願公開第0015756号明細書
特許文献2：欧州特許出願公開第0052424号明細書
特許文献3：欧州特許出願公開第0061835号明細書
特許文献4：欧州特許出願公開第0297345号明細書
特許文献5：欧州特許出願公開第0047594号明細書
特許文献6：欧州特許出願公開第0212605号明細書
特許文献7：日本国公開特許公報「特開昭56-97276号公報」

特許文献8：日本国公開特許公報「特開昭61-126049号公報」

特許文献9：日本国公開特許公報「特開平2-286664号公報」

特許文献10：日本国公開特許公報「特開昭59-98061号公報」

特許文献11：日本国公開特許公報「特開昭61-271276号公報」

特許文献12：欧州特許出願公開第0229642号明細書

特許文献13：日本国公開特許公報「特開平4-230270号公報」

特許文献14：日本国公開特許公報「特開平1-93574号公報」

特許文献15：日本国公開特許公報「特開平1-186871号公報」

特許文献16：日本国公開特許公報「特開平5-271197号公報」

特許文献17：日本国公開特許公報「特開平1-301664号公報」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 農園芸用殺菌剤による病害防除では、標的外生物への影響および環境への影響、ならびに薬剤抵抗性菌の出現などが問題となっている。標的外生物への毒性および環境への負荷を軽減すると共に、薬剤抵抗性の出現を抑制するために、薬剤の散布量を低減しつつ高い防除効果を発揮し得る殺菌剤が希求されている。

[0006] 本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、従来の薬剤に比して同程度の効果を得るために必要とされる散布量を低減した農園芸用薬剤を提供することを主な目的とする。

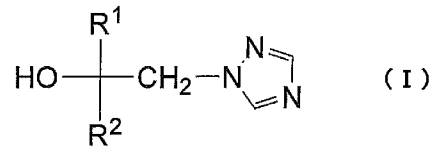
課題を解決するための手段

[0007] 上記課題解決のため、本発明者らは、多数のアゾール誘導体を合成し、化学構造および生理活性を詳細に検討した。その結果、本発明者らは、下記一般式(1)で示されるアゾール誘導体が、従来用いられているアゾール系化合物(特にメトコナゾールおよびエポキシコナゾールの少なくとも何れか一方)との混合剤として用いられて相乗的な活性を示すことを見出し、本発明を完成させるにいたった。

[0008] すなわち、本発明に係る農園芸用薬剤は、複数の有効成分を含む農園芸用

薬剤であって、当該有効成分の1つが下記一般式（I）で示されるアゾール誘導体であることを特徴とする。

[0009] [化1]



[0010] (式（I）中、R¹は、シクロプロピル基または1つの水素原子が該シクロプロピル基で置換されている炭素数1もしくは2のアルキル基を表す。R¹におけるシクロプロピル基の少なくとも1つの水素原子は、臭素原子、塩素原子およびメチル基から選択される置換基で置換されていてもよい。R²は、シクロプロピル基または1つの水素原子が該シクロプロピル基で置換されている炭素数1もしくは2のアルキル基を表す。R²におけるシクロプロピル基の少なくとも1つの水素原子は、塩素原子で置換されていてもよい。)

上記一般式（I）で示されるアゾール誘導体は、広汎な植物病害に対して防除効果を呈する。さらに、一般式（I）で示されるアゾール誘導体は、他の有効成分と併用されて、それぞれを単独で使用した場合に比して相乗的な効果を発揮する。従って、一般式（I）で示されるアゾール誘導体を有効成分の1つとして含む農園芸用薬剤では、従来の薬剤に比して同程度の効果を得るための散布量を低減することができる。

[0011] また、複数の有効成分を混合して使用するための組み合わせ調製物として、上記一般式（I）で示されるアゾール誘導体と、他の有効成分とを別々に含む植物病害防除用製品も本発明の範疇に含まれる。

[0012] さらに、上記の農園芸用薬剤を用いて茎葉処理または非茎葉処理を行う手順を含む植物病害防除方法についても本発明の範疇に含まれる。

[0013] 本明細書では、各一般式において同一の置換基、官能基または原子を規定している符号は同一の記号を付し、その記号で示される置換等の詳細は重複して説明しない。例えば、一般式（I）において示されるR¹と、一般式（I）において示されているR¹は同一の置換基、官能基または原子を示してい

る。

発明の効果

[0014] 本発明に係る農園芸用薬剤は、少なくとも上記の一般式(1)で示されるアゾール誘導体を有効成分として含んでいる。一般式(1)で示されるアゾール誘導体を少なくとも含む農園芸用薬剤は、有効成分として含有されている他の薬剤を単剤で用いたときと比較して、植物病害を引き起こす多くの菌に対して相乗的な殺菌効果を示す。これによって、本発明に係る農園芸用薬剤では、従来の薬剤を単剤で用いる場合と比較して同程度の防除効果を示すために要する薬剤の散布量を低減することができる効果を奏する。また、本発明に係る農園芸用薬剤は、標的外生物への毒性や環境への負荷を軽減し、薬剤抵抗性を有する病原菌の出現を抑制することができる効果も併せて奏する。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]試験例1のコムギ赤かび病に対する防除効果試験の結果を示す図面代用グラフである。
- [図2]試験例2のコムギ赤かび病に対する防除効果試験の結果を示す図面代用グラフである。
- [図3]試験例4のコムギ赤かび病に対する防除効果試験の結果を示す図面代用グラフである。
- [図4]試験例5において化合物1-4とメトコナゾールとを用いた際のコムギ赤かび病に対する防除効果試験の結果を示す図面代用グラフである。
- [図5]試験例5において化合物1-8とメトコナゾールとを用いた際のコムギ赤かび病に対する防除効果試験の結果を示す図面代用グラフである。
- [図6]試験例21における植物病害防除組成物の防除価における等効果曲線を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を実施するための好適な形態について説明する。なお、以下に説明する実施形態は、本発明の代表的な実施形態の一例を示したものであ

り、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。

[0017] また、本実施形態において、同一の用語は、特に言及しない限り、同一の意味で用いる。これは、一般式において置換基、官能基または原子を示す記号、もしくはそれらの個数を示す記号についても同様である。

[0018] 1. 混合剤

本発明に係る農園芸用薬剤は、いわゆる混合剤であり、複数の有効成分を含有している。有効成分の1つは、下記にて一般式(1)で示すアゾール誘導体である。すなわち、本発明に係る農園芸用薬剤は、一般式(1)で示すアゾール誘導体に加えて少なくとも1つの化合物を有効成分として含んでいる。

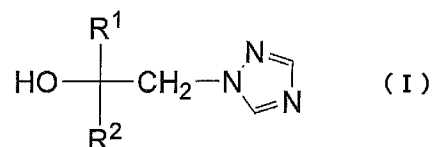
[0019] なお、本発明に係る農園芸用薬剤に含有されている有効成分は、2種類(成分)以上であれば特に限定されるものではない。しかしながら本発明に係る農園芸用薬剤において、一般式(1)で示されるアゾール誘導体に加えて有効成分として含まれる化合物は、エルゴステロール生合成阻害能を有する化合物、コハク酸脱水素酵素阻害能を有する化合物、ストロビルリン系化合物、ベンズイミダゾール化合物およびメタラキシルから選択される一以上とされることが好ましい。本発明に係る農園芸用薬剤に含まれる有効成分の具体例については以下に詳述する。

[0020] 2. アゾール誘導体等

(1) 化合物(1)

本発明に係る農園芸用薬剤に有効成分として配合される一般式(1)で示されるアゾール誘導体(以下、化合物(1)と称する)について説明する。

[0021] [化2]



[0022] 以下、化合物(1)の各記号(R¹およびR²)の定義内容およびその具体例について説明する。

[0023] (1-1) R¹およびR²

R¹は、シクロプロピル基、または1つの水素原子がシクロプロピル基で置換されている炭素数1もしくは2のアルキル基を表す。これらのシクロプロピル基の少なくとも1つの水素原子は、臭素原子、塩素原子およびメチル基から選択される一種以上の置換基で置換されていてもよく、例えば1~4置換されていてもよい。

[0024] シクロプロピル基で置換されている炭素数1もしくは2のアルキル基としては、具体的にはシクロプロピルメチル基、および2-(シクロプロピル)エチル基を挙げることができる。

[0025] R²は、シクロプロピル基、あるいは1つの水素原子がシクロプロピル基で置換されている炭素数1もしくは2のアルキル基を表す。これらのシクロプロピル基の少なくとも1つの水素原子は、塩素原子で置換されていてもよく、例えば1または2置換されていてもよい。

[0026] 上記一般式(1)で示されるアゾール誘導体は、R¹中のシクロプロピル基における置換基による置換数が1~4であり、R²中のシクロプロピル基における塩素原子による置換数が1または2であることが活性の観点から好ましい。

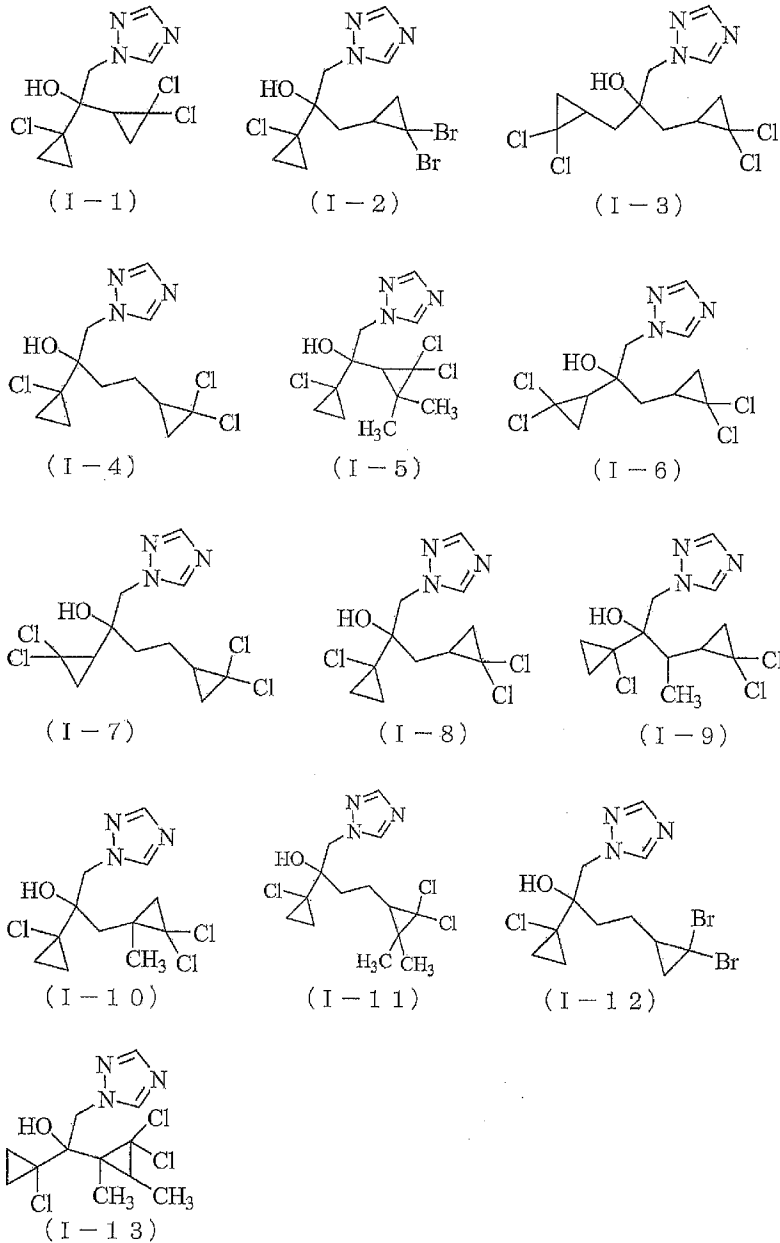
[0027] (1-2) 異性体

化合物(1)は、R¹およびR²が異なる場合、ヒドロキシ基が結合する炭素原子が不斉炭素となる。すなわち、化合物(1)には光学異性体が存在する。当該不斉炭素に加えて、R¹およびR²中に不斉炭素が存在する場合がある。この場合、化合物(1)には複数の不斉炭素が存在するため、化合物(1)にはジアステレオマーが存在することになる。なお、本明細書等において「ジアステレオマー」とは、分子内の複数の不斉炭素原子の存在によって生じる立体異性体であって、鏡像関係にないものをいう。本明細書等における化合物(1)は、存在するいずれかの異性体のみからなってもよいし、各異性体を任意の比率で含んでもよい。

[0028] (1-3) 具体例

化合物（１）の具体例を以下に示す。

[0029] [化3]



[0030] (2) エルゴステロール合成阻害化合物

続いて、本発明に係る農園芸用薬剤の有効成分としてエルゴステロール合成阻害（EBI）能を有する化合物（エルゴステロール合成阻害化合物）が含まれる場合について説明する。本発明に係る農園芸用薬剤は、下記に示すエルゴステロール合成阻害化合物と化合物（１）とを有効成分として含むことにより、下記に示すエルゴステロール合成阻害化合物を単剤で用

いるときと比較して、同程度の効果を得るために必要な薬剤の散布量を低減することができる。

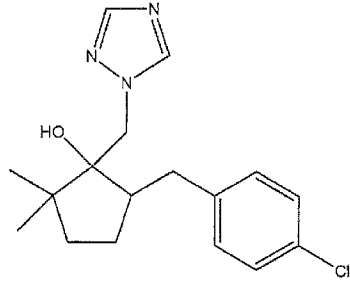
[0031] エルゴステロール生合成阻害化合物としては、アザコナゾール、ビテルタノール、ブロムコナゾール、ジフェノコナゾール、シプロコナゾール、ジニコナゾール、フェナリモル、フェンブコナゾール、フェンプロピジン、フェンプロピモルフ、フルキンコナゾール、フルシラゾール、フルトリアフォル、ヘキサコナゾール、イマザリル、イミベンコナゾール、メトコナゾール、イプコナゾール、ミクロブタニル、ヌアリモル、オキシポコナゾール、ペフラゾエート、ペンコナゾール、プロクロラズ、プロピコナゾール、プロチオコナゾール、エポキシコナゾール、シメコナゾール、スピロキサミン、テブコナゾール、テトラコナゾール、トリアジメフォン、トリアジメノール、トリフルミゾール、トリホリン、トリチコナゾール、フェンヘキサミド、ドデモルフ、フェンプロピモルフおよびトリデモルフを挙げることができる。これらの中でも、アゾール系化合物またはフェンプロピモルフであることが好ましく、メトコナゾール、エポキシコナゾール、イプコナゾール、プロチオコナゾール、プロクロラズ、テブコナゾールまたはフェンプロピモルフであることがより好ましい。メトコナゾール、エポキシコナゾール、イプコナゾール、プロチオコナゾール、プロクロラズ、テブコナゾールまたはフェンプロピモルフを含む農園芸用薬剤は、特に高い活性を示す。

[0032] (2-1) メトコナゾール

メトコナゾール（下記構造式参照）は、麦類、果樹類、蔬菜類、シバ、およびイネなどの病害に高い防除効果を示すトリアゾール化合物として知られている。なお、メトコナゾールは従来公知の方法で製造すればよい。

[0033]

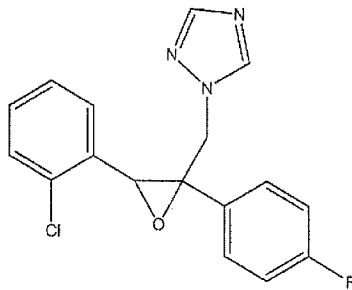
[化4]



[0034] (2-2) エポキシコナゾール

エポキシコナゾール（下記構造式参照）は、麦類などの病害に高い防除効果を示すトリアゾール化合物として知られている。なお、エポキシコナゾールは従来公知の方法で製造すればよい。

[0035] [化5]



[0036] (3) SDHI系化合物

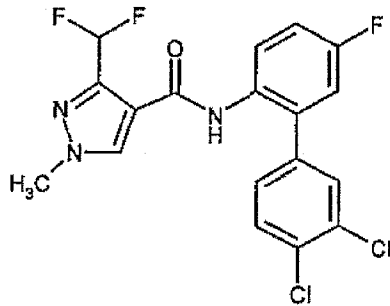
さらに、本発明に係る農園芸用薬剤は、有効成分としてコハク酸脱水素酵素阻害能を有する化合物（SDHI系化合物とも称する）を含んでいてもよい。

[0037] SDHI系化合物は、上述のアゾール系化合物に代えて含まれていてもよいし、上述のアゾール系化合物とともに含まれていてもよい。本発明に係る農園芸用薬剤は、下記に示すSDHI系化合物と化合物（1）とを有効成分として含むことにより、下記に示すSDHI系化合物を単剤で用いるときと比較して、同程度の効果を得るために必要な薬剤の散布量を低減することができる。

[0038] SDHI系化合物としては、ビキサフェン、ボスカリド、ペンチオピラド、イソピラザム、フルオピラム、フラメトピル、チフルザミド、フルトラニ

ル、メプロニル、フェンフラン、カルボキシシ、オキシカルボキシシおよびベノダニルを挙げることができる。これらの中でも、ビキサフェン（下記構造式参照）であることが特に好ましい。ビキサフェンは、キュウリなどの野菜類の病害に高い防除効果を示すSDHI系化合物として知られている。なお、ビキサフェンは従来公知の方法で製造すればよい。ビキサフェン、ボスカリド、ペンチオピラド、イソピラザム、フルオピラム、フラメトピル、またはベノダニルを含む農園芸用薬剤は、特に高い活性を示す。

[0039] [化6]



[0040] (4) ストロビルリン系化合物

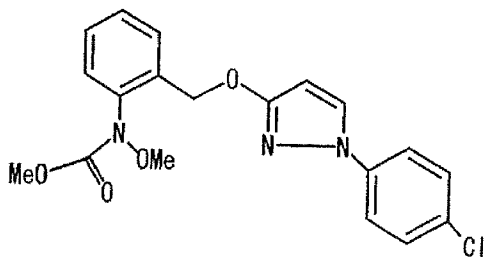
さらに、本発明に係る農園芸用薬剤は、有効成分としてストロビルリン系化合物を含んでいてもよい。ストロビルリン系化合物は、病原菌の電子伝達系を阻害する化合物である。

[0041] ストロビルリン系化合物は、上述のアゾール系化合物および上述のSDHI系化合物に代えて含まれていてもよいし、上述のアゾール系化合物および上述のSDHI系化合物の少なくとも何れか一方とともに含まれていてもよい。本発明に係る農園芸用薬剤は、下記に示すストロビルリン系化合物と化合物(1)とを有効成分として含むことにより、下記に示すストロビルリン系化合物を単剤で用いるときと比較して、同程度の効果を得るために必要な薬剤の散布量を低減することができる。

[0042] ストロビルリン系化合物としては、ピラクロストロビン、アゾキシストロビン、ジメトキシストロビン、ファモキサドン、フルオキサストロビン、メトミノストロビン、オリサストロビン、ピラクロストロビン、トリフロキシストロビン、ジモキシストロビン、フェンアミドン、およびクレソキシムメ

チルを挙げることができる。これらの中でも、ピラクロストロビン（下記構造式参照）、アゾキシストロビンまたはクレソキシムメチルであることが好ましい。ピラクロストロビンは、イネ、麦、野菜類、および果樹などの広範囲の病害に高い防除効果を示すストロビルリン系化合物として知られている。なお、ピラクロストロビンは従来公知の方法で製造すればよい。ピラクロストロビン、アゾキシストロビンまたはクレソキシムメチルを含む農園芸用薬剤は、特に高い活性を示す。

[0043] [化7]



[0044] (5) ベンズイミダゾール化合物

さらに、本発明に係る農園芸用薬剤は、有効成分としてベンズイミダゾール化合物を含んでいてもよい。

[0045] ベンズイミダゾール化合物は、上述のアゾール系化合物、上述のSDHI系化合物および上述のストロビルリン系化合物に代えて含まれていてもよいし、上述のアゾール系化合物、上述のSDHI系化合物および上述のストロビルリン系化合物の少なくとも何れか一つとともに含まれていてもよい。本発明に係る農園芸用薬剤は、下記に示すベンズイミダゾール化合物と化合物(1)とを有効成分として含むことにより、下記に示すベンズイミダゾール化合物を単剤で用いるときと比較して、同程度の効果を得るために必要な薬剤の散布量を低減することができる。

[0046] ベンズイミダゾール化合物としては、ベノミル、カルベンダジム、フベリダゾール、チアベンダゾール、チオファネートメチル、およびジエトフェンカルブを挙げることができる。これらの中でも、チオファネートメチルであることが好ましい。

[0047] (6) メタラキシル

さらに、本発明に係る農園芸用薬剤は、有効成分としてメタラキシルを含んでいてもよい。メタラキシルは、上述のアゾール系化合物、上述のSDHI系化合物、上述のストロビルリン系化合物および上述のベンズイミダゾール化合物に代えて含まれていてもよいし、上述のアゾール系化合物、上述のSDHI系化合物、上述のストロビルリン系化合物および上述のベンズイミダゾール化合物の少なくとも何れか一つとともに含まれていてもよい。本発明に係る農園芸用薬剤は、メタラキシルと化合物(1)とを有効成分として含むことにより、メタラキシルを単剤で用いるときと比較して、同程度の効果を得るために必要な薬剤の散布量を低減することができる。

