

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-270033

(P2010-270033A)

(43) 公開日 平成22年12月2日(2010.12.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 D 277/20 (2006.01)	C O 7 D 277/56	C S P 4 C O 3 3
C O 7 D 277/56 (2006.01)	A O 1 N 43/78	D 4 H O 1 1
A O 1 N 43/78 (2006.01)	A O 1 P 3/00	
A O 1 P 3/00 (2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2009-121865 (P2009-121865)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成21年5月20日 (2009. 5. 20)		住友化学株式会社
			東京都中央区新川二丁目27番1号
		(74) 代理人	100113000
			弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100151909
			弁理士 坂元 徹
		(72) 発明者	大平 大輔
			兵庫県宝塚市高司四丁目2番1号 住友化学株式会社内
		(72) 発明者	有本 翔
			兵庫県宝塚市高司四丁目2番1号 住友化学株式会社内

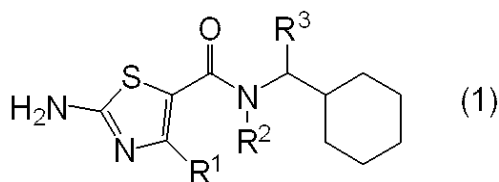
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミド化合物およびその植物病害防除用途

(57) 【要約】

【課題】優れた植物病害防除効力を有する化合物を提供すること。

【解決手段】式(1)



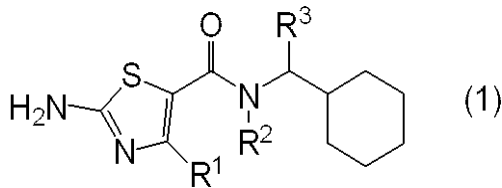
〔式中、 R^1 はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、C1-C4アルコキシ基、C1-C4アルキルチオ基、C1-C4アルキルスルフィニル基、C1-C4アルキルスルホニル基、C1-C5ハロアルキル基、C2-C5アルキル基又はC3-C5シクロアルキル基を表し、 R^2 は水素原子又はC1-C3アルキル基を表し、 R^3 は水素原子又はC1-C3アルキル基を表す。但し、 R^1 がC2-C5アルキル基である場合、該C2-C5アルキル基はシアノ基、C1-C4アルコキシ基、C1-C4アルキルチオ基、C1-C4アルキルスルフィニル基及びC1-C4アルキルスルホニル基からなる群より選ばれる1以上の基で置換されていてもよい。〕で示されるアミド化合物は、優れた植物病害防除効力を有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1)



〔式中、

R^1 はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、C 1－C 4アルコキシ基、C 1－C 4アルキルチオ基、C 1－C 4アルキルスルフィニル基、C 1－C 4アルキルスルホニル基、C 1－C 5ハロアルキル基、C 2－C 5アルキル基又はC 3－C 5シクロアルキル基を表し、
 R^2 は水素原子又はC 1－C 3アルキル基を表し、
 R^3 は水素原子又はC 1－C 3アルキル基を表す。

但し、 R^1 がC 2－C 5アルキル基である場合、該C 2－C 5アルキル基はシアノ基、C 1－C 4アルコキシ基、C 1－C 4アルキルチオ基、C 1－C 4アルキルスルフィニル基及びC 1－C 4アルキルスルホニル基からなる群より選ばれる1以上の基で置換されていてもよい。〕

で示されるアミド化合物又はその塩。

【請求項 2】

R^1 がハロゲン原子、C 1－C 5ハロアルキル基、C 2－C 5アルキル基又はC 3－C 5シクロアルキル基である請求項 1 記載のアミド化合物又はその塩。

【請求項 3】

R^1 がハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたメチル基である請求項 1 記載のアミド化合物又はその塩。

【請求項 4】

R^2 が水素原子又はメチル基であり、 R^3 が水素原子又はメチル基である請求項 1～3 いずれか一項記載のアミド化合物又はその塩。

【請求項 5】

請求項 1～4 いずれか一項記載のアミド化合物又はその塩を有効成分として含有する植物病害防除剤。

【請求項 6】

請求項 1～4 いずれか一項記載のアミド化合物又はその塩の有効量を植物又は土壤に施用する工程を有してなる植物病害の防除方法。

【請求項 7】

植物又は土壤に施用して、植物病害を防除するための請求項 1～4 いずれか一項記載のアミド化合物又はその塩の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アミド化合物およびその植物病害防除用途に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、植物病害を防除するための薬剤の開発が行われ、植物病害防除効力を有する化合物が見出されて、実用に供されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

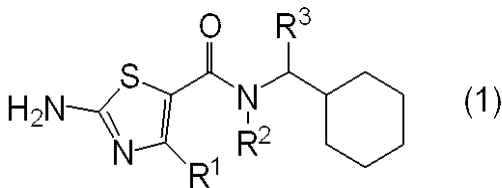
本発明は、優れた植物病害防除効力を有する化合物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者等は、優れた植物病害防除効力を有する化合物を見出すべく鋭意検討した結果、下記式(1)で示されるアミド化合物又はその塩が優れた植物病害防除効力を有することを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は式(1)



10

〔式中、 R^1 はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、C1-C4アルコキシ基、C1-C4アルキルチオ基、C1-C4アルキルスルフィニル基、C1-C4アルキルスルホニル基、C1-C5ハロアルキル基、C2-C5アルキル基又はC3-C5シクロアルキル基を表し、 R^2 は水素原子又はC1-C3アルキル基を表し、 R^3 は水素原子又はC1-C3アルキル基を表す。但し、 R^1 がC2-C5アルキル基である場合、該C2-C5アルキル基はシアノ基、C1-C4アルコキシ基、C1-C4アルキルチオ基、C1-C4アルキルスルフィニル基及びC1-C4アルキルスルホニル基からなる群より選ばれる1以上の基で置換されていてもよい。〕で示されるアミド化合物(以下、本発明化合物と記す。)又はその塩、本発明化合物又はその塩を有効成分として含有する植物病害防除剤(以下、本発明防除剤と記す。)及び本発明化合物又はその塩の有効量を植物又は土壤に処理する工程を有してなる植物病害の防除方法(以下、本発明防除方法と記す。)を提供する。

20

【発明の効果】

【0005】

本発明化合物は優れた植物病害防除効力を有することから、植物病害防除剤の有効成分として有用である。

【発明を実施するための形態】

【0006】

本発明において、式(1)で示されるアミド化合物における各置換基としては、具体的には例えば以下のものが挙げられる。

R^1 で示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、

C1-C4アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基及びブトキシ基が挙げられ、

C1-C4アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基及びブチルチオ基が挙げられ、

C1-C4アルキルスルフィニル基としては、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、プロピルスルフィニル基及びブチルスルフィニル基が挙げられ、

C1-C4アルキルアルキルスルホニル基としては、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基及びブチルスルホニル基が挙げられ、

C1-C5ハロアルキル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、プロモメチル基、ジプロモメチル基、ヨードメチル基、クロロジフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、2-クロロエチル基、2-プロモエチル基、2-ヨードエチル基、3-フルオロプロピル基、3, 3-ジフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、ヘプタフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基、3-プロモプロピル基、3-ヨードプロピル基、4-フルオロブチル基、4, 4-ジフルオロブチル基、ノナフルオロブチル基、4-クロロブチル基、4-プロモブチル基、4-ヨードブチル基、5-フルオロペンチル基、5, 5-ジフルオロペンチル基、ウンデカフルオロペンチル基、5-クロロペンチル基、5-プロモペンチル基及び

30

40

50

5-ヨードペンチル基が挙げられ、
C2-C5アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基及びペンチル基が挙げられ、