[0048] 本発明に係る農園芸用薬剤に含有されている有効成分は3種類以上であってもよい。この場合、本発明に係る農園芸用薬剤は、化合物(1)以外に上述した化合物を少なくとも2種類含む。もちろん、異なる系統の化合物が含まれていてもよい。ただし、化合物(1)の効果を活かすために、メトコナゾール、エポキシコナゾール、ピキサフェンおよびピラクトストロビンの少なくとも何れかが含まれていることが好ましい。

[0049] なお、上述した各化合物は一例であり、上述されていない化合物であっても同様の活性を有するものであれば本発明に係る農園芸用薬剤において有効成分として含有させることができる。

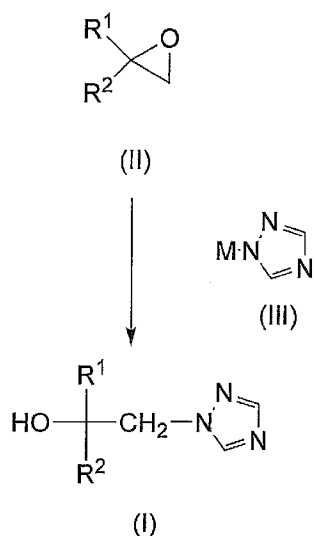
[0050] 3. 化合物(1)の製造方法

(1) 工程A1

次に、化合物(1)の製造方法について説明する。この製造方法の1つの実施形態は、下記一般式(11)で示されるオキシラン化合物と、下記一般式(111)で示される1, 2, 4-トリアゾールと、を反応させる工程(工程A1)を含む(下記反応式(1)参照)。以下、一般式(11)で示されるオキシラン化合物を「化合物(11)」と、一般式(111)で示される1, 2, 4-トリアゾールを「化合物(111)」と称する。

反応式(1)

[0051] [化8]

[0052] ここで、R¹およびR²の定義内容は、上述の通りである。

[0053] Mは、水素原子又はアルカリ金属を表す。

[0054]本工程では、化合物(II)のオキシラン環中の炭素原子と化合物(III)を反応させて、化合物(II)のオキシラン環中の炭素原子と化合物(III)の窒素原子間に炭素-窒素結合を生成させる。

[0055] この際、用いられる溶媒は、特に限定されない。

[0056] 化合物(II)に対する化合物(III)の使用量は、例えば0.5~10倍モルであり、好ましくは0.8~5倍モルである。また、所望により塩基を添加してもよい。その場合の化合物(III)に対する塩基の使用量は、例えば0~10倍モル(ただし、0を除く)であり、好ましくは0.5~5倍モルである。

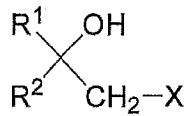
[0057] 反応温度および反応時間は、用いられる溶媒および塩基の種類等によって適宜設定することができる。

[0058] (2) 工程A2

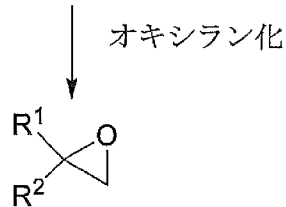
工程A1で使用される化合物(II)の好適な第一の合成方法として、一般式(VI)で示されるハロヒドリン化合物(以下、「化合物(VI)」と称する)を、塩基存在下、溶媒中で反応して得る方法が挙げられる(下記反応式(2)参照)。

反応式 (2)

[0059] [化9]



(VI)



(II)

[0060] ここで、 R^1 および R^2 の定義内容は、上述の通りである。また、 X は、ハロゲン原子を表す。

[0061] 使用される塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化カルシウム等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物塩；炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩もしくは炭酸水素塩等が好ましく使用できるが、これらに限定されるものではない。

[0062] 塩基の量は、化合物 (VI) に対して0.5～20倍モルであることが好ましく、0.8～5倍モルであることがより好ましい。

[0063] 溶媒は、特に限定されるものではない。塩基の水溶液を、疎水性溶媒と共に用いる場合には、反応混合物中に、テトラブチルアンモニウム塩、トリメチルベンジルアンモニウム塩およびトリエチルベンジルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩、クラウンエーテルとその類似物等の相間移動触媒を添加して反応を行うこともできる。

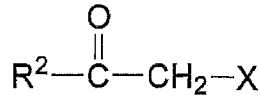
[0064] (3) 工程A3

工程A2で使用される化合物 (VI) は、一般式 (VII) で示される化合物 (以下、「化合物 (VII)」と称する) のカルボニル基に対し、一般式 (IV) で示される化合物 (以下、「化合物 (IV)」と称する) を求核

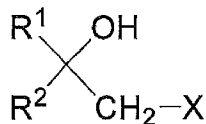
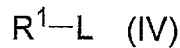
付加させ、炭素-炭素結合を生成させることにより製造することができる（下記反応式（3）参照）。

反応式（3）

[0065] [化10]



(VII)



(VI)

[0066] ここで、 R^1 および R^2 の定義内容は、上述の通りである。

[0067] L は、アルカリ金属、アルカリ土類金属- Q_1 （ Q_1 はハロゲン原子）、 $1/2$ （ Cu アルカリ金属）、および亜鉛- Q_2 （ Q_2 はハロゲン原子）等が挙げられ、いずれでも使用可能である。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウムおよびカリウム等が挙げられるが、リチウムを用いることが好ましい。また、アルカリ土類金属としては、マグネシウム等を挙げることができる。

[0068] 使用される溶媒としては、反応条件において不活性な溶媒であれば特に限定されない。また、水溶液を疎水性溶媒と共に用いる場合には反応混合物中に、テトラブチルアンモニウム塩、トリメチルベンジルアンモニウム塩およびトリエチルベンジルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩、クラウンエーテルとその類似物等の相間移動触媒を添加して反応を行うことも可能である。

[0069] 化合物（VII）に対する化合物（IV）の使用量は、例えば0.5～1

0倍モルであり、好ましくは0.8～5倍モルである。なお、化合物(IV)は、直前に調製されたものを用いることが好ましい。また、Lが亜鉛-Q₂(Q₂はハロゲン原子)の場合には、反応系内で化合物(IV)を発生させながら反応させることもできる。

[0070] また、所望によりルイス酸を添加してもよい。化合物(IV)に対するルイス酸の使用量は、例えば0～5倍モル(ただし、0は除く)であり、好ましくは0.1～2倍モルである。用いられるルイス酸としては、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、および塩化セリウム等を挙げることができる。

[0071] 反応温度および反応時間は、用いられる溶媒、化合物(VII)および化合物(IV)の種類等によって適宜設定することができる。

[0072] ここで使用される化合物(IV)および化合物(VII)は、既存の技術で製造すればよい。

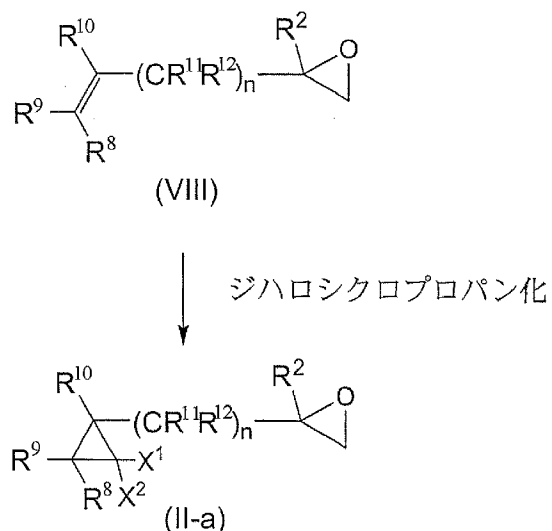
[0073] (4) 工程A2a

工程A1で使用される化合物(II)の中で、一般式(II-a)で示される、分子中にgem-ジハロシクロプロパン構造を有する化合物(以下、「化合物(II-a)」と称する)は、以下の好適な第二の合成法により得ることができる。すなわち、一般式(VIII)で示される分子中に二重結合を有するオキシラン化合物(以下、「化合物(VIII)」と称する)から、トリハロメタンと水酸化ナトリウム等の塩基との反応によって合成することができる。あるいは、化合物(VIII)から、トリハロ酢酸塩の熱分解等によって生じるハロカルベン類の付加反応によって合成することができる。これらの反応を、下記反応式(4)に示す。

反応式(4)

[0074]

[化11]



[0075] ここで、 R^2 の定義内容は、上述の通りである。

[0076] R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、酸素原子、塩素原子またはメチル基を示す。

[0077] n は、0から2の整数を示す。ここで、 n が2の場合、 R^{11} および R^{12} は複数存在することになるが、それらの定義内容は各々独立に R^{11} 、および R^{12} の定義内容を示す。

[0078] X^1 、および X^2 は、それぞれ独立にハロゲン原子を示す。

[0079] 以下、トリハロメタンと水酸化ナトリウム等の塩基との反応により化合物(II-a)を合成する方法について説明する。

[0080] 使用されるトリハロメタンには、例えば、クロロホルム、ブromoホルム、クロロジフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、およびジブromofluorometan等が用いられる。化合物(VIII)に対するトリハロメタンの使用量は、特に限定されない。

[0081] 溶媒には、トリハロメタンそのもの、あるいは、反応に不活性なジクロロメタンもしくはトルエン等の他の溶媒を用いることができる。

[0082] 塩基を添加する際、水酸化ナトリウム水溶液等の水溶液を使用する場合は、相関移動触媒を使用することが好ましい。用いることができる相関移動触媒は、特に限定されるものではない。相関移動触媒の使用量は、化合物(V

ⅠⅠⅠ) に対し、例えば0.001~5倍モルであり、好ましくは0.01~2倍モルである。

[0083] また、使用される塩基も、特に限定されるものではない。塩基の使用量は、化合物(VⅠⅠⅠ) に対し、例えば0.1~100倍モルであり、好ましくは0.8~50倍モルである。また、このときのアルカリ金属水酸化物の水溶液の濃度は例えば10%から飽和水溶液、好ましくは30%から飽和水溶液である。

[0084] 反応温度は、例えば0℃~200℃であり、好適には10℃~150℃である。また、反応時間は0.1時間~数日、好ましくは0.2時間~2日である。

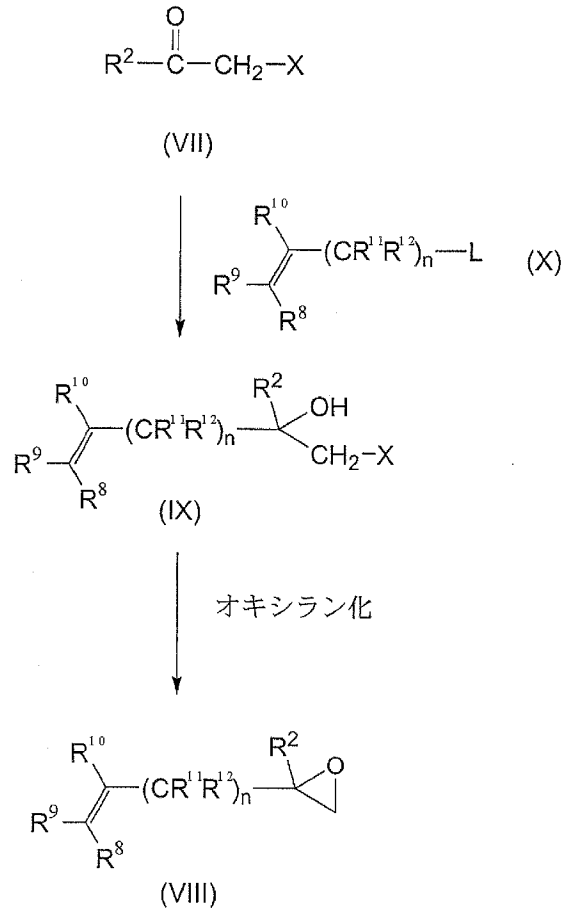
[0085] (5) 工程A4

工程A2aで使用される化合物(VⅠⅠⅠ) は、以下の好適な第一の合成法により得ることができる。まず、上記の化合物(VⅠⅠ) に、一般式(X)で示される有機金属化合物(以下、「化合物(X)」と称する)を反応させ、化合物(VⅠⅠ)のカルボニル炭素原子への有機金属化合物による求核付加反応により炭素-炭素結合を生成させる。これにより、一般式(ⅠX)で示されるハロヒドリン化合物(以下、「化合物(ⅠX)」と称する)を得る。次いで、化合物(ⅠX)を、塩基存在下にオキシラン化して、化合物(VⅠⅠⅠ)を得る(下記反応式(5)参照)。

反応式(5)

[0086]

[化12]



[0087] ここで、 R^2 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 L 、 X 、および n の定義内容は、上述の通りである。

[0088] 以下、化合物(VII)に化合物(X)を反応させ、化合物(IX)を得る反応について説明する。

[0089] 使用される溶媒としては、不活性溶媒であれば特に限定されるものではない。これらの溶媒は、混合して使用することも可能である。また、反応に水を用いる場合は、有機溶媒と混合して使用することも可能である。水を疎水性有機溶媒と共に用いる場合には、必要に応じて反応混合物中に、テトラブチルアンモニウム塩、トリメチルベンジルアンモニウム塩およびトリエチルベンジルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩、クラウンエーテルとその類似物等の相間移動触媒を添加してもよい。

[0090] 化合物(VII)に対する化合物(X)の使用量は、例えば0.5~10

倍モルであり、好ましくは0.8～5倍モルである。化合物(X)は、直前に調製したものをを用いることが好ましい。また、Lが亜鉛-Q₂(Q₂はハロゲン原子)の場合には、反応系内で化合物(X)を発生させながら反応させることもできる。

[0091] また、所望によりルイス酸を添加してもよく、その場合の化合物(VII)に対するルイス酸の使用量は、例えば0～5倍モル(ただし、0は除く)であり、好ましくは0.1～2倍モルである。用いられるルイス酸としては、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、および塩化セリウム等を挙げることができる。

[0092] 反応温度および反応時間は、用いられる溶媒、化合物(VII)および化合物(X)の種類等によって適宜設定することができる。

[0093] なお、本工程における化合物(IX)のオキシラン化は、工程A2における化合物(VI)から化合物(II)の合成と同様の条件で行うことができる。

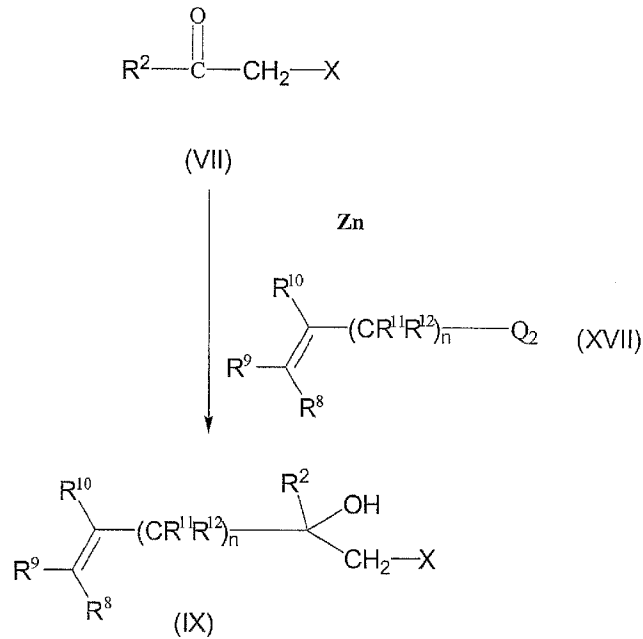
[0094] ここで使用される化合物(X)は、ハロゲン化アルケニル化合物を有機金属試薬に変換する等の既存の合成技術で製造可能なものを使用すればよい。例えば、化合物(X)中のLが亜鉛-Q₂(Q₂はハロゲン原子)である場合には、下記の反応式(6)に示す方法を採用することができる。

[0095] 化合物(X-a)を発生させるには、化合物(XVII)で表されるハロゲン化アルケニルと亜鉛から系内で反応させる方法が好適である。すなわち、化合物(X-a)は、化合物(XVII)共存下溶媒中で混合することにより、調製される。

反応式(6)

[0096]

[化13]



[0097] ここで、 R^2 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 Q_2 、 X 、および n の定義内容は、上述の通りである。

[0098] ここで、使用される溶媒は特に限定されるものではない。また、反応に水を用いる場合は、有機溶媒と混合して使用することも可能である。水を疎水性有機溶媒と共に用いる場合には、必要に応じて反応混合物中に、テトラブチルアンモニウム塩、トリメチルベンジルアンモニウム塩およびトリエチルベンジルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩、クラウンエーテルとその類似物等の相間移動触媒を添加して反応させてもよい。

[0099] 化合物 (X-a) のより好適な製造方法の一例として、化合物 (VII) を含む有機溶媒と、ハロゲン化水素を含む塩もしくはハロゲン化水素等の亜鉛の活性化を促す添加物を含む水溶液とが接触する条件下で、化合物 (XVII) で表されるハロゲン化アルケニルおよび亜鉛を混合する方法を挙げることができる。

[0100] ハロゲン化水素を含む塩としては、塩化アンモニウムおよび臭化アンモニウムなどを挙げることができる。また、ハロゲン化水素としては、塩化水素および臭化水素などを挙げることができる。

[0101] このとき使用される化合物 (X V I I) の量は、化合物 (V I I) に対して、例えば 0.5 ~ 20 倍モルであり、好ましくは 0.8 ~ 10 倍モルである。また、使用される亜鉛の量は、化合物 (V I I) に対して、例えば 0.5 ~ 20 倍モルであり、好ましくは 0.8 ~ 10 倍モルである。

[0102] 反応温度は好適には 0℃ ~ 150℃ であり、より好適には 5℃ ~ 100℃ である。また、反応時間は、好適には 0.1 ~ 24 時間であり、より好適には 0.5 ~ 12 時間である。

[0103] 本工程で使用される化合物 (V I I) は、既存の技術で製造したものを使用すればよい。

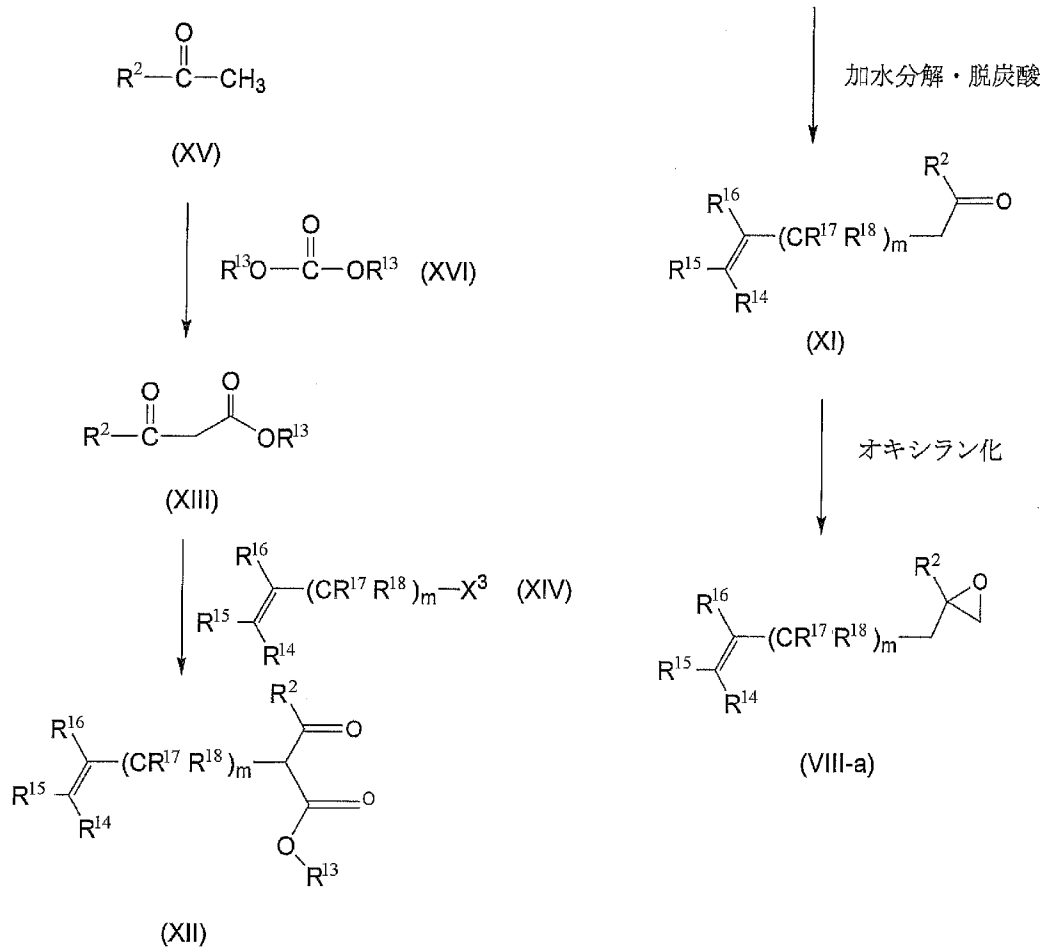
[0104] (6) 工程 A 4 a

工程 A 2 a で使用される化合物 (V I I I) の中で、一般式 (V I I I - a) で示されるオキシラン化合物 (以下、化合物 (V I I I - a) と称する) は、以下の好適な第二の合成法により得ることができる。すなわち、一般式 (X V) で示されるメチルケトン化合物 (以下、「化合物 (X V)」と称する) に対し、塩基存在下、一般式 (X V I) で示される炭酸ジアルキル化合物 (以下、「化合物 (X V I)」と称する) との反応を行い、一般式 (X I I I) で表されるケトエステル化合物 (以下、「化合物 (X I I I)」と称する) を得る。次いで、塩基存在下、化合物 (X I I I) 中のアルコキシカルボニル基の結合した炭素原子の、一般式 (X I V) で示されるハロゲン化アルケニル化合物 (以下、「化合物 (X I V)」と称する) への求核置換反応により炭素-炭素結合を生成させて、一般式 (X I I) で表されるアルケニル化ケトエステル化合物 (以下、「化合物 (X I I)」と称する) を得る。そして、化合物 (X I I) を加水分解および脱炭酸して、一般式 (X I) で示されるカルボニル化合物 (以下、「化合物 (X I)」と称する) を得る。最後に、化合物 (X I) をオキシラン化して、化合物 (V I I I - a) を得る。これらの反応を、下記反応式 (7) に示す。