シアノ基、C1-C4アルコキシ基、C1-C4アルキルチオ基、C1-C4アルキルスルフィニル基及びC1-C4アルキルスルホニル基からなる群より選ばれる1以上の基で置換されたC2-C5アルキル基としては、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基、5-シアノペンチル基、2-メトキシエチル基、3-メトキシプロピル基、4-メトキシブチル基、5-メトキシペンチル基、2-メチルチオエチル基、3-メチルチオプロピル基、4-メチルチオブチル基、5-メチルチオペンチル基、2-メチルスルフィニルエチル基、3-メチルスルフィニルプロピル基、4-メチルスルフィニルブチル基、5-メチルスルフィニルペンチル基、2-メチルスルホニルエチル基、3-メチルスルホニルプロピル基、4-メチルスルホニルブチル基及び5-メチルスルホニルペンチル基が挙げられ、

10

C3-C5シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基及びシクロペンチル基が挙げられる。

【0007】

R²で示されるC1-C3アルキル基としては、メチル基、エチル基及びプロピル基が挙げられる。

【0008】

R³で示されるC1-C3アルキル基としては、メチル基、エチル基及びプロピル基が挙げられる。

20

【0009】

本発明化合物の態様としては、例えば以下のものが挙げられる。

式(1)において、R³が水素原子であるアミド化合物；

式(1)において、R³がメチル基であるアミド化合物；

式(1)において、R³がエチル基であるアミド化合物；

式(1)において、R³がプロピル基であるアミド化合物；

【0010】

式(1)において、R²が水素原子であるアミド化合物；

式(1)において、R²が水素原子であり、R³が水素原子であるアミド化合物；

30

式(1)において、R²が水素原子であり、R³がメチル基であるアミド化合物；

式(1)において、R²がメチル基であるアミド化合物；

式(1)において、R²がメチル基であり、R³が水素原子であるアミド化合物；

式(1)において、R²がメチル基であり、R³がメチル基であるアミド化合物；

【0011】

式(1)において、R¹がハロゲン原子又はC1-C5ハロアルキル基であるアミド化合物；

式(1)において、R¹がハロゲン原子又はハロゲン原子で置換されたメチル基であるアミド化合物；

式(1)において、R¹が塩素原子又は臭素原子であるアミド化合物；

40

式(1)において、R¹が塩素原子、臭素原子、トリフルオロメチル基又はジフルオロメチル基であるアミド化合物；

式(1)において、R²が水素原子又はメチル基であるアミド化合物；

式(1)において、R³が水素原子又はメチル基であるアミド化合物；

式(1)において、R²が水素原子又はメチル基であり、R³が水素原子又はメチル基であるアミド化合物；

【0012】

式(1)において、R¹がハロゲン原子又はC1-C5ハロアルキル基であり、R²が水素原子又はメチル基であるアミド化合物；

式(1)において、R¹がハロゲン原子又はハロゲン原子で置換されたメチル基であり、

50

R^2 が水素原子又はメチル基であるアミド化合物；

式（１）において、 R^1 が塩素原子又は臭素原子であり、 R^2 が水素原子又はメチル基であるアミド化合物；

式（１）において、 R^1 が塩素原子、臭素原子、トリフルオロメチル基又はジフルオロメチル基であり、 R^2 が水素原子又はメチル基であるアミド化合物；

【００１３】

式（１）において、 R^1 がハロゲン原子又はＣ１－Ｃ５ハロアルキル基であり、 R^2 が水素原子又はメチル基であり、 R^3 が水素原子又はメチル基であるアミド化合物；

式（１）において、 R^1 がハロゲン原子又はハロゲン原子で置換されたメチル基であり、 R^2 が水素原子又はメチル基であり、 R^3 が水素原子又はメチル基であるアミド化合物；

式（１）において、 R^1 が塩素原子又は臭素原子であり、 R^2 が水素原子又はメチル基であり、 R^3 が水素原子又はメチル基であるアミド化合物；

式（１）において、 R^1 が塩素原子、臭素原子、トリフルオロメチル基又はジフルオロメチル基であり、 R^2 が水素原子又はメチル基であり、 R^3 が水素原子又はメチル基であるアミド化合物；

【００１４】

式（１）において、 R^1 が塩素原子であるアミド化合物；

式（１）において、 R^1 が塩素原子であり、 R^2 が水素原子であるアミド化合物；

式（１）において、 R^1 が塩素原子であり、 R^3 が水素原子であるアミド化合物；

式（１）において、 R^1 が臭素原子であるアミド化合物；

式（１）において、 R^1 が臭素原子であり、 R^2 が水素原子であるアミド化合物；

式（１）において、 R^1 が臭素原子であり、 R^3 が水素原子であるアミド化合物；

式（１）において、 R^1 がジフルオロメチル基であるアミド化合物；

式（１）において、 R^1 がジフルオロメチル基であり、 R^2 が水素原子であるアミド化合物；

式（１）において、 R^1 がジフルオロメチル基であり、 R^3 が水素原子であるアミド化合物；

式（１）において、 R^1 がトリフルオロメチル基であるアミド化合物；

式（１）において、 R^1 がトリフルオロメチル基であり、 R^2 が水素原子であるアミド化合物；

及び、

式（１）において、 R^1 がトリフルオロメチル基であり、 R^3 が水素原子であるアミド化合物。

【００１５】

本明細書においては、２つ以上の異性体が１つの共通の構造式で表されることがあるが、ある構造式は、それで表わされる全ての幾何異性体、光学異性体、立体異性体、互変異性体等の異性体および異性体混合物を含む。

【００１６】

次に、本発明化合物の製造法について説明する。

本発明化合物は、例えば以下の（製造法１）～（製造法３）により製造することができる。

【００１７】

（製造法１）

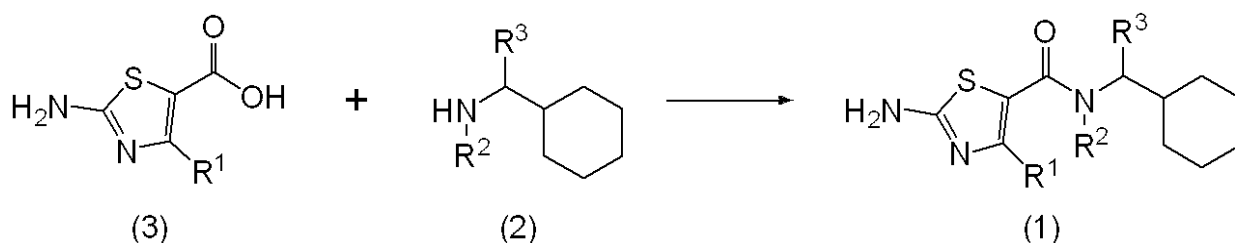
本発明化合物又はその塩（例えば、塩酸塩が挙げられる。）は、化合物（２）又はその塩（例えば、塩酸塩及び臭化水素酸塩が挙げられる。）と化合物（３）とを、脱水縮合剤の存在下に反応させることにより製造することができる。

10

20

30

40



〔式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記と同じ意味を表す。〕

該反応は、通常溶媒の存在下で行われる。

該反応に用いられる溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン（以下、THFと記す場合がある。）、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル（以下、MTBEと記す場合がある。）等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、N、N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFと記す場合がある。）等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド（以下、DMSOと記す場合がある。）等のスルホキシド類及びこれらの混合物が挙げられる。

該反応に用いられる脱水縮合剤としては、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩（以下、WSCと記す。）、ベンゾトリアゾール-1-イルオキシ) トリス(ジメチルアミノ)ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート（以下、BOP試薬と記す。）及び1,3-ジシクロヘキシルカルボジイミド等が挙げられる。

化合物(3) 1モルに対して、化合物(2)が通常1～3モルの割合、脱水縮合剤が通常1～5モルの割合で用いられる。

該反応の反応温度は、通常0～200℃の範囲であり、反応時間は通常1～24時間の範囲である。

該反応において、BOP試薬を使用する場合は、必要に応じて塩基の存在下で反応を行う。かかる塩基としては、例えばトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等の第3級アミン類及びピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物類等が挙げられる。