反応式 (7)

[0105]

[化14]



[0106] ここで、 R^2 の定義内容は、上述の通りである。

[0107] R^{13} は、炭素数1～4のアルキル基を示す。 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、および R^{18} は、それぞれ独立に、水素原子、臭素原子、塩素原子またはメチル基を示す。

[0108] m は、1または2を表す。ここで、 m が2の場合、 R^{17} および R^{18} は複数存在することになるが、それらの定義内容は各々独立に R^{17} 、および R^{18} の定義内容を示す。

[0109] X^3 は、ハロゲン原子を表す。

[0110] まず、化合物(XV)に対し、塩基存在下、化合物(XVI)を反応させて、化合物(XIII)を得る反応について説明する。

[0111] 本反応は、溶媒中もしくは、化合物(XVI)を溶媒として行うことがで

きる。

- [0112] 化合物(XV)に対する化合物(XVI)の使用量は、例えば0.5倍モル～20倍モルであり、好ましくは0.8倍モル～10倍モルである。
- [0113] 使用される塩基は特に限定されるものではない。化合物(XV)に対する塩基の使用量は、例えば0.5倍モル～10倍モルであり、好ましくは0.8倍モル～5倍モルである。
- [0114] 反応温度は、例えば0℃～250℃であり、好ましくは室温～150℃である。また、反応時間は、例えば0.1時間～数日であり、好ましくは0.5時間～24時間である。
- [0115] ここで使用される化合物(XV)や化合物(XVI)は、文献既知の方法等により合成したものをを用いればよい。
- [0116] 次に、化合物(XIII)中のアルコキシカルボニル基の結合した炭素原子の、化合物(XIV)への求核置換反応により炭素-炭素結合を生成させて、化合物(XII)を得る反応について説明する。
- [0117] 本反応は、通常、溶媒中、塩基の存在下で行われる。
- [0118] 化合物(XIII)に対する化合物(XIV)の使用量は、例えば0.5倍モル～10倍モルであり、好ましくは0.8倍モル～5倍モルである。
- [0119] 使用される塩基は特に限定されるものではない。
- [0120] 化合物(XIII)に対する塩基の使用量は、例えば0.5倍モル～10倍モルであり、好ましくは0.8倍モル～5倍モルである。
- [0121] また、上述した化合物(XV)から、塩基存在下、化合物(XIII)を得る反応において、生成した化合物(XIII)のカルボニル基とエステル基との間のメチレン部の水素原子の酸性度は化合物(XV)のアセチル基の水素原子の酸性度よりも高いため、反応の過程で化合物(XIII)のアルカリ金属塩等を形成するので、そのまま単離することなく化合物(XIII)の反応液を使用することもできる。その場合は、特に新たに塩基の添加することなく反応することも可能である。
- [0122] 反応温度は、例えば0℃～250℃、好ましくは室温～150℃であり、

反応時間は、例えば0.1時間～数日、好ましくは0.5時間～24時間である。

[0123] 続いて、化合物(X11)を加水分解および脱炭酸して、化合物(X1)を得る反応について説明する。

[0124] この加水分解および脱炭酸反応は、溶媒中、塩基性条件下でも酸性条件下でも行うことができる。

[0125] 塩基性条件下で行なう場合、塩基には、通常、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム等のアルカリ金属塩基を使用する。溶媒には、通常、水の外、アルコール類などを加えた水を使用する。

[0126] また、酸性条件下で行なう場合、酸触媒には、好ましくは塩酸、臭化水素酸および硫酸などの無機酸、または酢酸等の有機酸を使用する。溶媒には、通常、水、もしくは、水に酢酸などの有機酸を加えて行なう。

[0127] 反応温度は、例えば0℃～還流点であり、好ましくは10℃～還流点である。反応時間は、例えば0.1時間～数日であり、好ましくは0.5時間～24時間である。

[0128] 最後に、化合物(X1)をオキシラン化して、化合物(V111-a)を得る反応について説明する。

[0129] 本反応として、化合物(X1)をジメチルスルホニウムメチリド等のスルホニウムメチリド類またはジメチルスルホキソニウムメチリド等のスルホキソニウムメチリド類等の硫黄イリドと溶媒中で反応させる方法が採用できる。

[0130] 使用されるスルホニウムメチリド類またはスルホキソニウムメチリド類は、溶媒中、スルホニウム塩（例えば、トリメチルスルホニウムヨードやトリメチルスルホニウムブロミド等）またはスルホキソニウム塩（例えばトリメチルスルホキソニウムヨードやトリメチルスルホキソニウムブロミド等）と、塩基とを反応させることにより生成させることができる。

[0131] スルホニウムメチリド類またはスルホキソニウムメチリド類の量は、化合物(X1)に対して例えば0.5～10倍モルであり、好適には0.8～5

倍モルである。

[0132] 用いられる溶媒は特に限定されるものではない。溶媒は、2種類以上を混合して用いることができる。

[0133] また、反応に水を用いる場合は、有機溶媒と混合して使用することも可能である。水を疎水性有機溶媒と共に用いる場合には、必要に応じて反応混合物中に、テトラブチルアンモニウム塩、トリメチルベンジルアンモニウム塩およびトリエチルベンジルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩、クラウンエーテルとその類似物等の相間移動触媒を添加して反応を行うことも可能である。

[0134] スルホニウムメチリド類およびスルホキソニウムメチリド類の生成に用いられる塩基は、特に限定されない。

[0135] 反応温度および反応時間は、用いられる溶媒、化合物(X1)、スルホニウム塩もしくはスルホキソニウム塩および塩基等の種類によって適宜設定することができる。

[0136] 以上に説明した本発明に係る製造方法の各工程において、使用される溶媒、塩基および酸等は、特に言及しない限り、次のようなものを用いることができる。

[0137] [溶媒]

使用される溶媒は、特に限定されないが、例えば、ジクロロメタン、クロロホルムおよびジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素類、石油エーテル、ヘキサンおよびメチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドおよびN-メチル-2-ピロリジノン等のアミド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキサン等のエーテル類、ならびにメタノールおよびエタノール等のアルコール類等が挙げられる。この他、溶媒としては、水、二硫化炭素、アセトニトリル、酢酸エチル、ピリジン、およびジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの溶媒は、2種類以上を混合して用いることができる。

[0138] また、溶媒として、互いに均一な層を形成することのない溶媒からなる溶媒組成物が挙げられる。例えば、反応混合物中に、テトラブチルアンモニウム塩、トリメチルベンジルアンモニウム塩およびトリエチルベンジルアンモニウム塩等の四級アンモニウム塩、クラウンエーテルとその類似物等の相間移動触媒を添加してこれらの反応を行うこともできる。この場合において、用いる溶媒は特に限定されないが、油相としてはベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、ヘキサン、トルエン、およびテトラヒドロフラン等を用いることができる。

[0139] [塩基・酸]

上述の溶媒には、塩基または酸を添加してもよい。

[0140] 用いられる塩基は、特に限定されないが、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムおよび炭酸水素カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩；炭酸カルシウムおよび炭酸バリウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩；水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；リチウム、ナトリウムおよびカリウム等のアルカリ金属；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドおよびカリウム *t*-ブトキシド等のアルカリ金属のアルコキシド；水素化ナトリウム、水素化カリウムおよび水素化リチウム等のアルカリ金属水素化合物；*n*-ブチルリチウムおよびメチルマグネシウムブロミド等のアルカリ金属の有機金属化合物；リチウムジイソプロピルアミド等のアルカリ金属アミド類；ならびにトリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、*N,N*-ジメチルアニリンおよび1,8-ジアザビシクロ-7-[5.4.0]ウンデセン等の有機アミン類等が挙げられる。

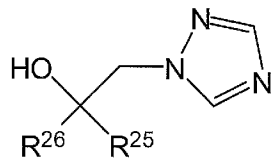
[0141] また、用いられる酸は、特に限定されないが、例えば、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸および硫酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、酪酸および *p*-トルエンスルホン酸等の有機酸、ならびに塩化リチウム、臭化リチウム、塩化ロジウム、塩化亜鉛、塩化鉄および塩化アルミニウム等のルイス酸が挙げられる。

[0142] 4. 植物病害防除組成物

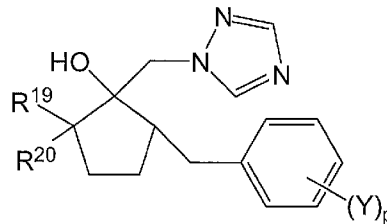
(1) トリアゾール化合物

本発明に係る植物病害防除組成物は、その有効成分として、2種類のトリアゾール誘導体を含む植物病害防除組成物であってもよい。一方のトリアゾール誘導体は、下記式(1')で示される化合物(以下、「化合物(1')」)と称する)である。他方のトリアゾール誘導体は、例えば、下記式(XVII)で示される化合物(以下、「化合物(XVII)」)と称する)である。

[0143] [化15]



(1')



(XVII)

[0144] 式(1')中、 R^{25} は、少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子、メチル基もしくはエチル基で置換されているシクロプロピル基、または1つの水素原子が該シクロプロピル基で置換されている炭素数1~4のアルキル基を表しており、 R^{26} は、少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されているシクロプロピル基、または1つの水素原子が該シクロプロピル基で置換されている炭素数1~3のアルキル基を表している。

[0145] 式(XVII)中、 R^{19} は、炭素数1~4のハロアルキル基または炭素数2~4のハロアルケニル基を表している。 R^{19} としては、例えばクロロメチル基、ブromoメチル基、クロロエチル基および2-クロロ-2-プロペニル基を挙げることができる。

[0146] 式(XVII)中、 R^{20} は、炭素数1~4のアルキル基もしくはハロアルキル基、または炭素数2~4のアルケニル基もしくはハロアルケニル基を表している。 R^{20} としては、メチル基、エチル基およびクロロメチル基を挙げることができる。

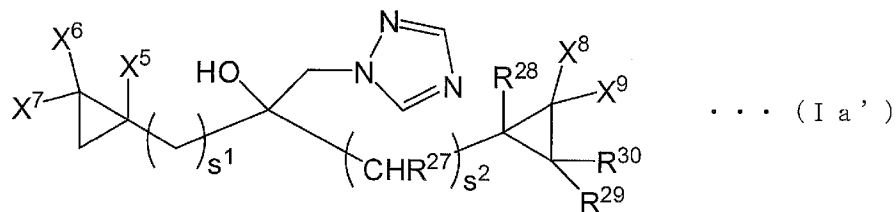
[0147] 式 (XV111) 中、Yは、ハロゲン原子を表している。なかでも、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が好ましい。また、pは、0~3の整数を表しており、0、1または2であることが好ましく、0または1であることがより好ましい。pが2または3である場合に、複数あるYは、互いに同じハロゲン原子であってもよく、互いに異なるハロゲン原子であってもよい。ベンジル基におけるYの位置に特に制限はない。

[0148] 化合物 (1') には、化合物 (1) と同様に、光学異性体およびジアステレオマーが存在する場合がある。化合物 (1') は、これら異性体を単独で含むもの、および、各異性体を任意の比率で含むもののいずれをも含むものである。

[0149] また、化合物 (XV111) には、シクロペンタン環に結合している有機基の立体配置に基づく立体異性体が存在し、立体異性体毎に光学異性体が存在する。したがって、化合物 (XV111) は、これら異性体を単独で含むもの、および、各異性体を任意の比率で含むもののいずれをも含むものである。

[0150] 化合物 (1') の一形態として、例えば、下記式 (1a') で示される化合物を挙げることができる。

[0151] [化16]



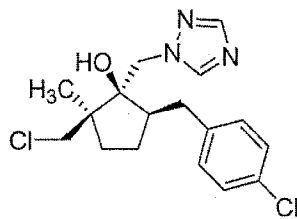
[0152] ここで、X⁵~X⁷はハロゲン原子または水素原子を表しており、X⁵~X⁷の少なくとも何れか1つはハロゲン原子である。X⁵が水素原子である場合には、X⁶およびX⁷の何れもがハロゲン原子であることが好ましい。s¹は0または1を表しており、s²は0、1または2を表している。R²⁷は、水素原子またはメチル基を表している。s²が2である場合に、2つあるR²⁷同士は、相違していてもよい。R²⁸~R³⁰は水素原子、ハロゲン原子またはメチル基

を表しており、水素原子またはハロゲン原子であることが好ましい。X⁸およびX⁹はハロゲン原子を表しており、X⁸およびX⁹が互いに同一のハロゲン原子種であることが好ましい。

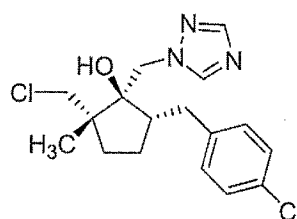
[0153] 化合物(1')のより具体的な例は、上述の化合物(1)の具体例と同様である。

[0154] 化合物(XVIII)の具体例を以下に示す。

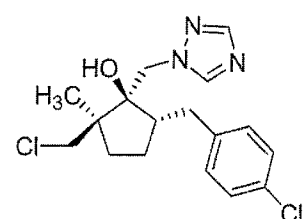
[0155] [化17]



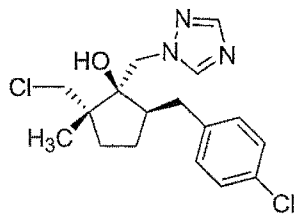
XVIII-1



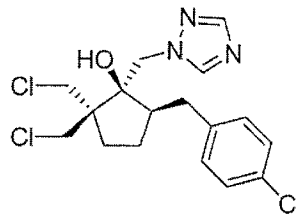
XVIII-2



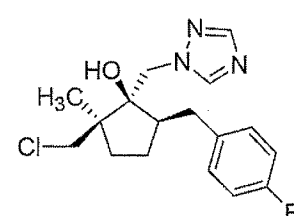
XVIII-3



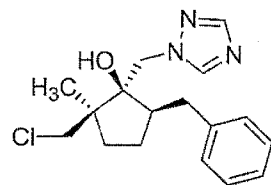
XVIII-4



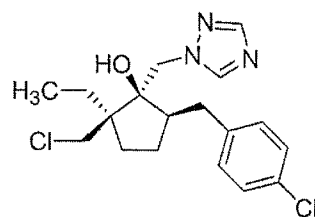
XVIII-5



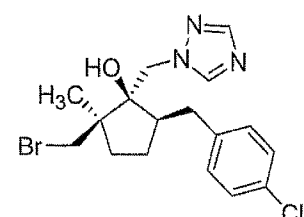
XVIII-6



XVIII-7



XVIII-8

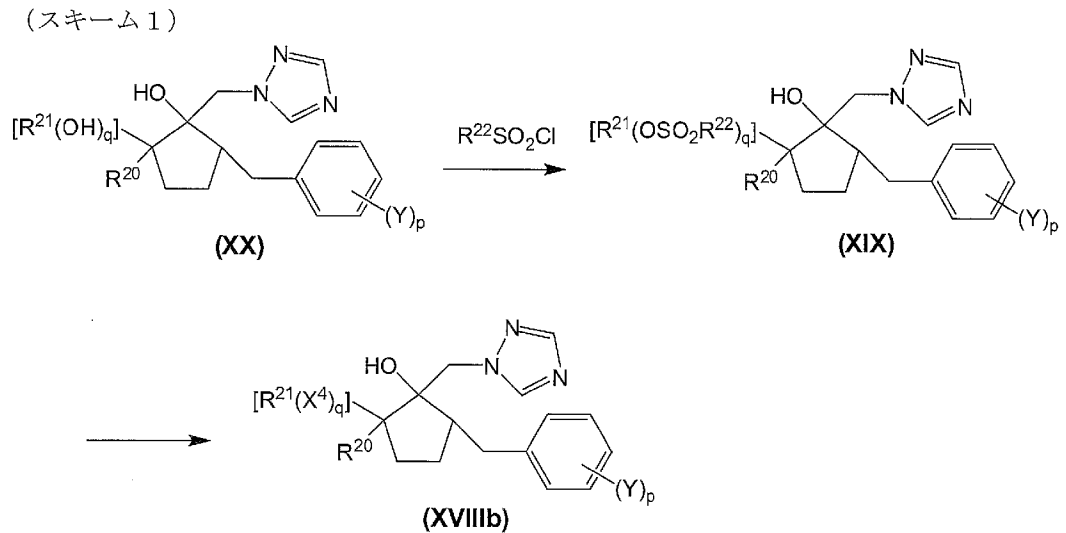


XVIII-9

[0156] (2) 化合物(XVIII)の製造方法

本実施の形態における化合物(XVIII)は、下記スキーム1に示すように、公知の方法を用いて製造できる下記式(XX)で示される化合物(以下、化合物(XX)と称する)から、製造することができる。なお、下記式(XVIIIb)で示される化合物は、式(XVIII)で示される化合物と実質的に同一の構造である。

[0157] [化18]



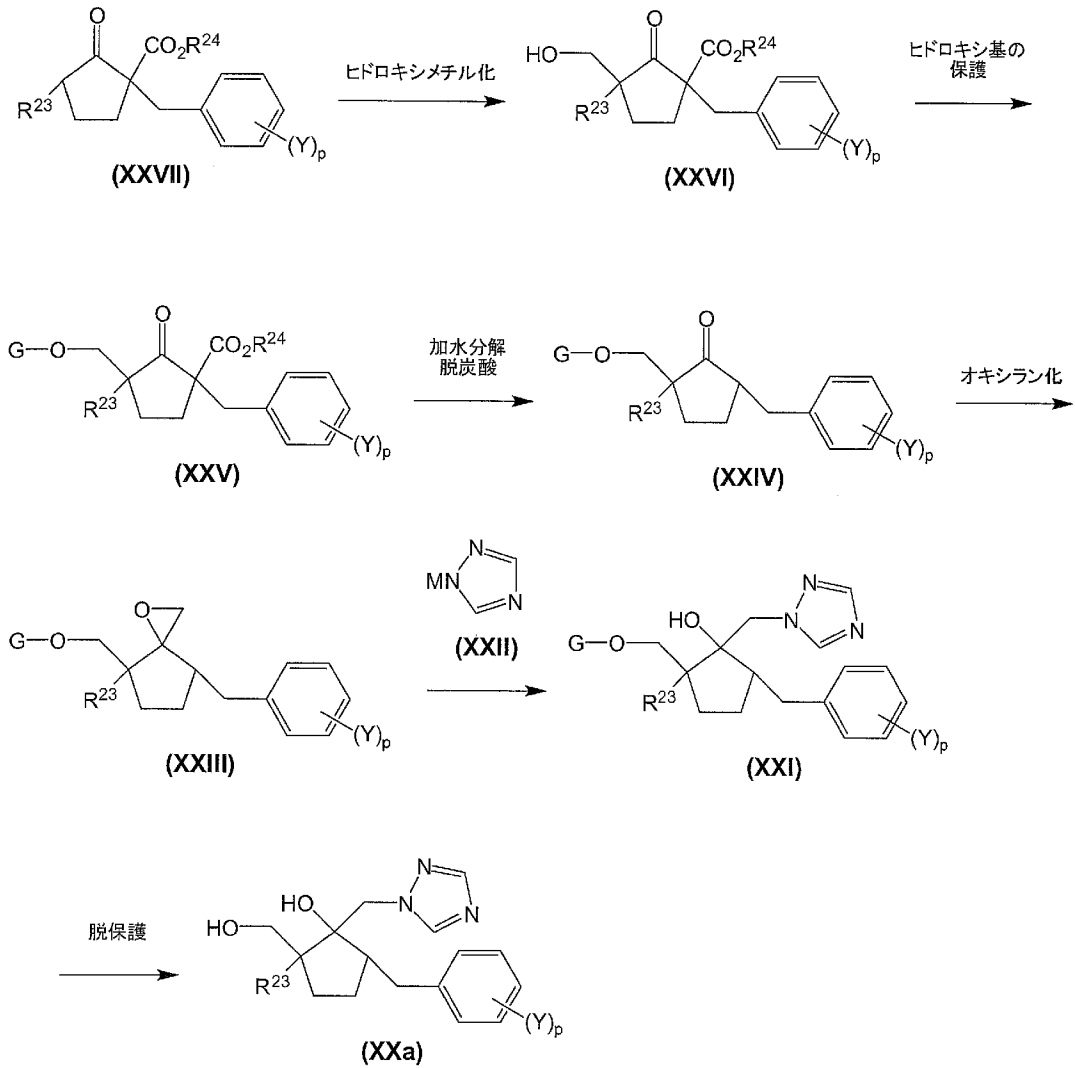
[0158] なお、スキーム 1 内に示されている化合物中、 R^{21} は、メチレン基、ハロメチレン基、炭素数 2～4 のアルキレン基もしくはハロアルキレン基、または炭素数 2～4 のアルケニレン基もしくはハロアルケニレン基を表している。また、 q は式 (XX) において R^{21} で示される官能基に結合しているヒドロキシ基の数を示している。また、 R^{22} は水素原子が置換されていてもよい炭素数 1～3 のアルキル基、フェニル基またはナフチル基を表している。また、 X^4 はハロゲン原子を表している。

[0159] なお、上記化合物 (XX) のうち、2 位にヒドロキシメチル基を有する下記式 (XXa) で示される化合物 (以下、「化合物 (XXa)」と称する) は、公知の技術により得られる下記式 (XXVI) で示される化合物から、以下の合成法により好適に得ることができる (下記スキーム 2 参照)。

[0160]

[化19]

(スキーム2)



[0161] なお、スキーム2内に示されている化合物中、 R^{23} および R^{24} は、それぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基を表す。 R^{23} は化合物(X)中の R^{20} と同一の官能基である。

[0162] 5. 農園芸用薬剤

本発明に係る農園芸用薬剤に有効成分として配合される化合物(1)は、広汎な植物病害に対して防除効果を呈する。さらに、化合物(1)は、エルゴステロール生合成阻害化合物、SDHI系化合物、ストロビルリン系化合物、ベンズイミダゾール化合物およびメタラキシルなどと併用されて、それぞれを単独で使用した場合に比して相乗的な効果を発揮する。

- [0163] 化合物(1)は、1, 2, 4-トリアゾリル基を有するので、無機酸もしくは有機酸との酸付加塩、または金属錯体を形成する。化合物(1)は、これらの酸付加塩および金属錯体の形態で用いてもよい。
- [0164] さらに、化合物(1)に存在するジアステレオマーまたはエナンチオマーうちの少なくとも1種類を農園芸用薬剤等の有効成分として使用することもできる。
- [0165] (1) 植物病害防除効果
本発明に係る農園芸用薬剤としての有用性について説明する。
- [0166] 少なくとも化合物(1)を有効成分として含む薬剤は、広汎な植物病害に対して防除効果を呈する。適用病害の例として以下が挙げられる。
- [0167] ダイズさび病 (*Phakopsora pachyrhizi*, *Phakopsora meibomia*)、イネいもち病 (*Pyricularia grisea*)、イネごま葉枯病 (*Cochliobolus miyabeanus*)、イネ白葉枯病 (*Xanthomonas oryzae*)、イネ紋枯病 (*Rhizoctonia solani*)、イネ小黑菌核病 (*Helminthosporium sigmoideum*)、イネばか苗病 (*Gibberella fujikuroi*)、イネ苗立枯病 (*Pythium aphanidermatum*)、リンゴうどんこ病 (*Podosphaera leucotricha*)、リンゴ黒星病 (*Venturia inaequalis*)、リンゴモリニア病 (*Monilinia mali*)、リンゴ斑点落葉病 (*Alternaria alternata*)、リンゴ腐乱病 (*Valsa mali*)、ナシ黒斑病 (*Alternaria kikuchiana*)、ナシうどんこ病 (*Phyllactinia pyri*)、ナシ赤星病 (*Gymnosporangium asiaticum*)、ナシ黒星病 (*Venturia nashicola*)、ブドウうどんこ病 (*Uncinula necator*)、ブドウべと病 (*Plasmopara viticola*)、ブドウ晩腐病 (*Glomerella cingulata*)、オオムギうどんこ病 (*Erysiphe graminis* f. sp. *hordei*)、オオムギ黒さび病 (*Puccinia graminis*)、オオムギ黄さび病 (*Puccinia striiformis*)、オオムギ斑葉病 (*Pyrenophora graminea*)、オオムギ雲形病 (*Rhynchosporium secalis*)、コムギうどんこ病 (*Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*)、コムギ赤さび病 (*Puccinia recondita*)、コムギ黄さび病 (*Puccinia striiformis*)、コムギ眼紋病 (*Pseudocercospora herpotrichoides*)、コムギ赤かび病 (*Fusarium graminearum*, *Microdochium nivale*)、コムギふ枯病 (*Phae*

osphaeria nodorum)、コムギ葉枯病 (*Septoria tritici*)、ウリ類うどんこ病 (*Sphaerotheca fuliginea*)、ウリ類の炭疽病 (*Colletotrichum lagenarium*)、キュウリべと病 (*Pseudoperonospora cubensis*)、キュウリ灰色疫病 (*Phytophthora capsici*)、トマトうどんこ病 (*Erysiphe cichoracearum*)、トマト輪紋病 (*Alternaria solani*)、ナスうどんこ病 (*Erysiphe cichoracearum*)、イチゴうどんこ病 (*Sphaerotheca humuli*)、タバコうどんこ病 (*Erysiphe cichoracearum*)、テンサイ褐斑病 (*Cercospora beticola*)、トウモロコシ黒穂病 (*Ustilaga maydis*)、核果類果樹の灰星病 (*Monilinia fructicola*)、種々の作物をおかす灰色かび病 (*Botrytis cinerea*)、および菌核病 (*Sclerotinia sclerotiorum*)等。

[0168] さらに、ブドウのさび病 (*Phakopsora ampelopsidis*)、スイカのつる割病 (*Fusarium oxysporum* f.sp.niveum)、キュウリのつる割病 (*Fusarium oxysporum* f.sp.cucumerinum)、ダイコンの萎黄病 (*Fusarium oxysporum* f.sp.raphani)、タバコの赤星病 (*Alternaria longipes*)、ジャカイモノ夏疫病 (*Alternaria solani*)、ダイズの褐紋病 (*Septoria glycines*)、およびダイズの紫斑病 (*Cercospora kikuchii*)等。

[0169] また、適用植物の例としては、野生植物、植物栽培品種、異種交配もしくは原形質融合などの従来 of 生物育種によって得られる植物および植物栽培品種、遺伝子操作によって得られる遺伝子組み換え植物および植物栽培品種が挙げられる。遺伝子組み換え植物および植物栽培品種としては、例えば、除草剤耐性作物、殺虫性タンパク産生遺伝子を組み込んだ害虫耐性作物、病害に対する抵抗性誘導物質産生遺伝子を組み込んだ病害耐性作物、食味向上作物、収量向上作物、保存性向上作物、および収量向上作物等が挙げられる。遺伝子組み換え植物栽培品種としては、具体的に、ROUNDUP READY、LIBERTY LINK、CLEARFIELD、YIELDGARD、HERCULEX、およびBOLLGARD等の登録商標を含むものが挙げられる。

[0170] さらに、少なくとも化合物(1)を有効成分として含む薬剤は、工業材料を侵す広汎な有害微生物から材料を保護する優れた効果を示す。

[0171] (2) 製剤

本発明に係る農園芸用薬剤において、化合物(1)と、メトコナゾールおよび／またはエポキシコナゾールとの混合比は、重量比で100:1~1:100、好ましくは5:2~50:3である。メトコナゾールおよびエポキシコナゾール以外のエルゴステロール生合成阻害化合物、SDHI系化合物、ストロビルリン系化合物、ベンズイミダゾール化合物およびメタラキシルについても同様の混合比とすることができる。なお、本発明に係る農園芸用薬剤が化合物(1)以外に複数の有効成分を含む場合、化合物(1)以外の有効成分の混合比は、薬剤の使用用途に応じて適宜設定すればよい。

[0172] また、農園芸用製剤は、種々の成分を含んでいてもよく、固体担体、液体担体、界面活性剤、またはその他の製剤補助剤と混合することができる。農園芸用製剤の剤型としては、粉剤、水和剤、粒剤、および乳剤などの種々の形態を挙げることができる。

[0173] これらの製剤中、有効成分は、製剤全量に対して、0.1~95重量%含まれることが好ましく、0.5~90重量%含まれることがより好ましく、2~80重量%含まれることがさらに好ましい。

[0174] 農園芸用薬剤に他の成分を混合させて、種々の製剤形態とする場合、各有効成分を混合したものを製剤化する方法に限らず、有効成分のそれぞれを別々に製剤化し、それらを混合することにより、複数の有効成分を含む製剤形態の農園芸用製剤として調製することもできる。したがって、植物病害防除において混合して使用するための組み合わせ調製物として、化合物(1)とその他の有効成分とを別々に含む、植物病害防除用製品も本発明の範疇に含まれる。有効成分を3つ以上含む場合、化合物(1)以外の有効成分も別々となってもよい。

[0175] 製剤補助剤として使用する担体、希釈剤、界面活性剤を例示すれば、まず、固体担体として、タルク、カオリン、ベントナイト、珪藻土、ホワイトカーボン、およびクレーなどがある。液体希釈剤として、水、キシレン、トルエン、クロロベンゼン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジメチルスル

ホキシド、ジメチルホルムアミド、およびアルコールなどがある。界面活性剤は、その効果により使い分けるのがよく、乳化剤として、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、およびポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートなど、分散剤として、リグニンスルホン酸塩、およびジブチルナフタリンスルホン酸塩など、湿潤剤として、アルキルスルホン酸塩、およびアルキルフェニルスルホン酸塩など、を挙げることができる。

[0176] 製剤は、そのまま使用してもよいし、水等の希釈剤で所定濃度に希釈して使用してもよい。希釈して使用する場合、有効成分の濃度は、希釈後の薬剤全量に対して0.001～1.0%の範囲とすることが望ましい。

[0177] また、本発明に係る農園芸用薬剤における化合物(1)の使用量は、畑、田、果樹園、および温室などの農園芸地1haあたり、20～5000g、より好ましくは50～2000gである。当該農園芸用薬剤に含有されている他の有効成分の含有量については、化合物(1)の使用量に基づいて適宜設定すればよい。これらの使用濃度および使用量は剤形、使用時期、使用方法、使用場所、および対象作物等によっても異なるため、上記の範囲にこだわることなく増減することが可能である。

[0178] さらに、本発明に係る農園芸用薬剤は、上述した有効成分以外にも以下に示す他の有効成分(殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤に含まれる有効成分)と組み合わせ、農園芸用薬剤としての性能を高めて使用することもできる。

[0179] <抗菌性物質>

メラニン生合成阻害剤(MBI剤)として以下の化合物。

[0180] カルプロパミド、ジクロシメット、フェノキサニル、フサライド、ピロキロン、およびトリシクラゾール。

[0181] その他の化合物として以下の化合物。

[0182] アシベンゾラル-Sメチル、アミスルブロム、2-フェニルフェノール(OPP)、ベンチアバリカルブ-イソプロピル、ボルドー液、ボラックス、ピカルボネイト、ピフェニル、ブラストサイジン-S、ブロンポール、ブピリ

メート、セックブチラミン、カルシウムポリスルフィド、カプタフォル、キャプタン、カルボキシ、キノメチオネート、クロロネブ、クロロピクリン、クロロタロニル、クロゾリネート、シアゾファミド、シフルフェナミド、シモキサニル、シプロジニル、ダゾメット、デバカルブ、ジクロフルアニド、ジクロメジン、ジクロラン、ジフルメトリン、ジノカップ、ジフェニルアミン、ジチアノン、ドデモルフ、ドジン、ジメトモルフ、エディフェンフォス、エタポキサム、エトキシキン、エトリジアゾール、エネストロブリン、フェンピクロニル、フェンチン、フェルバム、フェリムゾン、フルアジナム、フルジオキサニル、フルモルフ、フルオロイミド、フルスルファミド、フォルペット、フォセチルーアルミニウム、フララキシル、フルオピコリド、グアザチン、ヘキサクロロベンゼン、ヒメキサゾール、イミノクタジン、イプロベンフォス、イプロジオン、イプロバリカルブ、イソプロチオラン、イソピラザム、イソチアニル、カスガマイシン、銅調製物（例えば水酸化銅、ナフテン酸銅、オキシ塩化銅、硫酸銅、酸化銅、オキシニール銅）、クレゾキシムメチル、マンコカップー、マンコゼブ、マネブ、マンジプロパミド、メパニピリム、メプロニル、メチラム、ミルジオマイシン、ニトロタルーイソプロピル、オフレース、オキサジキシル、オキシリニック酸、オキシカルボキシ、オキシテトラサイクリン、ペンシクロン、ピリベンカルブ、ピコキシストロビン、ピペラリン、ポリオキシ、プロベナゾール、プロシミドン、プロパモカルブ、プロピネブ、プロキナジド、ピラゾフォス、ピリフェノックス、ピリメタニル、キノキシフェン、キントゼン、シルチオフアム、硫黄および硫黄調製物、テクロフタラム、テクナゼン、チラム、チアジニル、トルクロフォスーメチル、トリルフルアニド、トリアゾキシド、バリダマイシン、ビンクロゾリン、ジネブ、ジラム、ゾキサミド、アミスルブロム、フルチアニル、バリフェナール、アメトクトラジン、メトラフェノン、ヒドロキシイソキサゾール、チフルザミド、トリデモルフならびにメタスルホカルブ等。

[0183] <殺虫剤／殺ダニ剤／殺線虫剤>

アバメクチン、アセフェート、アクリナトリン、アラニカルブ、アルジカルブ、アレトリン、アミトラズ、アベルメクチン、アザジラクチン、アザメチフォス、アジンフォスーエチル、アジンフォスーメチル、アゾサイクロチン、バシルス・フィルムス、バシルス・ズブチルス、バシルス・ツリンジエンシス、ベンジオカルブ、ベンフラカルブ、ベンスルタップ、ベンゾキシメイト、ビフェナゼイト、ビフェントリン、ビオアレトリン、ビオレスメトリン、ビストリフルロン、ブプロフェジン、ブトカルボキシシン、ブトキシカルボキシシン、カズサフォス、カルバリル、カルボフラン、カルボスルファン、カータップ、CGA 50439、クロルデイン、クロレトキシフォス、クロルフェナピル、クロルフェンビンフォス、クロルフルアズロン、クロルメフォス、クロルピリフォス、クロルピリフォスメチル、クロマフェノザイド、クロフェンテジン、クロチアニジン、クロラントラリニプロール、コウンパフォス、クリオライト、シアノフォス、シクロプロトリン、シフルトリン、シハロトリン、シヘキサチン、シペルメトリン、シフェノトリン、シロマジン、シアザピル、シエノピラフェン、DCIP、DDT、デルタメトリン、デメトニーSーメチル、ジアフェンチウロン、ジアジノン、ジクロロフェン、ジクロロプロペン、ジクロロボス、ジコフォル、ジクロトフォス、ジシクラニル、ジフルベンズロン、ジメトエート、ジメチルビンフォス、ジノブトン、ジノテフラン、エマメクチン、エンドスルファン、EPN、エスフェンバレレート、エチオフエンカルブ、エチオン、エチプロール、エトフェンプロックス、エトプロフォス、エトキサゾール、ファミフル、フェナミフォス、フェナザキン、フェンブタチンオキシド、フェニトロチオン、フェノブカルブ、フェノチオカルブ、フェノキシカルブ、フェンプロパトリン、フェンピロキシメート、フェンチオン、フェンバレレート、フィプロニル、フロニカミド、フルアクロピリム、フルシクロクスロン、フルシトリネート、フルフェノクスロン、フルメトリン、フルバリネート、フルベンジアミド、フォルメタネート、フォスチアゼート、ハルフェンプロックス、フラチオカルブ、ハロヘノジド、ガンマーHCH、ヘプテノフォス、ヘキサフルムロン、ヘキ

シチアゾックス、ヒドラメチルノン、イミダクロプリド、イミプロトリン、インドキサカルブ、イソプロカルブ、イソキサチオン、ルフェヌロン、マラチオン、メカルバム、メタム、メタミドフォス、メチダチオン、メチオカルブ、メトミル、メトプレン、メトスリン、メトキシフェノジド、メトルカルブ、ミルベメクチン、モノクロトフォス、ナレド、ニコチン、ニテンピラム、ノバルロン、ノビフルムロン、オメトエート、オキサミル、オキシデメトンメチル、パラチオン、パーメトリン、フェントエート、フォレート、フォサロン、フォスメット、フォスファミドン、フォキシム、ピリミカルブ、ピリミフォスメチル、プロフェノフォス、プロポクスル、プロチオフォス、ピメトロジン、ピラクロフォス、ピレスリン、ピリダベン、ピリダリル、ピリミジフェン、ピリプロキシフェン、ピリフルキナゾン、ピリプロール、キナルフォス、シラフルオフエン、スピノサド、スピロジクロフェン、スピロメシフェン、スピロテトラマット、スルフラミド、スルフォテップ、SZI-121、テブフェノジド、テブフェンピラド、テブピリムフォス、テフルベンズロン、テフルトリン、テメフォス、テルブフォス、テトラクロルビンフォス、チアクロプリド、チアメトキサム、チオジカルブ、チオファノックス、チオメトン、トルフェンピラド、トラロメトリン、トラロピリル、トリアザメート、トリアゾフォス、トリクロルフオン、トリフルムロン、バミドチオン、バリフェナール、XMC、キシリルカルブ、イミシアホス、およびレピメクチン等。

[0184] <植物成長調節剤>

アンシミドール、6-ベンジルアミノプリン、パクロブトラゾール、ジクロブトラゾール、ウニコナゾール、メチルシクロプロペン、メピコートクロリド、エセフォン、クロルメコートクロライド、イナベンフィド、プロヘキサジオンおよびその塩、ならびにトリネキサパックエチル等。また、植物ホルモンとしてのジャスモン酸、ブラシノステロイド、およびジベレリン等。

[0185] (3) 農園芸用薬剤を用いた植物病害防除方法

本実施の形態に係る農園芸用薬剤は、茎葉散布といった茎葉処理に加えて

、種子処理、灌注処理、および水面処理などの非茎葉処理によっても施用できる。したがって、本実施の形態に係る植物病害防除方法は、上述の農園芸用薬剤を用いて茎葉処理または非茎葉処理を行う手順を含む方法である。なお、非茎葉処理を行う場合には、茎葉処理を行う場合に比べて、労力を低減させることができる。

[0186] 種子処理による施用では、水和剤または粉剤などを種子と混合し攪拌することにより、あるいは希釈した水和剤などに種子を浸漬することにより、薬剤を種子に付着させる。種子処理の場合の有効成分の合算の使用量は、種子100kgに対して0.01~10000gであり、好ましくは0.1~1000gである。なお、本発明に係る農園芸用薬剤で処理した種子は、通常の種子と同様に利用すればよい。

[0187] 灌注処理による施用は、苗の移植時などに植穴およびその周辺に粒剤などを処理したり、種子または植物体の周囲の土壌に粒剤または水和剤などを処理したりすることによって行う。灌注処理の場合の有効成分の合算の使用量は、農園芸地1m²あたり0.01~10000gであり、好ましくは0.1~1000gである。

[0188] 水面処理による施用は、水田の田面水に粒剤などを処理することによって行う。水面処理の場合の有効成分の合算の使用量は、水田10aあたり0.1~10000gであり、好ましくは1~1000gである。

[0189] 茎葉散布に用いる場合の有効成分の合算の使用量は、畑、田、果樹園および温室などの農園芸地1haあたり20~5000g、より好ましくは50~2000gである。なお、使用濃度および使用量は剤形、使用時期、使用方法、使用場所および対象作物等によっても異なるため、上記の範囲にこだわることなく増減することが可能である。

(付記事項)

本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。すなわち、請求項に示した範囲で適宜変更した技術的手段を組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範

囲に含まれる。

実施例

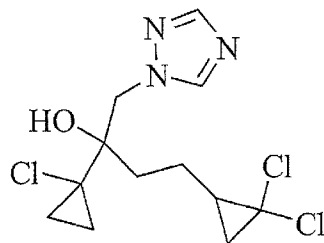
[0190] 以下、製造例、製剤例、試験例を示し、本発明を具体的に説明する。なお、本発明はその要旨を越えない限り以下の製造例、製剤例および試験例に限定されるものではない。

[0191] 化合物(1)に不斉炭素が2個以上存在する場合は、異性体として複数のジアステレオマーが生成する。これらのジアステレオマー全てをそれぞれ分離、帰属することは困難である。そこで、以下の製造例等においては、帰属可能となったジアステレオマーのみを、アルファベット順に記載した。アルファベット順の順序に特段の意味はなく、帰属された順に、例えば、化合物1-1a、化合物1-1b等と記載した。

[0192] <試験例1：コムギ赤かび病に対する防除効果試験>

エポキシコナゾールと以下の化学式で示される化合物(下記製造例4の化合物1-4)を所定の割合で混合し、コムギ赤かび病に対する協力効果を試験した。

[0193] [化20]



[0194] 開花期のコムギ(品種：農林61号)の穂を止葉の上部より切り取り、水耕液(ハイポネックス)を添加した長さ10cmの試験管に挿し入れた(切り穂3本/試験管)。所定葉量を秤量後、各化合物をアセトンに溶解して混合し、散布液(アセトン10%、展着剤(グラミンS)60ppm)を調製した。散布液を切り穂に対して液量1000L/ha相当で散布した(1区3連制)。室温にて散布液を乾燥させた後、コムギ赤かび病菌の子のう胞子液(5×10^5 /ml)を切り穂に散布接種した。その後20℃の湿箱内に5日

間保持し、発病の程度をBan & Suenagaの発病指数 (Ban & Suenaga Euphytica 113, p87-99, (2000)参照) で調査し、薬剤無処理区の発病度を基準に防除価を算出した。

[0195] 混合による協力効果の判定は、文献記載の等効果曲線法に従って行った (農薬実験法第3巻、ソフトサイエンス社、p109-116参照)。エポキシコナゾールと化合物1-4とを異なる濃度で組み合わせて用いた場合の防除価から、一定の防除価を示す等効果曲線を作成した。そして、等効果直線が直線的なら効果が相加的、上に湾曲している場合は拮抗的、下に湾曲している場合は相乗的と判定した。

[0196] 試験結果を図1に示す。図1は、エポキシコナゾールと化合物1-4とを異なる濃度で組み合わせて用いた場合に防除価90が得られる等効果曲線を示す。等効果曲線は、下に湾曲しており、化合物1-4とエポキシコナゾールとが相乗的な効果を示すことが明らかとなった。