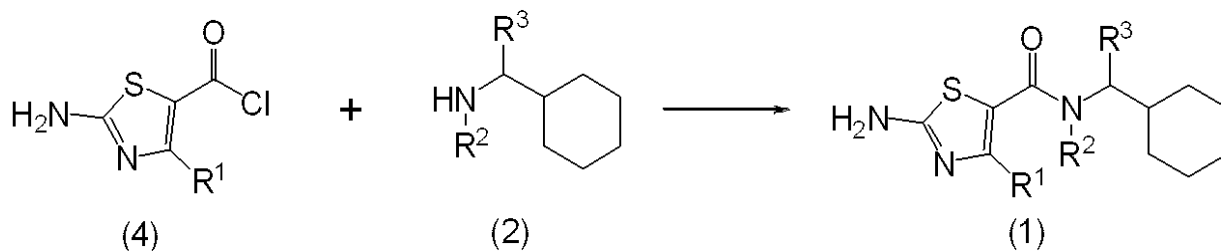
化合物(3) 1モルに対して、塩基が通常1～10モルの割合で用いられる。

反応終了後は、反応混合物に水を加えた後、有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、本発明化合物を単離することができる。単離された本発明化合物は、クロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0018】

（製造法2）

本発明化合物は、化合物(2)又はその塩（例えば、塩酸塩及び臭化水素酸塩が挙げられる。）と化合物(4)又はその塩（例えば、塩酸塩が挙げられる。）とを、塩基の存在下、反応させることにより製造することができる。



〔式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記と同じ意味を表す。〕

該反応は、通常溶媒の存在下で行われる。

該反応に用いられる溶媒としては、例えばTHF、エチレングリコールジメチルエーテル、MTBE等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢

酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、DMF等の酸アミド類、DMSO等のスルホキシド類及びこれらの混合物が挙げられる。

該反応に用いられる塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩類、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等の第3級アミン類及びピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物類等が挙げられる。

化合物(4) 1モルに対して、化合物(2)が通常1～3モルの割合、塩基が通常1～10モルの割合で用いられる。

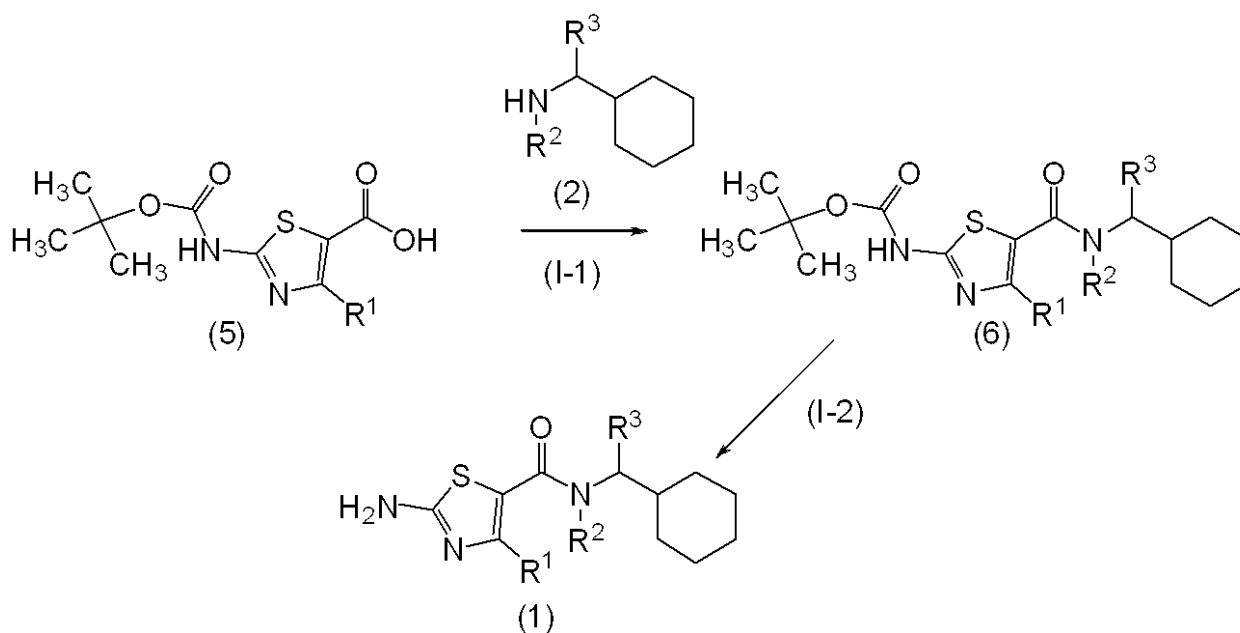
該反応の反応温度は通常-20～140℃の範囲であり、反応時間は通常0.1～24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、本発明化合物を単離することができる。単離された本発明化合物は、クロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0019】