[0197] <試験例2：コムギ赤かび病に対する防除効果試験>

ピラクロストロビンと前記の化合物1-4とを所定の割合で混合し、コムギ赤かび病に対する協力効果を試験した。

[0198] ピラクロストロビンと化合物1-4とを含む薬液を調製し、所定投下薬量となるように切穂に散布した。その他の試験方法および協力効果の判定方法は試験例1と同様である。

[0199] 試験結果を図2に示す。図2は、ピラクロストロビンと化合物1-4とを異なる濃度で組み合わせて用いた場合に防除価70が得られる等効果曲線を示す。等効果曲線は、下に湾曲しており、化合物1-4とピラクロストロビンとが相乗的な効果を示すことが明らかとなった。

[0200] <試験例3：コムギ赤かび病に対する防除効果試験>

ビキサフェンと前記の化合物1-4とを所定の割合で混合し、コムギ赤かび病に対する協力効果を試験した。

[0201] 開花中のコムギ植物体 (品種：農林61号) より切穂を調製した。ビキサフェンと化合物1-4とを含む薬液を調製し、所定投下薬量となるように切

穂に散布した。その他の試験方法は試験例1と同様である。

[0202] コルビーの式（下記式参照）を用い、ビキサフェンと化合物I-4とをそれぞれ単独散布した場合の防除価から、混合散布した場合の防除価の理論値を計算した。そして、実際の混合散布時の防除価が理論値より大きければ効果が相乗的、同等であれば相加的、小さければ拮抗的であると判断した。

[0203] 混合散布時の防除価(理論値) = $\alpha + ((100 - \alpha) \times \beta) / 100$

式中、それぞれの薬剤の単独散布時の防除価を α 、 β とする。

[0204] 結果を表1に示す。ビキサフェンと化合物I-4とを混合散布した際の防除価は、それぞれを単独散布した場合の防除価から算出される理論値よりも大きく、化合物I-4とビキサフェンとが相乗的な効果を示すことが明らかとなった。

[0205] [表1]

化合物(I) g/ha	ビキサフェン g/ha	防除価	防除価 理論値
0	0	0.0	
5	0	57.3	
10	0	81.5	
15	0	83.1	
20	0	93.8	

0	10	1.1	
5	10	64.0	57.8
10	10	98.3	81.7
15	10	97.8	83.3
20	10	100.0	93.9

0	20	7.9	
5	20	86.5	60.7
10	20	93.8	82.9
15	20	100.0	84.5
20	20	98.3	94.3

0	30	13.5	
5	30	73.0	63.1
10	30	89.9	84.0
15	30	97.2	85.4
20	30	99.4	94.7

0	40	19.1	
5	40	76.4	65.5
10	40	96.1	85.0
15	40	99.4	86.4
20	40	98.3	95.0

[0206] <試験例4：コムギ赤かび病に対する防除効果試験>

メトコナゾールと化合物 1-2 とを所定の割合で混合し、コムギ赤かび病に対する協力効果を試験した。

[0207] 開花中のコムギ植物体（品種：農林 61 号）より切穂を調製した。メトコナゾールと化合物 1-2 とを含む薬液を調製し、所定投下薬量となるように切穂に散布した。室温に約 1 時間置いて切穂を乾燥させた後、赤かび病菌（*Fusarium graminearum*）の子嚢胞子懸濁液（ 1×10^5 個/ml）を散布接種した。20℃の室箱中に保持し、5 日後に文献記載の評価法（Ban & Suenaga *Euphytica* 113, p87-99, (2000) 参照）に従って発病を調査した。試験規模は切穂 1 連 3 本、1 処理区 3 連で行った。

[0208] コルビーの式（下記式参照）を用い、メトコナゾールと化合物 1-2 とをそれぞれ単独散布した場合の防除価から、混合散布した場合の防除価の理論値を計算した。そして、実際の混合散布時の防除価が理論値より大きければ効果が相乗的、同等であれば相加的、小さければ拮抗的であると判断した。

[0209] 混合散布時の防除価(理論値) = $\alpha + ((100 - \alpha) \times \beta) / 100$
式中、それぞれの薬剤の単独散布時の防除価を α 、 β とする。

[0210] 試験結果を図 3 に示す。メトコナゾールと化合物 1-2 とを混合散布した際の防除価は、それぞれを単独散布した場合の防除価から算出される理論値よりも大きく、化合物 1-2 とメトコナゾールが相乗的な効果を示すことが明らかとなった。

[0211] <試験例 5：コムギ赤かび病に対する防除効果試験>

化合物 1-2 の代わりに化合物 1-4 または化合物 1-8 を用いた以外は試験例 4 と同様の方法でコムギ赤かび病に対する防除効果試験を行った。化合物 1-4 を用いた場合の結果を図 4 に示し、化合物 1-8 を用いた場合の結果を図 5 に示す。

[0212] 化合物 1-4 または化合物 1-8 を用いた場合にも、混合散布した際の防除価は、それぞれを単独散布した場合の防除価から算出される理論値よりも大きく、化合物 1-4 または化合物 1-8 とメトコナゾールとが相乗的な効果を示すことが明らかとなった。

[0213] <試験例6：in vitro抗菌活性試験>

ボスカリドと化合物I-4とを所定濃度となるようにPDA培地中に混和した。予めPDA培地で前培養を行った麦類赤かび病菌 (*Microdocum nivale*) のコロニー周辺から直径4mmの菌叢ディスクを切り取り、薬剤を混和したPDA培地上に植菌した。25℃、3日間培養した後、生育したコロニーの直径を計り、薬剤を含まない培地上のコロニー直径と比較して菌糸生長阻害率を求めた。協力効果の判定は、試験例1と同様にコルビーの式を用いた方法により行った。

[0214] 結果を表2に示す。ボスカリドと化合物I-4とを混合した際の生育阻害率は、それぞれを単独で使用した場合の阻害率から算出される理論値よりも大きく、化合物I-4とボスカリドとが相乗的な効果を示すことが明らかとなった。

[0215] [表2]

化合物I-4 ppm	ボスカリド ppm	菌糸生長阻害率%	
		実測値	理論値
1.25	10	77	74
1.25	2.5	55	39
0.313	10	79	61
0.313	2.5	36	9
0	10	59	
0	2.5	4	
1.25	0	36	
0.313	0	5	

[0216] <試験例7：in vitro抗菌活性試験>

イソピラザムと化合物I-4とを所定濃度となるようにPDA培地中に混和し、麦類赤かび病菌 (*Microdocum nivale*) の菌糸生長阻害率を求めた。試験方法は試験例6と同様である。協力効果の判定は、試験例1と同様にコルビーの式を用いた方法により行った。

[0217] 結果を表3に示す。イソピラザムと化合物I-4とを混合した際の生育阻害率は、それぞれを単独で使用した場合の阻害率から算出される理論値よりも大きく、化合物I-4とイソピラザムとが相乗的な効果を示すことが明らか

かとなった。

[0218] [表3]

化合物I-4 ppm	イピラザム ppm	菌糸生長阻害率%	
		実測値	理論値
1.25	10	100	75
1.25	2.5	83	54
1.25	0.63	57	40
1.25	0.1575	37	35
0.313	10	100	63
0.313	2.5	100	32
0.313	0.63	72	10
0.313	0.1575	53	4
0.078	10	95	63
0.078	2.5	75	32
0.078	0.63	49	10
0.078	0.1575	35	4
0.02	10	86	63
0.02	2.5	59	32
0.02	0.63	42	10
0.02	0.1575	28	4
0	10	62	
0	2.5	31	
0	0.63	9	
0	0.1575	2	
1.25	0	34	
0.313	0	1	
0.078	0	1	
0.02	0	1	

[0219] <試験例 8 : in vitro 抗菌活性試験>

フルオピラムと化合物 I-4 とを所定濃度となるように PDA 培地中に混和した。予め PDA 培地で前培養を行ったイネ紋枯病菌 (*Rhizoctonia oryzae*) のコロニー周辺から直径 4 mm の菌叢ディスクを切り取り、薬剤を混和した PDA 培地上に植菌した。25℃、1 日間培養した後、生育したコロニーの直径を計り、薬剤を含まない培地上のコロニー直径と比較して菌糸生長阻害率を求めた。協力効果の判定は、試験例 1 と同様にコルビーの式を用いた方法により行った。

[0220] 結果を表 4 に示す。フルオピラムと化合物 I-4 とを混合した際の生育阻害率は、それぞれを単独で使用した場合の阻害率から算出される理論値より

も大きく、化合物 I-4 とフルオピラムとが相乗的な効果を示すことが明らかとなった。

[0221] [表4]

化合物I-4 ppm	フルオピラム ppm	菌糸生長阻害率%	
		実測値	理論値
0.078	10	88	82
0.078	2.5	90	82
0.078	0.63	88	81
0.078	0.1575	88	78
0.078	0.0393	86	79
0.02	10	77	66
0.02	2.5	76	66
0.02	0.63	76	64
0.02	0.1575	76	59
0.02	0.0393	79	59
0.005	10	69	50
0.005	2.5	69	50
0.005	0.63	70	47
0.005	0.1575	67	38
0.005	0.0393	67	39
0	10	20	
0	2.5	20	
0	0.63	15	
0	0.1575	2	
0	0.0393	3	
0.078	0	78	
0.02	0	58	
0.005	0	37	

[0222] <試験例9 : in vitro抗菌活性試験>

フラメトピルと前記の化合物 I-4 とを所定濃度となるように P D A 培地中に混和した。予め P D A 培地で前培養を行ったコムギ眼紋病菌 (*Pseudocercoporella herpotrichoides*) のコロニー周辺から直径 4 m m の菌叢ディスクを切り取り、薬剤を混和した P D A 培地上に植菌した。2 0 °C、7 日間培養した後、生育したコロニーの直径を計り、薬剤を含まない培地上のコロニー直径と比較して菌糸生長阻害率を求めた。協力効果の判定は、試験例 1 と同様にコルビーの式を用いた方法により行った。

[0223] 結果を表 5 に示す。フラメトピルと化合物 I-4 とを混合した際の生育阻

害率は、それぞれを単独で使用した場合の阻害率から算出される理論値よりも大きく、化合物I-4とフラメトピルとが相乗的な効果を示すことが明らかとなった。

[0224] [表5]

化合物I-4 ppm	フラメトピル ppm	菌糸生長阻害率%	
		実測値	理論値
0.313	10	100	95
0.313	2.5	100	95
0.313	0.63	100	95
0.078	10	84	72
0.078	2.5	84	68
0.078	0.63	84	69
0.02	10	71	60
0.02	2.5	73	54
0.02	0.63	77	55
0.005	10	74	53
0.005	2.5	72	45
0.005	0.63	76	47
0	10	30	
0	2.5	19	
0	0.63	21	
0.313	0	93	
0.078	0	60	
0.02	0	43	
0.005	0	33	

[0225] <試験例10 : in vitro抗菌活性試験>

ベノダニルと化合物I-4とを所定濃度となるようにPDA培地中に混和した。予めPDA培地で前培養を行ったコムギふ枯病(*Phaeosphaeria nodorum*)のコロニー周辺から直径4mmの菌叢ディスクを切り取り、薬剤を混和したPDA培地上に植菌した。20℃、7日間培養した後、生育したコロニーの直径を計り、薬剤を含まない培地上のコロニー直径と比較して菌糸生長阻害率を求めた。協力効果の判定は、試験例1と同様にコルビーの式を用いた方法により行った。

[0226] 結果を表6に示す。ベノダニルと化合物I-4とを混合した際の生育阻害率は、それぞれを単独で使用した場合の阻害率から算出される理論値よりも大きく、化合物I-4とベノダニルとが相乗的な効果を示すことが明らかと

なった。

[0227] [表6]

化合物I-4 ppm	ペントニル ppm	菌糸生長阻害率%	
		実測値	理論値
1.25	10	100	97
1.25	2.5	100	97
1.25	0.63	100	97
1.25	0.1575	100	97
0.078	10	44	41
0.078	2.5	53	41
0.078	0.63	50	42
0.078	0.1575	51	42
0	10	0	
0	2.5	0	
0	0.63	0	
0	0.1575	0	
1.25	0	97	
0.078	0	41	

[0228] <試験例 1 1 : in vitro 抗菌活性試験>

ペンチオピラドと化合物 I-4 とを所定濃度となるように P D A 培地中に混和した。予め P D A 培地で前培養を行ったコムギ立枯れ病菌 (*Gaeumannomyces graminis*) のコロニー周辺から直径 4 mm の菌叢ディスクを切り取り、薬剤を混和した P D A 培地上に植菌した。20℃、3日間培養した後、生育したコロニーの直径を計り、薬剤を含まない培地上のコロニー直径と比較して菌糸生長阻害率を求めた。協力効果の判定は、試験例 1 と同様にコルビーの式を用いた方法により行った。

[0229] 結果を表 7 に示す。ペンチオピラドと化合物 I-4 とを混合した際の生育阻害率は、それぞれを単独で使用した場合の阻害率から算出される理論値よりも大きく、化合物 I-4 とペンチオピラドとが相乗的な効果を示すことが明らかとなった。

[0230]

[表7]

化合物I-4 ppm	ペンチホロド ppm	菌糸生長阻害率%	
		実測値	理論値
0.02	2.5	84	78
0.02	0.63	48	36
0.02	0.1575	30	26
0.02	0.0393	15	3
0	2.5	78	
0	0.63	36	
0	0.1575	26	
0.02	0	0	

[0231] <試験例12 : in vitro抗菌活性試験>

アゾキシストロビンと化合物I-4とを所定濃度となるようにPDA培地中に混和し、麦類赤かび病菌 (*Microdocum nivale*) の菌糸生長阻害率を求めた。試験方法は試験例7と同様である。協力効果の判定は、試験例1と同様にコルビーの式を用いた方法により行った。

[0232] 結果を表8に示す。アゾキシストロビンと化合物I-4とを混合した際の生育阻害率は、それぞれを単独で使用した場合の阻害率から算出される理論値よりも大きく、化合物I-4とアゾキシストロビンとが相乗的な効果を示すことが明らかとなった。

[0233]

[表8]

化合物I-4 ppm	アゾキシストロビン ppm	菌糸生長阻害率%	
		実測値	理論値
1.25	10	100	74
1.25	2.5	100	73
1.25	0.63	100	73
1.25	0.1575	100	68
1.25	0.0393	95	60
0.313	10	100	61
0.313	2.5	100	60
0.313	0.63	100	60
0.313	0.1575	100	52
0.313	0.0393	87	41
0.078	10	100	59
0.078	2.5	100	58
0.078	0.63	100	58
0.078	0.1575	100	49
0.078	0.0393	74	37
0	10	57	
0	2.5	56	
0	0.63	56	
0	0.1575	46	
0	0.0393	34	
1.25	0	40	
0.313	0	10	
0.078	0	5	

[0234] <試験例13 : in vitro抗菌活性試験>

クレソキシムメチルと化合物I-4とを所定濃度となるようにPDA培地中に混和し、麦類赤かび病菌 (*Microdocum nivale*) の菌糸生長阻害率を求めた。試験方法は試験例7と同様である。協力効果の判定は、試験例1と同様にコルビーの式を用いた方法により行った。

[0235] 結果を表9に示す。クレソキシムメチルと化合物I-4とを混合した際の生育阻害率は、それぞれを単独で使用した場合の阻害率から算出される理論値よりも大きく、化合物I-4とクレソキシムメチルとが相乗的な効果を示すことが明らかとなった。

[0236]

[表9]

化合物I-4 ppm	クソキシムテル ppm	菌糸生長阻害率%	
		実測値	理論値
1.25	2.5	100	83
1.25	0.63	100	76
0.313	2.5	100	77
0.313	0.63	88	67
0.078	2.5	100	77
0.078	0.63	86	67
0.02	2.5	79	77
0.02	0.63	70	67
0	2.5	77	
0	0.63	67	
1.25	0	28	
0.313	0	0	
0.078	0	0	
0.02	0	0	

[0237] <試験例14 : in vitro抗菌活性試験>

イプコナゾールと化合物I-4とを所定濃度となるようにPDA培地中に混和し、麦類赤かび病菌 (*Microdocum nivale*) の菌糸生長阻害率を求めた。試験方法は試験例7と同様である。協力効果の判定は、試験例1と同様にコルビーの式を用いた方法により行った。

[0238] 結果を表10に示す。イプコナゾールと化合物I-4とを混合した際の生育阻害率は、それぞれを単独で使用した場合の阻害率から算出される理論値よりも大きく、化合物I-4とイプコナゾールとが相乗的な効果を示すことが明らかとなった。

[0239]

[表10]

化合物I-4 ppm	イフコナゾール ppm	菌糸生長阻害率%	
		実測値	理論値
1.25	0.63	100	76
1.25	0.1575	79	45
1.25	0.0393	44	33
0.313	0.63	97	68
0.313	0.1575	56	25
0.313	0.0393	13	7
0	0.63	67	
0	0.1575	24	
0	0.0393	7	
1.25	0	28	
0.313	0	0	

[0240] <試験例15 : in vitro抗菌活性試験>

プロクロラズと化合物I-4とを所定濃度となるようにPDA培地中に混和し、麦類赤かび病菌 (*Microdocum nivale*) の菌糸生長阻害率を求めた。試験方法は試験例7と同様である。協力効果の判定は、試験例1と同様にコルビーの式を用いた方法により行った。

[0241] 結果を表11に示す。プロクロラズと化合物I-4とを混合した際の生育阻害率は、それぞれを単独で使用した場合の阻害率から算出される理論値よりも大きく、化合物I-4とプロクロラズとが相乗的な効果を示すことが明らかとなった。

[0242] [表11]

化合物I-4 ppm	プロクロラズ* ppm	菌糸生長阻害率%	
		実測値	理論値
1.25	0.1575	100	91
1.25	0.0393	89	67
0.313	0.1575	100	88
0.313	0.0393	74	54
0	0.1575	88	
0	0.0393	54	
1.25	0	28	
0.313	0	0	

[0243] <試験例16 : in vitro抗菌活性試験>

プロチオコナゾールと化合物I-4とを所定濃度となるようにPDA培地

中に混和した。予めPDA培地で前培養を行った灰色かび病菌 (*Botrytis cinerea*) のコロニー周辺から直径4mmの菌叢ディスクを切り取り、薬剤を混和したPDA培地上に植菌した。20℃、2日間培養した後、生育したコロニーの直径を計り、薬剤を含まない培地上のコロニー直径と比較して菌糸生長阻害率を求めた。協力効果の判定は、試験例1と同様にコルビーの式を用いた方法により行った。

[0244] 結果を表12に示す。プロチオコナゾールと化合物I-4とを混合した際の生育阻害率は、それぞれを単独で使用した場合の阻害率から算出される理論値よりも大きく、化合物I-4とプロチオコナゾールとが相乗的な効果を示すことが明らかとなった。

[0245] [表12]

化合物I-4 ppm	プロチオコナゾール ppm	菌糸生長阻害率%	
		実測値	理論値
0.313	0.63	100	88
0.313	0.1575	96	70
0.313	0.0393	77	70
0.078	0.63	100	75
0.078	0.1575	54	37
0.078	0.0393	44	37
0.02	0.63	99	67
0.02	0.1575	48	15
0.02	0.0393	25	15
0	0.63	63	
0	0.1575	4	
0	0.0393	4	
0.313	0	68	
0.078	0	34	
0.02	0	12	

[0246] <試験例17: in vitro抗菌活性試験>

フェンプロピモルフと化合物I-4とを所定濃度となるようにPDA培地中に混和し、コムギ立枯れ病菌 (*Gaeumannomyces graminis*) の菌糸生長阻害率を求めた。方法は試験例11と同様である。協力効果の判定は、試験例1と同様にコルビーの式を用いた方法により行った。

[0247] 結果を表13に示す。フェンプロピモルフと化合物I-4とを混合した際

の生育阻害率は、それぞれを単独で使用した場合の阻害率から算出される理論値よりも大きく、化合物I-4とフェンプロピモルフとが相乗効果を示すことが明らかになった。

[0248] [表13]

化合物I-4 ppm	フェンプロピモルフ ppm	菌糸生長阻害率%	
		実測値	理論値
0.078	10	99	56
0.078	2.5	82	43
0.078	0.63	55	43
0.02	10	47	22
0.02	2.5	16	0
0.02	0.63	0	0
0	10	22	
0	2.5	0	
0	0.63	0	
0.078	0	43	
0.02	0	0	

[0249] <試験例18 : in vitro抗菌活性試験>

チオファネートメチルと化合物I-4とを所定濃度となるようにPDA培地中に混和し、麦類赤かび病菌 (*Microdocum nivale*) の菌糸生長阻害率を求めた。試験方法は試験例7と同様である。協力効果の判定は、試験例1と同様にコルビーの式を用いた方法により行った。

[0250] 結果を表14に示す。チオファネートメチルと化合物I-4とを混合した際の生育阻害率は、それぞれを単独で使用した場合の阻害率から算出される理論値よりも大きく、化合物I-4とチオファネートメチルとが相乗的な効果を示すことが明らかとなった。

[0251]

[表14]

化合物I-4 ppm	チオファネートメチル ppm	菌糸生長阻害率%	
		実測値	理論値
1.25	2.5	93	77
1.25	0.63	26	25
0.313	2.5	81	69
0.078	2.5	92	69
0.078	0.63	4	0
0.02	2.5	74	69
0.005	2.5	98	69
0	2.5	69	
0	0.63	0	
1.25	0	25	
0.313	0	0	
0.078	0	0	
0.02	0	0	
0.005	0	0	

[0252] <試験例19 : in vitro抗菌活性試験>

テブコナゾールと化合物I-4を所定濃度となるようにPDA培地中に混和し、麦類赤かび病菌 (*Microdocum nivale*) の菌糸生長阻害率を求めた。試験方法は試験例7と同様である。協力効果の判定は、試験例1と同様にコルビーの式を用いた方法により行った。

[0253] 結果を表15に示す。テブコナゾールと化合物I-4とを混合した際の生育阻害率は、それぞれを単独で使用した場合の阻害率から算出される理論値よりも大きく、化合物I-4とテブコナゾールとが相乗的な効果を示すことが明らかとなった。

[0254]

[表15]

化合物I-4 ppm	テフコナゾール ppm	菌糸生長阻害率%	
		実測値	理論値
1.25	10	99	87
1.25	2.5	82	75
1.25	0.63	57	47
1.25	0.1575	44	37
0.313	10	86	82
0.313	2.5	68	65
0.313	0.63	34	27
0.313	0.1575	16	13
0	10	79	
0	2.5	61	
0	0.63	19	
0	0.1575	3	
1.25	0	35	
0.313	0	10	

[0255] <試験例20 : in vitro抗菌活性試験>

メタラキシルと化合物I-4とを所定濃度となるようにPDA培地中に混和した。予めPDA培地で前培養を行ったイネ苗立枯れ病(*Pythium aphanide rmatum*)のコロニー周辺から直径4mmの菌叢ディスクを切り取り、薬剤を混和したPDA培地上に植菌した。25℃、3日間培養した後、生育したコロニーの直径を計り、薬剤を含まない培地上のコロニー直径と比較して菌糸生長阻害率を求めた。協力効果の判定は、試験例1と同様にコルビーの式を用いた方法により行った。

[0256] 結果を表16に示す。メタラキシルと化合物I-4とを混合した際の生育阻害率は、それぞれを単独で使用した場合の阻害率から算出される理論値よりも大きく、化合物I-4とメタラキシルとが相乗的な効果を示すことが明らかとなった。

[0257]

[表16]

化合物I-4 ppm	メタキシル ppm	菌糸生長阻害率%	
		実測値	理論値
1.25	0.63	23	19
1.25	0.1575	17	15
0.313	0.63	22	21
0.313	0.1575	22	16
0	0.63	12	
0	0.1575	7	
1.25	0	8	
0.313	0	10	

[0258] <試験例 2 1 : 植物病害防除組成物の茎葉散布処理によるコムギ赤かび病防除効果試験>

開花中のコムギ植物体（品種：農林 6 1 号）より切穂を調製した。所定濃度の化合物 I - 2 および化合物 XV I I I - 1 を含む後述する混合製剤例 1 のような水和剤形態の製剤を調製して、水で所定濃度に希釈懸濁し、1, 0 0 0 L / h a の割合で散布した。穂部を風乾した後、コムギ赤かび病菌の孢子（ 1×10^5 個 / m l に調整、終濃度 6 0 p p m のグラミン S を含む）を散布接種し、2 0 °C、高湿度条件下に保持した。接種後、5 日目にコムギ赤かび病の罹病度を調査して、防除価を下記式により算出した。

$$\text{防除価 (\%)} = (1 - (\text{散布区の平均罹病度} / \text{無散布区の平均罹病度})) \times 100$$

なお、試験規模は、切穂 1 連 3 本、1 処理区 3 連でおこなった。

[0259] 化合物 I - 2 および化合物 XV I I I - 1 の混合による協力効果の判定は、農薬実験法 第 3 巻（ソフトサイエンス社、1 9 8 1 年 3 月）、1 0 9 ~ 1 1 6 頁に記載の等効果曲線法による混合効果の判定法を参考として実施した。この判定法に従えば、2 種の化合物の組み合わせが相加的であると等効果曲線は直線的となり、拮抗的であると上側に湾曲した曲線（凸型の曲線）となり、協力的（相乗的）であると下側に湾曲した曲線（凹型の曲線）となる。

[0260] 各化合物の濃度の組み合わせによる防除効果から、防除価 6 0 % を示す等

効果曲線を作成した。作成した等効果曲線を図6に示す。

[0261] 図6に示すように、化合物1-2（図中、化合物A）および化合物XV111-1（図中、化合物B）を混合散布した場合の等効果曲線は、下側に湾曲した凹型の曲線を示した。すなわち、化合物1-2および化合物XV111-1を混合した場合に、協力的な防除効果が得られることが示された。

[0262] なお、本試験例および次の参考試験例において用いた化合物1-2は、後述する製造例2により得られた化合物番号1-2aの化合物である。

<参考試験例：茎葉散布処理によるコムギ赤かび病防除効果試験>

開花中のコムギ植物体（品種：農林61号）より切穂を調製した。化合物1-2および化合物XV111-1のうち化合物1-2のみを含む水和剤形態の製剤を調製して、水で所定濃度（500mg/L）に希釈懸濁し、1,000L/haの割合で散布した。穂部を風乾した後、コムギ赤かび病菌の孢子（ 2×10^5 個/mlに調整、終濃度60ppmのグラミンSおよび終濃度0.5%のスクロースを含む）を噴霧接種し、20℃、高湿度条件下に保持した。接種後、4～7日目にコムギ赤かび病の罹病度を調査して、防除価を下記式により算出した。

$$\text{防除価 (\%)} = (1 - (\text{散布区の平均罹病度} / \text{無散布区の平均罹病度})) \times 100$$

その結果、化合物1-2を含む製剤は、防除価90%以上を示した。

[0263] また、化合物1-2および化合物XV111-1のうち化合物XV111-1のみを含む水和剤形態の製剤を調製して、同様の試験を行った。

[0264] その結果、化合物XV111-1を含む製剤についても、防除価90%以上を示した。

<製造例1>

1-(1-クロロシクロプロピル)-1-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-2-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)エタノール（化合物番号1-1）の合成

(1) 中間体、1-クロロ-2-(1-クロロシクロプロピル)-3-ブテ

ン-2-オール (化合物 (IX-1) (化合物 (IX)、 $R^2=1\text{-chlorocyclopropyl}$, $R^8=H$, $R^9=H$, $R^{10}=H$, $X=Cl$, $n=0$)) の合成

窒素気流下、2-クロロ-1-(1-クロロシクロプロピル)エタノン (化合物 (VII)、 $R^2=1\text{-chlorocyclopropyl}$, $X=Cl$) (4.38 mmol)の無水THF (5 ml)を -20°C に冷却した。この溶液へ、0.75Mビニルマグネシウムブロミド (化合物 (X)、 $R^8=H$, $R^9=H$, $R^{10}=H$, $L=MgBr$, $n=0$) (9.38 mmol)を無水THF (6 ml)で希釈した溶液を、反応温度が上昇しないように滴下した。滴下終了後、ゆっくりと 0°C まで加温した後、 0°C で1時間攪拌した。氷水冷却下、反応液に飽和塩化アンモニウム溶液を加え、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を飽和重曹水、水、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去した。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物を得た。

(2) 中間体、2-(1-クロロシクロプロピル)-2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)オキシラン (化合物 (II-a-1) (化合物 (II-a)、 $R^2=1\text{-chlorocyclopropyl}$, $R^8=H$, $R^9=H$, $R^{10}=H$, $X^1=Cl$, $X^2=Cl$, $n=0$)) の合成

化合物 (IX-1) (2.93 mmol)をクロロホルム(2.4 ml)に溶解し、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド(0.15 mmol)を加えた。この溶液の中へ水酸化ナトリウム(45.0mmol)を水(1.8 ml)に溶解した溶液を加え、 60°C で8時間激しく攪拌した。その後、反応温度を 70°C にして、さらに4時間、反応温度を 80°C で20時間攪拌した。反応後、クロロホルムで抽出し、有機層を、水、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物を2種の異性体としてそれぞれ得た。

(3) 1-(1-クロロシクロプロピル)-1-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-2-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)エタノール (化合物番号 I-1a) の合成

窒素気流下、1H-1,2,4-トリアゾール (化合物 (III)、 $M=H$) (0.22 mmol)、炭酸カリウム(0.22 mmol)、カリウムt-ブトキシド(0.02 mmol)

をNMP(2 ml)に懸濁させた。化合物(II-a-1)(0.16 mmol)のNMP(1 ml)溶液を加え、80°Cで5時間攪拌した。反応液を氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物を得た。

収率：25%

NMR δ_H (400 MHz, $CDCl_3$):

0.74-0.87 (m, 2H), 1.09-1.15 (m, 1H), 1.35-1.41 (m, 2H), 1.52 (dd, $J = 11.0, 7.1$ Hz, 1H), 2.20 (dd, $J = 11.0, 9.1$ Hz, 1H), 3.75 (s, 1H), 4.51 (d, $J = 14.2$ Hz, 1H), 4.60 (d, $J = 14.2$ Hz, 1H), 7.98 (s, 1H), 8.22 (s, 1H).

<製造例2>

2-(1-クロロシクロプロピル)-1-(2,2-ジブロモシクロプロピル)-3-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)プロパン-2-オール(化合物番号1-2)の合成

(1) 中間体、1-クロロ-2-(1-クロロシクロプロピル)-4-ペンテン-2-オール(化合物(IX-2)(化合物(IX)、 $R^2 = 1\text{-chlorocyclopropyl}$, $R^8 = H$, $R^9 = H$, $R^{10} = H$, $R^{11} = H$, $R^{12} = H$, $X = Cl$, $n = 1$))の合成

アルゴン雰囲気下、2-クロロ-1-(1-クロロシクロプロピル)エタノン(化合物(VII)、 $R^2 = 1\text{-chlorocyclopropyl}$, $X = Cl$)(0.0098 mol)をジエチルエーテル(20 ml)に溶解し、約-50°Cに冷却した。アリルマグネシウムブロミド(化合物(X)、 $R^8 = H$, $R^9 = H$, $R^{10} = H$, $R^{11} = H$, $R^{12} = H$, $L = MgBr$, $n = 1$) 1Mジエチルエーテル溶液(0.0098 x 1.8 mol)を加え、同温度で約20分間、徐々に昇温しながら1時間攪拌した。さらに、氷冷下、1時間攪拌した後、氷水と飽和塩化アンモニウム水溶液を加えた。ジエチルエーテルで抽出した後、有機層を飽和重曹水と飽和食塩水で抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し、粗目的物を得た。

(2) 中間体、2-(1-クロロシクロプロピル)-2-(2,2-ジブロ

モシクロプロピルメチル) オキシラン (化合物 (II-a-2) (化合物 (II-a)、 $R^2=$ 1-chlorocyclopropyl, $R^8=$ H, $R^9=$ H, $R^{10}=$ H, $R^{11}=$ H, $R^{12}=$ H, $X^1=$ Br, $X^2=$ Br, $n=1$)) の合成

化合物 (IX-2) (0.0031 mol) をブromoホルム (9.2 mmol)、50%水酸化ナトリウム水溶液 (2g) とベンジルトリエチルアンモニウムクロリド (0.154 mmol) を加え、室温下、1時間、約60°Cで1時間、更に約80°Cで1時間攪拌した。反応液に水を加え、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮した。得られた粗生成物に、ブromoホルム (9.2 mmol)、50%水酸化ナトリウム水溶液 (2g) とベンジルトリエチルアンモニウムクロリド (0.30 mmol) を加え、約80°Cで4時間攪拌した。反応液に水を加え、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して粗生成物を得た。

(3) 2-(1-クロロシクロプロピル)-1-(2,2-ジブromシクロプロピル)-3-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)プロパン-2-オール (化合物番号 1-2) の合成

炭酸カリウム (2.7 mmol) を DMF (3 ml) に加え懸濁した後、 t -BuONa (0.36 mmol)、1,2,4-トリアゾール (化合物 (III)、 $M=$ H) 2.7 mmol) を加えた。DMF (3 ml) に溶解した化合物 (II-a-2) (0.0018 mol) を加え、90°Cで2時間攪拌した。酢酸エチルと水を加え、分配した後、有機層を飽和食塩水で洗浄した。水層を酢酸エチルで抽出した後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、2種の異性体の中で低極性の異性体 a を単離した。

[化合物番号 1-2 a]

収率 : 9%

NMR δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) :

0.28-0.38 (m, 1H), 0.42-0.52 (m, 1H), 0.73-0.84 (m, 1H), 1.02-1.12 (m, 1H), 1.42 (app. t, $J=$ 7.6 Hz, 1H), 1.88 (dd, $J=$ 7.3, 10.6 Hz, 1H), 1

.92-2.19 (m, 3H), 4.36 (s, 1H), 4.39 (d, J=14.2 Hz, 1H), 4.95 (d, J=14.2 Hz, 1H), 8.04 (s, 1H), 8.28 (s, 1H).

<製造例3>

1, 3-ビス(2, 2-ジクロロシクロプロピル)-2-(1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)プロパン-2-オール(化合物番号I-3)の合成

(1) 中間体、4-クロロメチルヘプター1, 6-ジエン-4-オールの合成

窒素気流下、マグネシウム(24 mmol)に無水ジエチルエーテル(10 ml)を加え、ここへ、アリルブロミド(22.3 mmol)をジエチルエーテル(25 ml)に溶解した溶液を、反応液が穏やかに還流し続けるように滴下した後、室温で30分間攪拌した。塩化クロロアセチル(10.6 mmol)を無水ジエチルエーテル(10 ml)に溶解した溶液を-40°Cに冷却し、先に調整したアリルマグネシウムブロミド溶液を、反応液温度が上昇しないように滴下した。滴下終了後、-40°Cで2時間攪拌した後、ゆっくりと0°Cまで加温した。氷水冷却下、反応液に飽和塩化アンモニウム溶液を加え、ジエチルエーテルで抽出した。有機層は、飽和重曹水、水、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、目的物を得た。

(2) 中間体、2, 2-ビス(2, 2-ジクロロシクロプロピルメチル)オキシラン(化合物(II-1)(化合物(II)、R¹= 2,2-dichlorocyclopropylmethyl, R²= 2,2-dichlorocyclopropylmethyl)の合成

4-クロロメチルヘプター1, 6-ジエン-4-オール(6.6 mmol)をクロロホルム(11 ml)に溶解し、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド(0.66 mmol)を加えた。水酸化ナトリウム(130 mmol)を水(5 ml)に溶解した溶液を加え、60°Cで15時間激しく攪拌した。反応後、クロロホルムで抽出し、有機層は、水、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、目的物をジアステレオマー混合物として得た。

(3) 1, 3-ビス(2, 2-ジクロロシクロプロピル)-2-(1H-1

, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル) プロパン-2-オール (化合物番号 I-3) の合成

窒素気流下、60%水素化ナトリウム(3.0 mmol)をヘキサンで洗浄した後、無水DMF (5.0 ml)に懸濁させ、氷冷下1H-1, 2, 4-トリアゾール (化合物 (III)、M=H) (2.9 mmol)を加えた。室温で30分間攪拌した後、化合物 (II-1) (2.0 mmol)の無水DMF (3.0 ml)溶液を加え、90°Cで8時間攪拌した。反応液を氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物を得た。

[化合物番号 I-3 a]

収率：11%

NMR δ_H (400 MHz, $CDCl_3$):

1.30 (t, J=7.4Hz, 2H), 1.69-1.74 (m, 4H), 1.84-1.85 (m, 4H), 3.98 (s, 1H), 4.44 (s, 2H), 8.04 (s, 1H), 8.18 (s, 1H).

[化合物番号 I-3 b]

収率：26%

NMR δ_H (400 MHz, $CDCl_3$):

1.03-1.07 (m, 1H), 1.17-1.21 (m, 1H), 1.46-1.56 (m, 1H), 1.64-1.68 (m, 1H), 1.72-1.81 (m, 4H), 1.95-1.99 (m, 1H), 2.08 (dd, J=4.1, 14.8Hz, 1H), 4.01 (d, J=1.4Hz, 1H), 4.39 (d, J=14.1Hz, 1H), 4.45 (d, J=14.1Hz, 1H), 8.03 (s, 1H), 8.17 (s, 1H).

<製造例4>

2-(1-クロロシクロプロピル)-4-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-1-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)ブタン-2-オール (化合物番号 I-4) の合成

(1) 中間体、3-(1-クロロシクロプロピル)-3-オキソプロピオン酸メチル (化合物 (XIII-1)) (化合物 (XIII)、 $R^2=$ 1-chlorocyclopropyl, R

¹³ = Me)) の合成

窒素気流下、60%水素化ナトリウム(95.0 mmol)をヘキサン洗浄後、炭酸ジメチル(化合物(XVI)、 $R^{13} = \text{Me}$) (80 ml)に懸濁し、無水メタノール(0.5 ml)を加え、80°Cに加温した。1-(1-クロロシクロプロピル)エタノン(化合物(XV)、 $R^2 = 1\text{-chlorocyclopropyl}$) (86.0mmol)を炭酸ジメチル(化合物(XVI)、 $R^{13} = \text{Me}$) (6 ml)に溶解した溶液を加え、80°Cで3時間攪拌した。放冷後、反応液に酢酸(10 ml)を加え、次いで氷水中に注ぎ、有機層を分取した。水層をジエチルエーテルで抽出し、有機層をそれぞれ、水、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去した後、減圧蒸留により、目的物を得た。

(2) 中間体、2-(2-プロペニル)-3-(1-クロロシクロプロピル)-3-オキソプロピオン酸メチル(化合物(XII-1) (化合物(XII)、 $R^2 = 1\text{-chlorocyclopropyl}$, $R^{14} = \text{H}$, $R^{15} = \text{H}$, $R^{16} = \text{H}$, $R^{17} = \text{H}$, $R^{18} = \text{H}$, $R^{13} = \text{Me}$, $m=1$)) の合成

窒素気流下、60%水素化ナトリウム(33.0 mmol)をヘキサン洗浄後、無水DMF(70 ml)に懸濁した。化合物(XIII-1) (30.0mmol)を無水DMF(15 ml)に溶解した溶液を加え、室温で1.5時間攪拌した。攪拌後、アリルブロミド(化合物(XIV)、 $R^{14} = \text{H}$, $R^{15} = \text{H}$, $R^{16} = \text{H}$, $R^{17} = \text{H}$, $R^{18} = \text{H}$, $X^3 = \text{Br}$, $m=1$) (33.0mmol)を無水DMF(15 ml)に溶解した溶液を加え、室温下、3時間攪拌した。反応液を氷水中に注ぎ、ヘキサンで抽出し、有機層を水、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、目的物を得た。

(3) 中間体、1-(1-クロロシクロプロピル)-4-ペンテン-1-オン(化合物(XI-1) (化合物(XI)、 $R^2 = 1\text{-chlorocyclopropyl}$, $R^{14} = \text{H}$, $R^{15} = \text{H}$, $R^{16} = \text{H}$, $R^{17} = \text{H}$, $R^{18} = \text{H}$, $m=1$)) の合成

化合物(XII-1) (28.5 mmol)をイソプロパノール(10 ml)に溶解した。水酸化ナトリウム(55.0mmol)を水(11 ml)に溶解した溶液を加え、80°Cで4.5時間攪拌した。放冷後、反応液を氷水中に注ぎ、ヘキサンで抽出し、有機層を

水、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物を得た。

(4) 中間体、2-(3-ブテニル)-2-(1-クロロシクロプロピル)オキシラン(化合物(VIII-a-1)(化合物(VIII-a)、 $R^2=1\text{-chlorocyclopropyl}$, $R^{14}=H$, $R^{15}=H$, $R^{16}=H$, $R^{17}=H$, $R^{18}=H$, $m=1$))の合成

窒素気流下、60%水素化ナトリウム(43.7mmol)をヘキサンで洗浄後、無水DMSO(70 ml)に懸濁した。トリメチルスルホキソニウムブロミド(43.4mmol)を加え、室温で1.5時間攪拌した。化合物(XI-1)(31.5mmol)を無水DMSO(30 ml)に溶解した溶液を加え、室温でさらに3時間攪拌した。反応液を氷水中に注ぎ、ヘキサンで抽出し、有機層を水、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた油状物を減圧蒸留して、目的物を得た。

(5) 中間体、2-(1-クロロシクロプロピル)-2-[2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)エチル]オキシラン(化合物(II-a-3)(化合物(II-a)、 $R^2=1\text{-chlorocyclopropyl}$, $R^8=H$, $R^9=H$, $R^{10}=H$, $R^{11}=H$, $R^{12}=H$, $X^1=Cl$, $X^2=Cl$, $n=2$))の合成

化合物(VIII-a-1)(110 mmol)、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド(2.26 mmol)をクロロホルム(63 ml)に溶解させ、水酸化ナトリウム(577 mmol)/水(23.5 ml)溶液を加え、60°Cで2時間攪拌した。反応液を氷水中に注ぎ、クロロホルムで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、粗生成物を得た。得られた粗生成物を減圧蒸留により精製し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物を得た。

(6) 2-(1-クロロシクロプロピル)-4-(2,2-ジクロロシクロプロピル)-1-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)ブタン-2-オール(化合物番号I-4)の合成

窒素気流下、1H-1,2,4-トリアゾール(化合物(III)、 $M=H$)(2.06 mmol)、炭酸カリウム(1.96 mmol)、カリウムt-ブトキシド(0.13 mmol)

をDMF (2 ml)に懸濁させた。化合物 (II-a-3) (1.54 mmol)のDMF (2 ml)溶液を加え、70°Cで5時間攪拌した。反応液を氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより粗精を行い、2種のジアステレオマーとして目的物を得た。

[化合物番号 I - 4 a]

収率 : 8 %

NMR δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) :

0.24 (ddd, $J = 11.0, 7.2, 6.0\text{Hz}$, 1H), 0.45 (ddd, $J = 10.7, 7.5, 6.0\text{Hz}$, 1H), 0.83(ddd, $J = 10.7, 7.2, 5.7\text{Hz}$, 1H), 1.06 (ddd, $J = 11.0, 7.5, 5.7\text{Hz}$, 1H), 1.12 (bs, 1H), 1.5-1.6 (m, 2H), 1.6-1.8 (m, 1H), 1.8-2.1 (m, 3H), 4.06 (s, 1H), 4.27 (d, $J = 14.2\text{Hz}$, 1H), 4.71 (d, $J = 14.2\text{Hz}$, 1H), 8.01 (s, 1H), 8.24 (s, 1H).