(製造法3)

本発明化合物は、例えば化合物(5)から下記のスキームに従って製造することができる。



〔式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記と同じ意味を表す。〕

【0020】

工程(I-1)

化合物(6)は、化合物(5)と化合物(2)又はその塩(例えば、塩酸塩及び臭化水素酸塩が挙げられる。)とを、脱水縮合剤の存在下に反応させることにより製造することができる。

該反応は、通常溶媒の存在下で行われる。

該反応に用いられる溶媒としては、例えばTHF、エチレングリコールジメチルエーテル、MTBE等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、DMF等の酸アミド類、DMSO等のスルホキシド類及びこれらの混合物が挙げられる。

該反応に用いられる脱水縮合剤としては、WSC、BOP試薬及び1,3-ジシクロヘキシルカルボジイミド等が挙げられる。

化合物(5) 1モルに対して、化合物(2)が通常1～3モルの割合、脱水縮合剤が通常1～5モルの割合で用いられる。

該反応の反応温度は、通常 0 ～ 200 ℃ の範囲であり、反応時間は通常 1 ～ 24 時間の範囲である。

該反応において、BOP 試薬を使用する場合は、必要に応じて塩基の存在下で反応を行う。かかる塩基としては、例えばトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等の第 3 級アミン類及びピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物類等が挙げられる。

化合物 (5) 1 モルに対して、塩基が通常 1 ～ 10 モルの割合で用いられる。

反応終了後は、反応混合物に水を加えた後、有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、化合物 (6) を単離することができる。単離された化合物 (6) は、クロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

10

【0021】

工程 (I-2)

本発明化合物は、化合物 (6) の 1, 1-ジメチルエチルカーバメート基を脱保護することにより製造することができる。

例えば、酸を用いて脱保護する場合、該反応は、通常溶媒の存在下で行われる。

該反応に用いられる溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、DMSO 等のスルホキシド類、メタノール、エタノール、2-メチルエタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、水及びこれらの混合物が挙げられる。

20

該反応に用いられる酸としては、例えば塩酸、硫酸等の無機酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸が挙げられる。

化合物 (6) 1 モルに対して、酸は通常 1 モル～過剰量の割合で用いられる。

該反応の反応温度は、通常 0 ～ 150 ℃ の範囲であり、反応時間は通常 0.1 ～ 24 時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、本発明化合物を単離することができる。単離された本発明化合物は、クロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

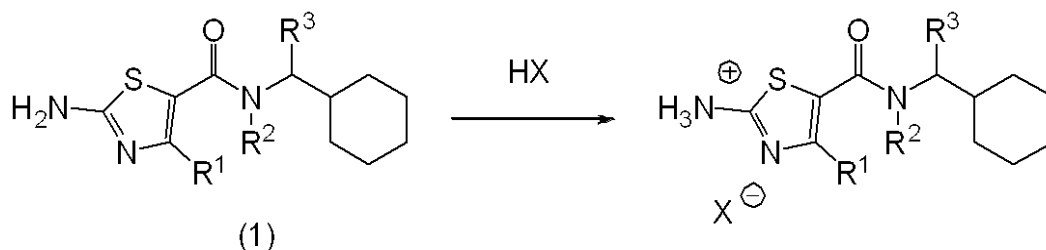
【0022】

本発明化合物は、農薬学上許容される塩の形態で存在し得る。本発明化合物の塩として本発明化合物と酸との塩が挙げられ、例えば、塩酸塩、臭化水素酸塩及び硫酸塩等の無機酸塩、並びに、メタンスルホン酸塩、ギ酸塩、酢酸塩及びトリフルオロ酢酸塩等の有機酸塩が挙げられる。