[化合物番号 I - 4 b]

収率 : 11%

NMR δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) :

0.24 (ddd, $J = 11.0, 7.2, 6.0\text{Hz}$, 1H), 0.44 (ddd, $J = 10.8, 7.5, 6.0\text{Hz}$, 1H), 0.85(ddd, $J = 10.8, 7.2, 5.7\text{Hz}$, 1H), 1.07 (ddd, $J = 11.0, 7.5, 5.7\text{Hz}$, 1H), 1.1-1.2 (m, 1H), 1.5-1.6 (m, 2H), 1.7-1.8 (m, 2H), 1.8-2.0 (m, 1H), 2.2-2.3 (m, 1H), 4.08 (s, 1H), 4.26 (d, $J = 14.2\text{Hz}$, 1H), 4.71 (d, $J = 14.2\text{Hz}$, 1H), 8.02 (s, 1H), 8.24 (s, 1H).

上記製造例 1 ~ 4 に準じた方法で、下記「表 17」~「表 20」に示す化合物 (I) を合成した。

[0265]

[表17]

化合物番号	性状	¹ H-NMR(CDCl ₃) 400MHz, δ
I-2b	淡黄色油状物	0.31-0.37 (m, 1H), 0.43-0.49 (m, 1H), 0.74-0.79 (m, 1H), 0.93-0.99 (m, 1H), 1.71 (dd, J = 11.0, 6.8Hz, 1H), 1.83 (dd, J = 8.5, 6.8Hz, 1H), 2.35 (dd, J = 8.5, 0.9Hz, 1H), 4.08 (s, 1H), 4.76 (d, J = 14.2Hz, 1H), 5.08 (d, J = 14.2Hz, 1H), 8.01 (s, 1H), 8.31 (s, 1H).
I-5a	白色固体 融点 86.4°C	0.53 - 0.66(m, 2H), 0.81 - 0.90 (m, 1H), 0.98 - 1.07(m, 1H), 1.45(s, 6H), 1.84(s, 1H), 4.02(s, 1H), 4.74 (d, J=14.2Hz, 1H), 4.84(d, J=14.2Hz, 1H), 8.02(s, 1H), 8.30 (s,1H).
I-5b	白色固体 融点 86.4°C	0.72 - 0.79(m, 2H), 1.04 - 1.12 (m, 1H), 1.25(s, 3H), 1.33 - 1.41(m, 1H), 1.38(s, 3H), 1.83(s, 1H), 3.66(s, 1H), 4.46 (d, J=14.2Hz, 1H), 4.62(d, J=14.2Hz, 1H), 8.00 (s, 1H), 8.23 (s,1H).
I-6a	無色油状物	1.18 (dd, J = 8.7, 7.5Hz, 1H), 1.2 - 1.4 (m, 2H), 1.63 (dd, J = 10.8, 8.9Hz, 1H), 1.81 (dd, J = 10.5, 7.0Hz, 1H), 2.0 - 2.1 (m, 2H), 2.32 (d, J = 10.5Hz, 1H), 3.32 (s, 1H), 4.48 (s, 2H), 7.97 (s, 1H), 8.19 (s, 1H).
I-6b	白色固体 融点 129-130°C	1.31 (dd, J = 8.9, 7.5Hz, 1H), 1.35 (dd, J = 10.8, 7.5Hz, 1H), 1.36 (t, J = 7.0Hz, 1H), 1.73 (dd, J = 10.8, 8.9Hz, 1H), 1.8 - 2.0 (m, 2H), 2.02 (dd, J = 14.6, 7.5Hz, 1H), 2.33 (dd, J = 14.6, 5.6Hz, 1H), 2.99 (s, 1H), 4.41 (s, 2H), 7.96 (s, 1H), 8.18 (s, 1H)
I-7a	淡黄色固体 融点 97.1°C	1.16 - 1.22 (m, 1H), 1.29 (dd, J=8.9, 7.4Hz, 1H), 1.35 (dd, J=10.7, 7.3Hz, 1H), 1.62 - 1.71 (m, 3H), 1.79 - 1.92 (m, 2H), 2.06 - 2.15 (m, 1H), 2.09 (dd, J=9.8, 7.3Hz, 1H), 2.73 (s, 1H), 4.28 (d, J=14.1Hz, 1H), 4.33 (d, J=14.1Hz, 1H), 7.94 (s, 1H), 8.15 (s, 1H).
I-7b	淡黄色固体 融点 79.8°C	1.16 - 1.21 (m, 1H), 1.35 (dd, J=9.0, 7.3Hz, 1H), 1.39 (dd, J=10.5,7.3Hz, 1H), 1.56 - 1.80 (m, 4H), 1.84 - 1.99 (m, 2H), 2.09 - 2.22 (m, 1H), 2.69 (brs, 1H), 4.27 (d, J=14.1Hz, 1H),4.33(d, J=14.1Hz, 1H), 7.94 (s, 1H),8.16 (s, 1H).

[0266]

[表18]

化合物番号	性状	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 400MHz, δ
I-8a	白色固体 融点 73-74°C	0.32 (ddd, J = 13.2, 7.2, 6.0Hz, 1H), 0.48 (ddd, J = 10.7, 7.5, 6.0Hz, 1H), 0.81(ddd, J = 10.7, 7.2, 5.7Hz, 1H), 1.07 (ddd, J = 10.7, 7.5, 5.7Hz, 1H), 1.2-1.3 (m, 1H), 1.72 (dd, J = 10.7, 7.2Hz, 1H), 1.9-2.1 (m, 1H), 2.1-2.2 (m, 2H), 4.34 (bs, 1H), 4.37 (d, J = 14.2Hz, 1H), 4.90 (d, J = 14.2Hz, 1H), 8.04 (s, 1H), 8.27 (s, 1H).
I-8b	白色固体 融点 102-103°C	0.29 (ddd, J = 11.0, 7.2, 6.0Hz, 1H), 0.46 (ddd, J = 10.7, 7.5, 6.0Hz, 1H), 0.88(ddd, J = 10.7, 7.2, 5.7Hz, 1H), 1.12 (ddd, J = 11.0, 7.5, 5.7Hz, 1H), 1.2-1.3 (m, 1H), 1.7-1.8 (m, 2H), 1.9-2.0 (m, 1H), 2.46 (dd, J = 14.5, 4.8Hz, 1H), 4.27 (bs, 1H), 4.32 (d, J = 14.2Hz, 1H), 4.77 (d, J = 14.2Hz, 1H), 8.03(s, 1H), 8.26 (s, 1H).
I-9 (異性体混合物)	黄色 船状物	0.81-0.86(m, 2H), 1.05-1.14(m, 1H), 1.18(d, J=7.0Hz, 3H), 1.20-1.30(m, 2H), 1.41-1.47(m, 1H), 1.60-1.65(m, 1H), 1.84-1.89(m, 1H), 4.48(d, J=14.8Hz, 1H), 4.74(d, J=14.8Hz, 1H), 7.91(s, 1H), 8.12(s, 1H).
I-10a	淡黄色固体	0.71 - 0.84(m, 2H), 0.91 - 0.98 (m, 1H), 0.99 - 1.07 (m, 1H), 1.37 (d, J=7.3Hz, 1H), 1.39 (s, 3H), 1.54 (d, 1H, J=7.3Hz), 2.15 (s, 2H), 4.63 (d, J=15.0Hz, 1H), 4.68 (d, J=15.0Hz, 1H), 7.92 (s, 1H), 8.17 (s, 1H).
I-2b	白色固体 融点 103 °C	0.25 - 0.35 (m, 1H), 0.42 - 0.52 (m, 1H), 0.83 - 0.94 (m, 1H), 1.07- 1.17 (m, 1H), 1.38 (app.t, J= 7.5 Hz, 1H), 1.73 (dd, J= 8.7, 14.5 Hz, 1H), 1.87 (dd, J= 7.1, 10.3 Hz, 1H), 1.93 - 2.07 (1 H, m), 2.49 (dd, J= 4.4, 14.5 Hz, 1H), 4.27 (1 H, s), 4.32 (d, J= 14.1 Hz, 1H), 4.77 (d, J= 14.1Hz, 1H), 8.03 (s, 1H), 8.25 (s, 1H).

[0267]

[表19]

化合物番号	性状	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 400MHz, δ
I-11a	白色固体 融点 132-133 °C	0.20 - 0.27 (m, 1H), 0.41 - 0.47(m,1H), 0.81 - 0.86 (m, 1H), 1.02 - 1.08 (m, 1H), 1.14 - 1.18 (m, 1H), 1.21 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.64 - 1.97 (m, 4H), 4.04 (s, 1H), 4.27 (d, J=14.1Hz, 1H), 4.71 (d, J=14.1Hz, 1H), 8.02 (s, 1H), 8.24 (s, 1H).
I-11b	白色固体 融点 99-100 °C	0.20 - 0.26 (m, 1H), 0.41 - 0.47 (m, 1H), 0.81 - 0.87 (m, 1H), 1.03 - 1.09 (m, 1H), 1.14 - 1.18 (m, 1H), 1.20 (s, 3H), 1.36 (s,3H), 1.65 - 2.15 (m, 4H), 4.06 (s, 1H), 4.25 (d, J=14.1Hz, 1H), 4.70 (d, J=14.1Hz, 1H), 8.02 (s, 1H), 8.24 (s, 1H).
I-12a	白色固体 融点 134-135°C	0.23 - 0.28 (m, 1H), 0.42 - 0.48 (m, 1H), 0.80 - 0.86 (m, 1H), 1.03 - 1.07 (m, 1H), 1.26 - 1.29 (m, 1H), 1.61 - 1.81 (m, 3H), 1.84 - 1.92 (m, 1H), 2.00 - 2.26(m, 2H), 4.05(s×2, 1H), 4.28 (d, J=14.1Hz, 1H), 4.72 (d, J=14.1Hz, 1H), 8.02 (s, 1H), 8.25 (s, 1H).
I-12b	白色固体 融点 83-84°C	0.23 - 0.28 (m, 1H), 0.42 - 0.48(m, 1H), 0.80 - 0.86 (m, 1H), 1.03 - 1.07 (m, 1H), 1.26 - 1.29 (m, 1H), 1.61 - 1.81 (m, 3H), 1.84 - 1.92 (m, 1H), 2.00 - 2.26 (m, 2H), 4.09 (s×2, 1H), 4.26 (d, J=14.1Hz, 1H), 4.72 (d, J=14.1Hz, 1H), 8.02 (s, 1H), 8.25 (s, 1H).

[0268] [表20]

化合物番号	性状	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 400MHz, δ
I-13a	無色固体 融点 170-171°C	0.56(m, 1H), 0.71(m, 1H), 0.90(m, 1H), 1.06~1.14(m, 2H) 1.52~1.64(m, 2H), 1.69~1.93(m, 3H), 2.13(td, 1H, J=12.7, 3.8Hz), 3.26(br, 1H), 4.09(d, 1H, J=14.4Hz), 4.24(d, 1H, J=14.4Hz), 7.01(s, 1H), 7.03(s, 1H), 7.53(s, 1H).

[0269] <製造例5>

(1, 2-シス、1, 5-シス) - 5 - (4-クロロベンジル) - 2-クロロメチル-2-メチル-1-(1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)シクロペンタノール ($\text{R}^{20} = \text{CH}_3$, (Y) p=4-Cl, $\text{R}^{21} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X}^4 = \text{Cl}$, q=1であり、1, 2-シス、1, 5-シスである化合物(XVII b)、化合物番号: XVII-1)の合成

(1) 1-(4-クロロベンジル)-3-メチル-3-ヒドロキシメチル-2-オキソシクロペンタンカルボン酸メチルエステル(化合物(XXVI

- 1) (化合物 (XXVI)、 $R^{23}=CH_3$ 、 $R^{24}=CH_3$ 、(Y) p=4-Cl) の合成

1-(4-クロロベンジル)-3-メチル-2-オキソシクロペンタンカルボン酸メチルエステル (化合物 (XXVII)) : $R^{23}=CH_3$ 、 $R^{24}=CH_3$ 、(Y) p=4-Cl (4.0 mmol) に、37%ホルムアルデヒド水溶液 (12 mmol) および炭酸カリウム (2.0 mmol) を加えて、室温で4時間激しく攪拌した。反応終了後、水を加え、酢酸エチル (30 ml) で抽出した。有機層を飽和食塩水 (10 ml) で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、化合物 (XXVI-1) を2種の異性体として得た。

[0270] (2) 5-(4-クロロベンジル)-2-メトキシメトキシメチル-2-メチルシクロペンタノン (化合物 (XXIV-1) (化合物 (XXIV)、 $R^{23}=CH_3$ 、(Y) p=4-Cl、 $G=CH_2OCH_3$)) の合成

化合物 (XXVI-1) (0.60 mmol) を塩化メチレン (5.6 ml) に溶解し、ここにジメトキシメタン (2.8 ml) を加えた。これを水浴で冷却し、五酸化ニリン (372 mg) を加えて室温で10分間激しく攪拌した。反応終了後、飽和食塩水に反応液を加え、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し減圧乾燥することにより粗製の1-(4-クロロベンジル)-3-メトキシメトキシメチル-3-メチル-2-オキソシクロペンタンカルボン酸メチルエステル (化合物 (XXV-1) (化合物 (XXV)、 $R^{23}=CH_3$ 、 $R^{24}=CH_3$ 、(Y) p=4-Cl、 $G=CH_2OCH_3$)) (195 mg) を得た。

[0271] 得られた化合物 (XXV-1) 188.8 mg をイソプロパノール (0.53 ml) に溶解し、ここに2M水酸化ナトリウム水溶液 (1.12 mmol) を加えて、60°Cで1時間攪拌した。反応終了後、水を加えて、酢酸エチルにより抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを

用いて乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製して、化合物 (XXIV-1) を2種の異性体の混合物として得た。

[0272] (3) 5-(4-クロロベンジル)-2-メトキシメチル-2-メチル-1-(1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)シクロペンタノール (化合物 (XXI-1) (化合物 (XXI)、 $R^{23}=CH_3$ 、(Y) $p=4-CI$ 、 $G=CH_2OCH_3$)) の合成

1H-1, 2, 4-トリアゾールナトリウム塩 (13.1 mmol) を NMP (7 ml) に溶解し、内温 115°C まで昇温した。ここに化合物 (XXIV-1) (8.76 mmol) を加え、NMP (1.8 ml) で洗い込みを行った。内温が 115°C に戻った後に、ナトリウム t-ブトキシド (5.26 mmol) およびトリメチルスルホキソニウムブロミド (1.476 mmol) を約3時間かけて分割添加した。添加終了後、同温度で75分間攪拌した。反応液を 35°C まで冷却した後、反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去して、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製して、化合物 (XXI-1) を得た。

[0273] (4) 5-(4-クロロベンジル)-2-ヒドロキシメチル-2-メチル-1-(1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)シクロペンタノール (化合物 (XXa-1) (化合物 (XXa)、 $R^{23}=CH_3$ 、(Y) $p=4-CI$)) の合成

化合物 (XXI-1) (1.66 mmol) をメタノール (6.3 ml) に溶解し、ここに10%塩化水素-メタノール (1.73 mmol) を加えて室温で48時間攪拌した。反応終了後、溶媒を留去した後、水を加えた。さらに酢酸エチル (80 ml) を加えた後に、水酸化ナトリウム水溶液を pH が 10 になるまで添加した。有機層を分離し、飽和食塩水で洗浄した後に、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去して、化合物 (XXa-1) を複数の異性体 ((化合物 (XXa-1a) (1, 2-シス、1, 5-シス

化合物 (X V I I I - 1) を得た。

収率 : 58%

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ :

1.18(3H, s), 1.46(2H, m), 1.70(1H, m), 1.92(2H, m), 2.35(2H, m), 3.26(1H, d, $J=10.8\text{Hz}$), 3.57(1H, d, $J=10.8\text{Hz}$), 4.06(1H, s), 4.25(1H, d, $J=14.2\text{Hz}$), 4.54(1H, d, $J=14.2\text{Hz}$), 6.98(2H, d, $J=8.4\text{Hz}$), 7.21(2H, d, $J=8.4\text{Hz}$), 8.02(1H, s), 8.19(1H, s).

次に、混合製剤例を示す。なお、担体 (希釈剤) および助剤、その混合比は広い範囲で変更し得るものとする。各製剤例の「部」は重量部を表す。

<混合製剤例 1 (水和剤)>

化合物 (I)	25部
メトコナゾール	25部
リグニンスルホン酸塩	5部
アルキルスルホン酸塩	3部
珪藻土	42部

を粉碎混合して水和剤とし、水で希釈して使用する。

<混合製剤例 2 (粉剤)>

化合物 (I)	3部
メトコナゾール	3部
クレー	40部
タルク	54部

を粉碎混合し、散粉として使用する。

<混合製剤例 3 (粒剤)>

化合物 (I)	2.5部
メトコナゾール	2.5部
ベントナイト	43部
クレー	45部
リグニンスルホン酸塩	7部

を均一に混合しさらに水を加えて練り合わせ、押し出し式造粒機で粒状に加工乾燥して粒剤とする。

<混合製剤例4(乳剤)>

化合物(1)	5部
メトコナゾール	5部
ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル	10部
ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート	3部
キシレン	77部

を均一に混合溶解して乳剤とする。

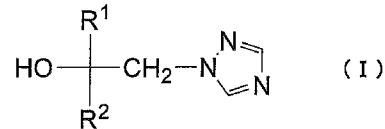
産業上の利用可能性

[0276] 本発明に係る農園芸用薬剤は、コムギ赤かび病などの植物病害に対する薬剤として好適に利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 複数の有効成分を含む農園芸用薬剤であって、当該有効成分の1つが下記一般式(1)で示されるアゾール誘導体であることを特徴とする農園芸用薬剤。

[化1]



(式(1)中、R¹は、シクロプロピル基または1つの水素原子が該シクロプロピル基で置換されている炭素数1もしくは2のアルキル基を表す。R¹におけるシクロプロピル基の少なくとも1つの水素原子は、臭素原子、塩素原子およびメチル基から選択される置換基で置換されていてもよい。R²は、シクロプロピル基または1つの水素原子が該シクロプロピル基で置換されている炭素数1もしくは2のアルキル基を表す。R²におけるシクロプロピル基の少なくとも1つの水素原子は、塩素原子で置換されていてもよい。)

[請求項2] 前記一般式(1)で示される化合物に加えて前記有効成分として含まれる化合物が、エルゴステロール生合成阻害能を有する化合物であることを特徴とする請求項1に記載の農園芸用薬剤。

[請求項3] 前記エルゴステロール生合成阻害能を有する化合物が、アゾール系化合物およびフェンプロピモルフの少なくとも何れか一方であることを特徴とする請求項2に記載の農園芸用薬剤。

[請求項4] 前記アゾール系化合物は、メトコナゾール、エポキシコナゾール、イプコナゾール、プロチオコナゾール、テブコナゾールおよびプロクロラズの少なくとも何れか1つであることを特徴とする請求項3に記載の農園芸用薬剤。

[請求項5] 前記一般式(1)で示される化合物に加えて前記有効成分として含まれる化合物が、コハク酸脱水素酵素阻害能を有する化合物であるこ

とを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の農園芸用薬剤。
。

[請求項6] 前記コハク酸脱水素酵素阻害能を有する化合物が、ビキサフェン、ボスカリド、ペンチオピラド、イソピラザム、フルオピラム、フラメトピルおよびベノダニルの少なくとも何れか 1 つであることを特徴とする請求項 5 に記載の農園芸用薬剤。

[請求項7] 前記一般式 (1) で示される化合物に加えて前記有効成分として含まれる化合物が、ストロビルリン系化合物であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の農園芸用薬剤。

[請求項8] 前記ストロビルリン系化合物が、ピラクロストロビン、アゾキシストロビンおよびクレソキシムメチルの少なくとも何れか 1 つであることを特徴とする請求項 7 に記載の農園芸用薬剤。

[請求項9] 前記一般式 (1) で示される化合物に加えて前記有効成分として含まれる化合物が、ベンズイミダゾール化合物であることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の農園芸用薬剤。

[請求項10] 前記ベンズイミダゾール化合物が、チオファネートメチルであることを特徴とする請求項 9 に記載の農園芸用薬剤。

[請求項11] 前記一般式 (1) で示される化合物に加えて前記有効成分として含まれる化合物が、メタラキシルであることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の農園芸用薬剤。

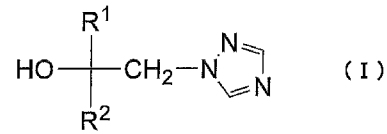
[請求項12] 前記式 (1) において、 R^1 中の前記シクロプロピル基の前記置換基による置換数が 1 ~ 4 であり、 R^2 中の前記シクロプロピル基の塩素原子による置換数が 1 または 2 であることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の農園芸用薬剤。