30

【0023】

本発明化合物と酸との塩は、本発明化合物を酸と反応させることにより製造することができる。



40

〔式中、R¹、R²及びR³は前記と同じ意味を表し、HXは酸を表す。〕

該反応は、無溶媒又は溶媒の存在下で行われる。

該反応に用いられる溶媒としては、例えばTHF、エチレングリコールジメチルエーテル、MTBE等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、水及びこれらの混合物が挙げられる。

該反応に用いられる酸としては、例えば塩酸、臭化水素酸、硫酸等の無機酸、酢酸、ト

50

リフルオロ酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸等の有機酸が挙げられる。

本発明化合物 1 モルに対して、酸が通常 1 ～ 100 モルの割合で用いられる。

該反応の反応温度は、通常 0 ～ 200 °C の範囲であり、反応時間は通常 1 ～ 24 時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物の濃縮、共沸及び塩による中和等により未反応の酸を除去する操作を行い、結晶として析出した本発明化合物と酸との塩を単離することができる。単離された本発明化合物と酸との塩は、洗浄することによりさらに精製することもできる。

【0024】

本発明化合物の製造に用いる中間体の一部は、市販されているか、公知の文献等に開示のある化合物である。

【0025】

本発明防除剤は、本発明化合物のみからなるものであってもよいが、通常は本発明化合物を、担体（固体担体、液体担体、ガス担体など）、界面活性剤、固着剤、分散剤、安定剤等の製剤用補助剤と混合して、水和剤、顆粒水和剤、フロアブル剤、粒剤、ドライフロアブル剤、乳剤、水性液剤、油剤、くん煙剤、エアゾール剤、マイクロカプセル剤等に製剤化して用いる。これらの製剤には本発明化合物が重量比で通常 0.1 ～ 99 %、好ましくは 0.2 ～ 90 % 含有される。

【0026】

製剤化の際に用いられる固体担体としては、例えば、粘土類（例えば、カオリン、珪藻土、合成含水酸化珪素、ろう石クレー、ベントナイト、酸性白土、タルク）、その他の無機鉱物（例えば、セリサイト、石英粉末、硫黄粉末、活性炭、炭酸カルシウム、水和シリカ）等の微粉末あるいは粒状物が挙げられ、液体担体としては、例えば、水、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン）、芳香族炭化水素類（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルナフタレン）、脂肪族炭化水素類（例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサノン、灯油）、エステル類（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル）、ニトリル類（例えば、アセトニトリル、イソブチロニトリル）、エーテル類（例えば、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル）、酸アミド類（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド）、ハロゲン化炭化水素類（例えば、ジクロロエタン、トリクロロエチレン、四塩化炭素）等が挙げられる。

【0027】

界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル類、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、アルキルアリアルエーテル類及びそのポリオキシエチレン化物、ポリオキシエチレングリコールエーテル類、多価アルコールエステル類、糖アルコール誘導体等が挙げられる。

【0028】

その他の製剤用補助剤としては、例えば固着剤、分散剤、増粘剤、濡れ剤、増量剤や酸化防止剤、具体的にはカゼイン、ゼラチン、多糖類（例えば、デンプン、アラビヤガム、セルロース誘導体、アルギン酸）、リグニン誘導体、ベントナイト、糖類、合成水溶性高分子（例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸類）、PAP（酸性りん酸イソプロピル）、BHT（2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール）、BHA（2-*tert*-ブチル-4-メトキシフェノールと3-*tert*-ブチル-4-メトキシフェノールとの混合物）、植物油、鉱物油、脂肪酸又はそのエステル等が挙げられる。