[請求項13] 殺菌剤として用いられることを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の農園芸用薬剤。

[請求項14] 複数の有効成分を混合して使用するための組み合わせ調製物として、下記一般式 (1) で示されるアゾール誘導体と、他の有効成分とを

別々に含むことを特徴とする植物病害防除用製品。

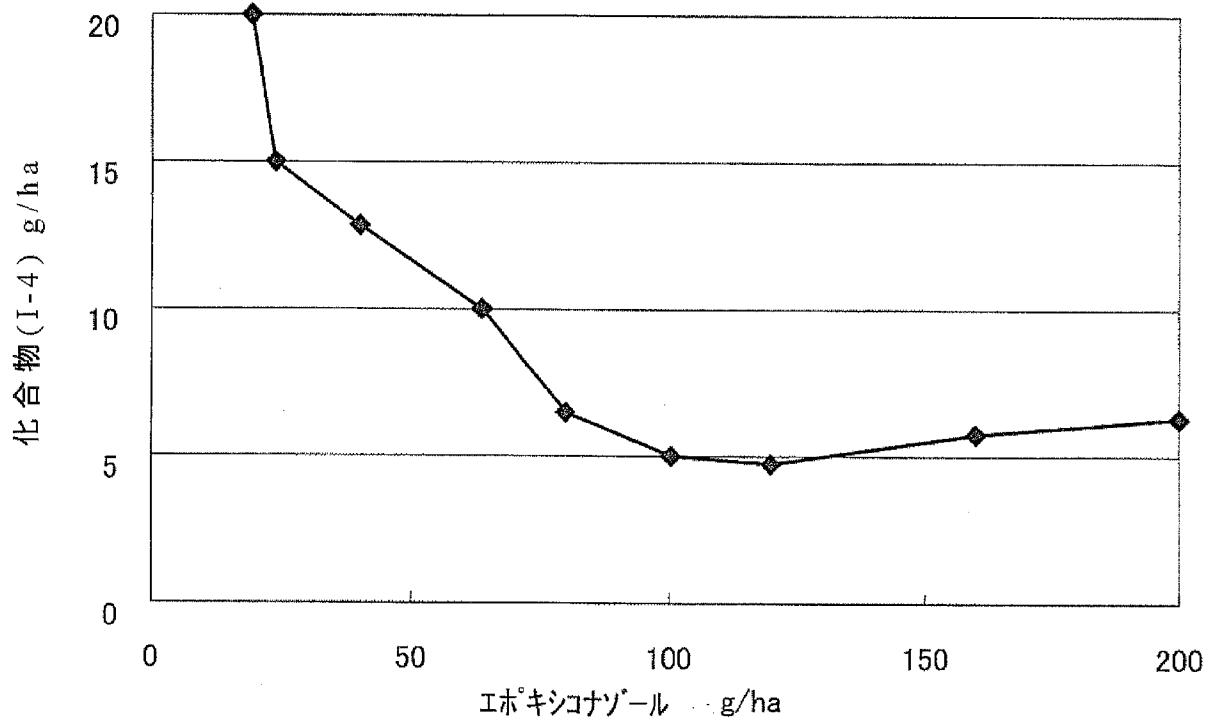
[化2]



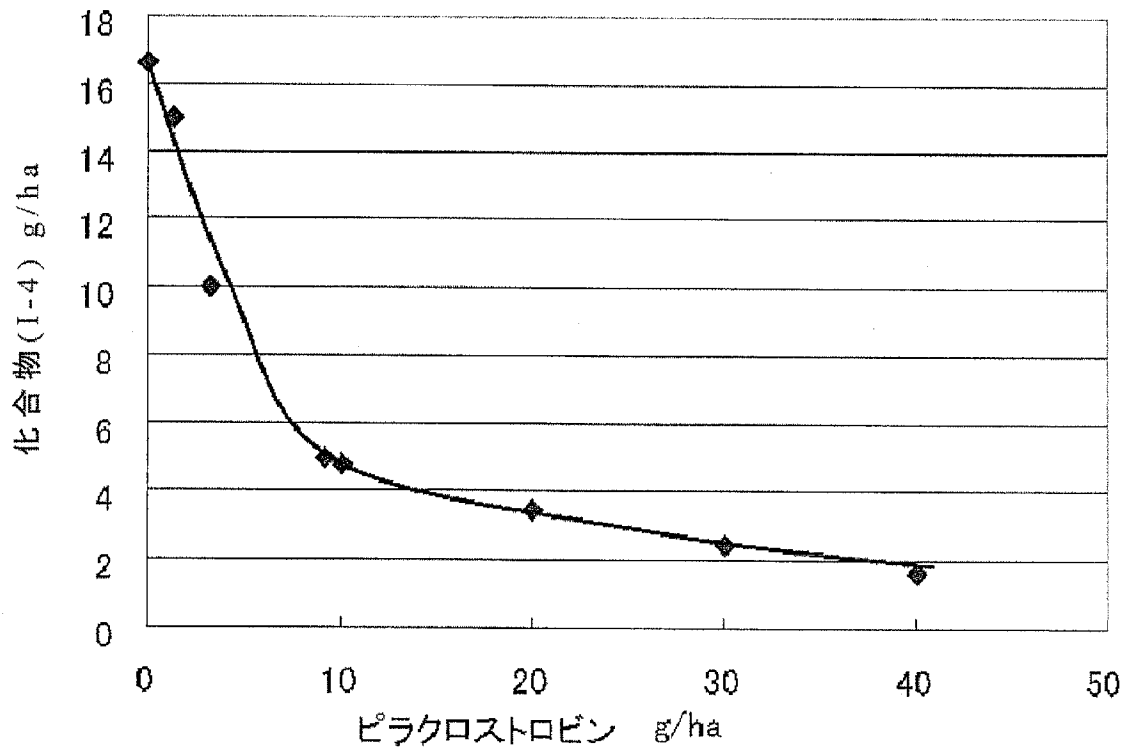
(式 (1) 中、R¹は、シクロプロピル基、該シクロプロピル基で置換されている炭素数1もしくは2のアルキル基を表す。前記シクロプロピル基は、臭素原子、塩素原子およびメチル基から選択される置換基で置換されていてもよい。R²は、シクロプロピル基、あるいは該シクロプロピル基で置換されている炭素数1もしくは2のアルキル基を表す。前記シクロプロピル基は、塩素原子で置換されていてもよい。)

[請求項15] 請求項1～13のいずれか一項に記載の農園芸用薬剤を用いて茎葉処理または非茎葉処理を行う工程を含むことを特徴とする植物病害防除方法。

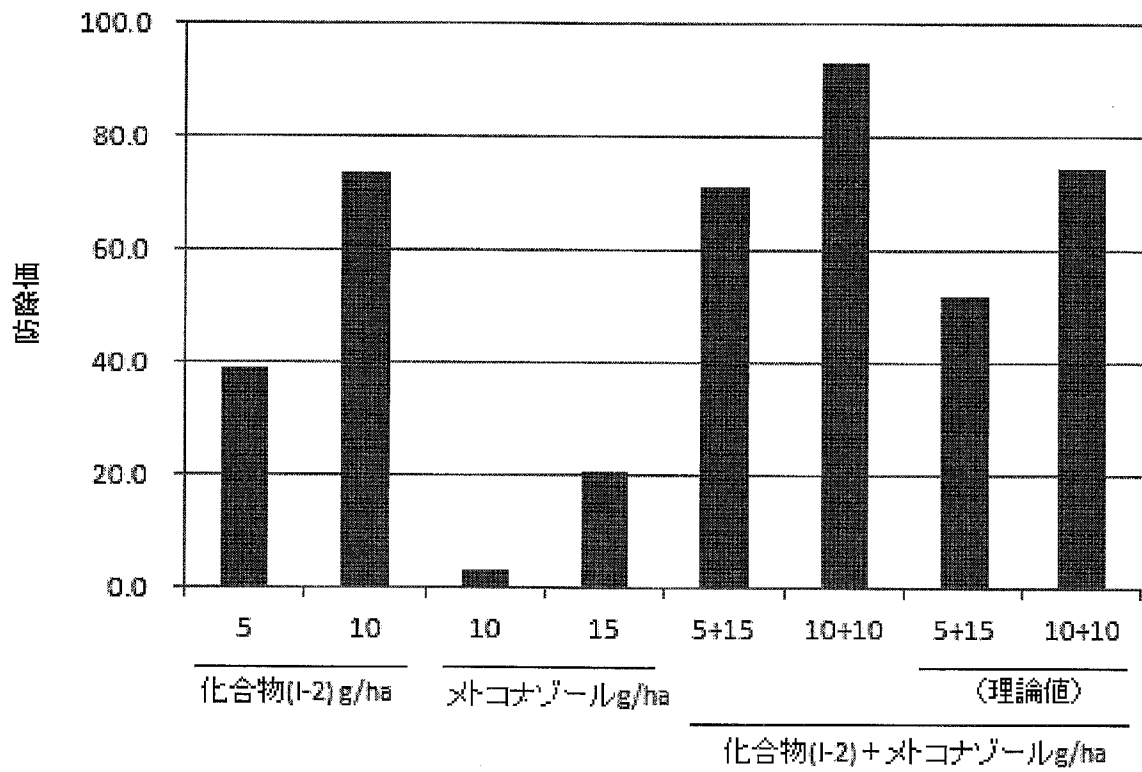
[図1]



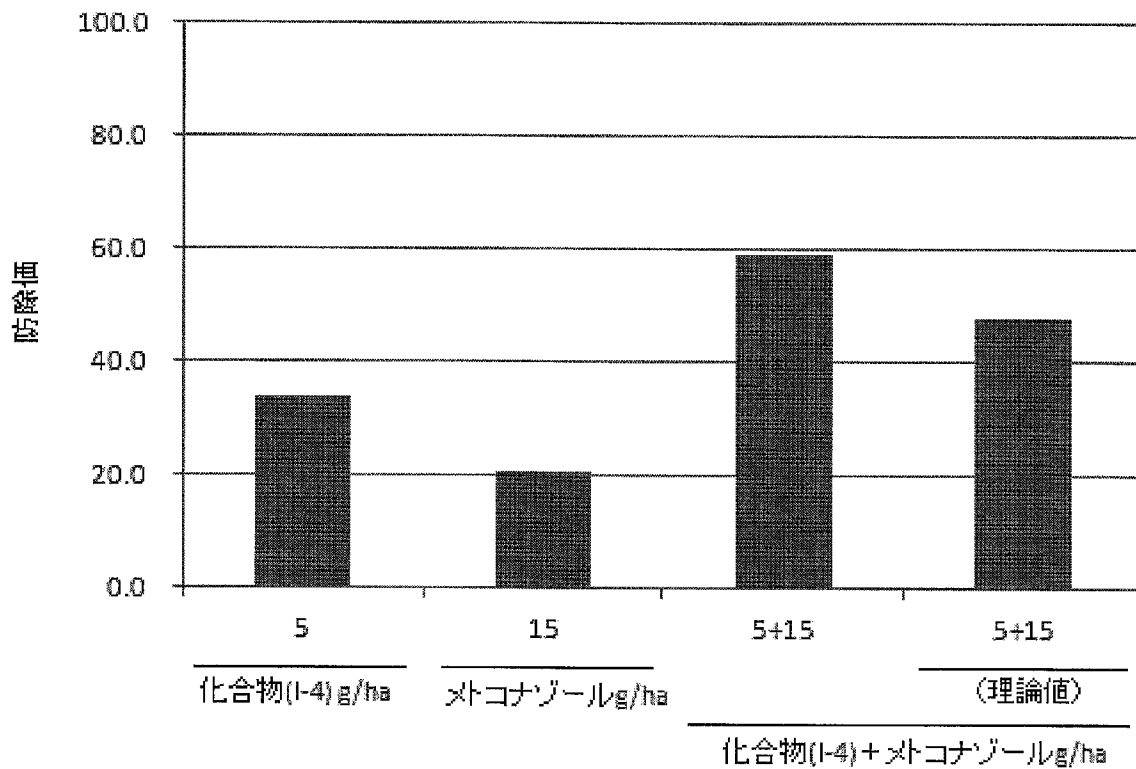
[図2]



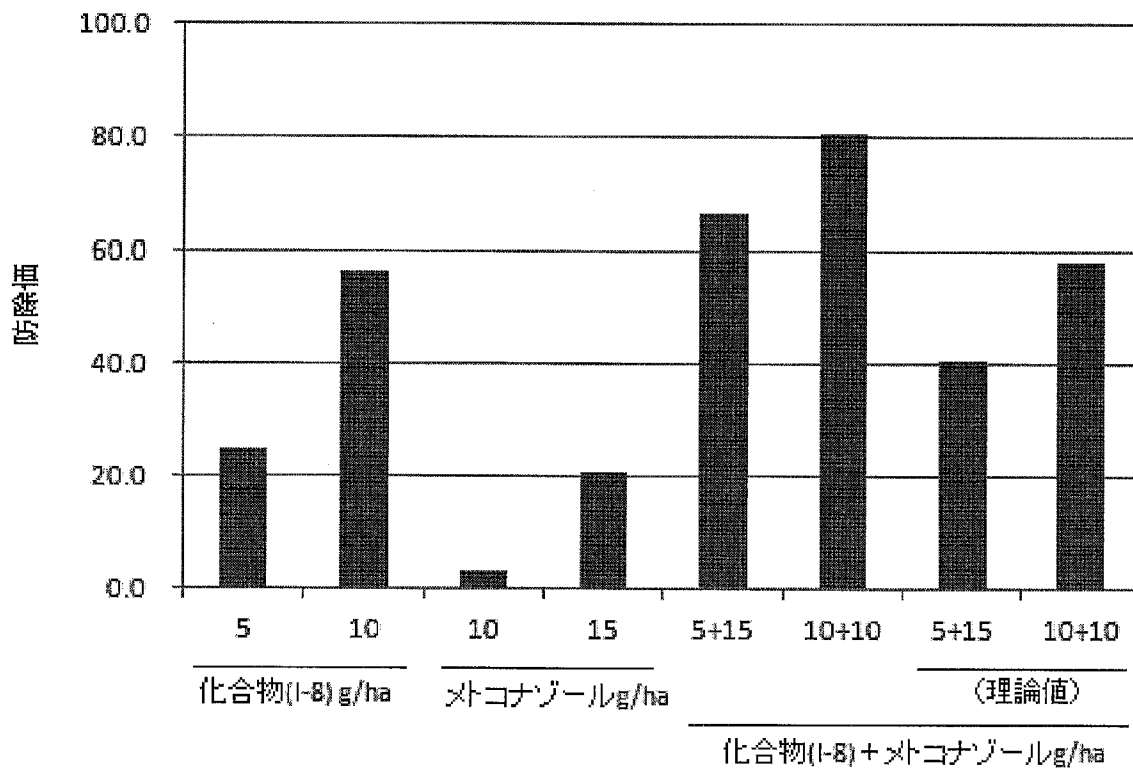
[図3]



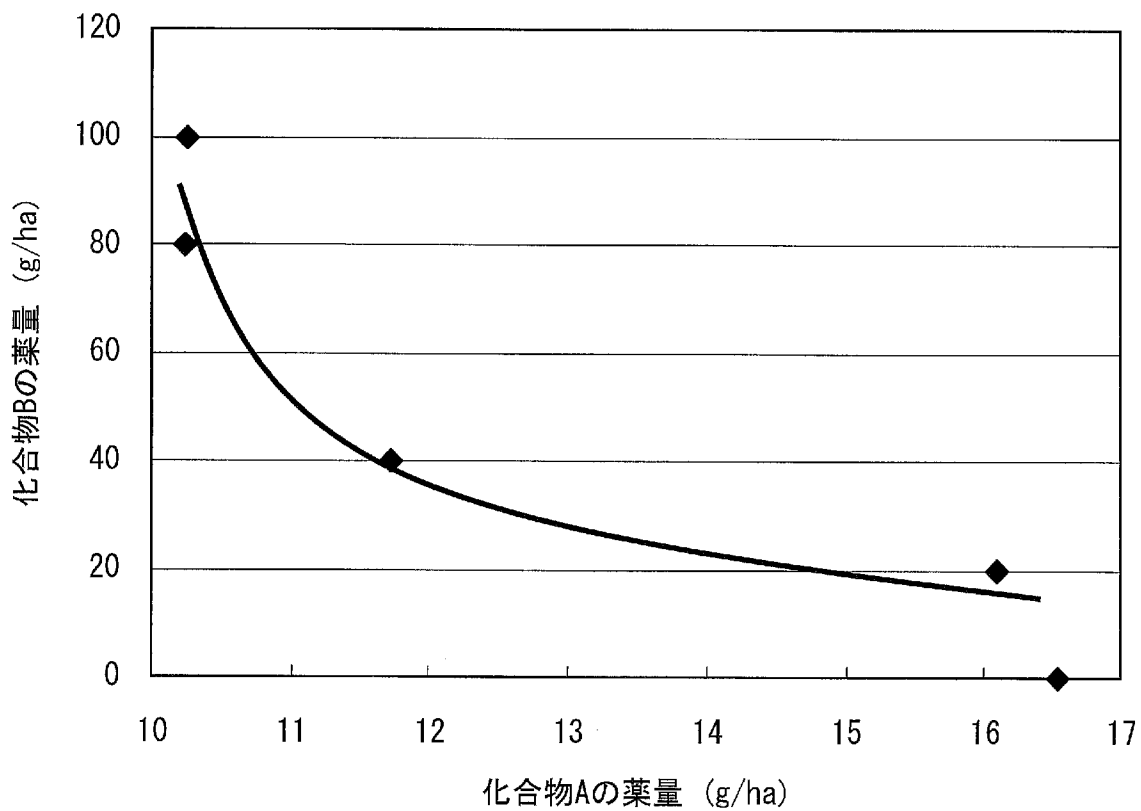
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER A01N43/653(2006.01)i, A01N37/22(2006.01)i, A01N37/50(2006.01)i, A01N43/38(2006.01)i, A01N43/40(2006.01)i, A01N43/54(2006.01)i, A01N43/56(2006.01)i, A01N43/84(2006.01)i, A01N47/24(2006.01)i, A01N47/34(2006.01)i, According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A01N43/653, A01N37/22, A01N37/50, A01N43/38, A01N43/40, A01N43/54, A01N43/56, A01N43/84, A01N47/24, A01N47/34, A01P3/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2011/070742 A1 (KUREHA CORP.), 16 June 2011 (16.06.2011), claims; paragraphs [0042] to [0078], [0178], [0190] to [0193] (Family: none)	1-15
Y	JP 2-286664 A (BASF AG.), 26 November 1990 (26.11.1990), claims; page 2, lower left column, line 17 to page 3, upper left column, line 6 & EP 390022 A2 & US 5057532 A & DE 3909862 A1 & CA 2011085 A	1-11, 13-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 04 September, 2012 (04.09.12)		Date of mailing of the international search report 11 September, 2012 (11.09.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064547

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 06-087703 A (Shell International Research Maatschappij B.V.), 29 March 1994 (29.03.1994), claims & GB 2269101 A & DE 4325517 A1 & FR 2694160 A	1-11, 13-15
A	JP 62-039581 A (Imperial Chemical Industries PLC.), 20 February 1987 (20.02.1987), claims; page 11, lower right column, line 3 to page 12, upper left column, line 11 & EP 223327 B & US 4999043 A & GB 2184113 B & DE 3682023 A1	1-15
A	JP 62-192371 A (Imperial Chemical Industries PLC.), 22 August 1987 (22.08.1987), claims; page 11, lower right column, line 3 to page 12, upper left column, line 16 & EP 233714 A1 & US 4923502 A & GB 2188629 B & DE 3778054 A1 & CN 8702121 A	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064547

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

A01P3/00(2006.01) i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. A01N43/653(2006.01)i, A01N37/22(2006.01)i, A01N37/50(2006.01)i, A01N43/38(2006.01)i,
 A01N43/40(2006.01)i, A01N43/54(2006.01)i, A01N43/56(2006.01)i, A01N43/84(2006.01)i,
 A01N47/24(2006.01)i, A01N47/34(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. A01N43/653, A01N37/22, A01N37/50, A01N43/38, A01N43/40, A01N43/54, A01N43/56, A01N43/84, A01N47/24,
 A01N47/34, A01P3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	WO 2011/070742 A1 (KUREHA CORPORATION) 2011.06.16, 特許請求の範囲, [0042]~[0078], [0178], [0190]~[0193], (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2-286664 A (ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシヤフト) 1990.11.26, 特許請求の範囲, 2頁左下欄17行~3頁左上欄6行, & EP 390022 A2 & US 5057532 A & DE 3909862 A1 & CA 2011085 A	1-11, 13-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 04.09.2012	国際調査報告の発送日 11.09.2012
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 坂崎 恵美子	4H	9451
	電話番号 03-3581-1101 内線 3443		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 06-087703 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マー チヤツピイ・ベー・ウイ) 1994. 03. 29, 特許請求の範囲等, & GB 2269101 A & DE 4325517 A1 & FR 2694160 A	1-11, 13-15
A	JP 62-039581 A (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピ ーエルシー) 1987. 02. 20, 特許請求の範囲, 1 1 頁右下欄 3 行～1 2 頁左上欄 1 1 行, & EP 223327 B & US 4999043 A & GB 2184113 B & DE 3682023 A1	1-15
A	JP 62-192371 A (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピ ーエルシー) 1987. 08. 22, 特許請求の範囲, 1 1 頁右下欄 3 行～1 2 頁左上欄 1 6 行, & EP 233714 A1 & US 4923502 A & GB 2188629 B & DE 3778054 A1 & CN 8702121 A	1-15