【0029】

植物病害を防除するために本発明防除剤を施用する方法は特に限定されないが、例えば茎葉散布等の植物体への処理、土壌処理等の植物の栽培地への処理、種子消毒等の種子への処理等が挙げられる。

【0030】

また、本発明防除剤を他の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、除草剤、植物生長調

10

20

30

40

50

節剤、薬害軽減剤、肥料または土壌改良剤と混合して用いることができ、また、このような他の剤と混合せずに同時に用いることもできる。

本発明防除剤と共に使用される殺菌剤としては、例えば以下のようなものが挙げられる。

【0031】

(1) アゾール系殺菌剤

プロピコナゾール (propiconazole)、プロチオコナゾール (prothioconazole)、トリアジメノール (triadimenol)、プロクロラズ (prochloraz)、ペンコナゾール (penconazole)、テブコナゾール (tebuconazole)、フルシラゾール (flusilazole)、ジニコナゾール (diniconazole)、ブロムコナゾール (bromiconazole)、エポキシコナゾール (epoxiconazole)、ジフェノコナゾール (difenoconazole)、シプロコナゾール (cyproconazole)、メトコナゾール (metconazole)、トリフルミゾール (triflumizole)、テトラコナゾール (tetraconazole)、マイクロブタニル (microbutanil)、フェンブコナゾール (fenbuconazole)、ヘキサコナゾール (hexaconazole)、フルキンコナゾール (fluquinconazole)、トリティコナゾール (triticonazole)、ビテルタノール (bitertanol)、イマザリル (imazalil)、フルトリアホル (flutriafol)、シメコナゾール (simeconazole)、イブコナゾール (ipconazole) 等；

【0032】

(2) アミン系殺菌剤

フェンプロピモルフ (fenpropimorph)、トリデモルフ (tridemorph)、フェンプロピジン (fenpropidin)、スピロキサミン (spiroxamine) 等；

【0033】

(3) ベンズイミダゾール系殺菌剤

カルベンダジム (carbendazim)、ベノミル (benomyl)、チアベンダゾール (thiabendazole)、チオファネートメチル (thiophanate-Methyl) 等；

【0034】

(4) ジカルボキシイミド系殺菌剤

プロシミドン (procymidone)、イプロジオン (iprodione)、ビンクロゾリン (vinclozolin) 等；

【0035】

(5) アニリノピリミジン系殺菌剤

シプロディニル (cyprodinil)、ピリメタニル (pyrimethanil)、メパニピリム (mepanipyrim) 等；

【0036】

(6) フェニルピロール系殺菌剤

フェンピクロニル (fenpiclonil)、フルジオキシニル (fludioxonil) 等；

【0037】

(7) ストロビルリン系殺菌剤

クレソキシムメチル (kresoxim-methyl)、アゾキシストロビン (azoxystrobin)、トリフロキシストロビン (trifloxystrobin)、フルオキサストロビン (fluoxastrobin)、ピコキシストロビン (picoxystrobin)、ピラクロストロビン (pyraclostrobin)、ジモキシストロビン (dimoxystrobin)、ピリベンカルブ (pyribencarb) 等；

b)、メトミノストロビン (metominostrobilin)、オリザストロビン (oryzastrobilin)、エネストロビン (enestrobilin) 等；

【0038】

(8) フェニルアמיד系殺菌剤

メタラキシル (metalexyl)、メタラキシルMまたはメフェノキサム (metalexyl-M or mafenoxam)、ベナラキシル (benalexyl)、ベナラキシルMまたはキララキシル (benalexyl-M or kiralexyl) 等；

【0039】

(9) カルボン酸アミド系殺菌剤

ジメトモルフ (dimethomorph)、イプロバリカルブ (iprovalicarb)、ベンチアバリカルブイソプロピル (benthiavalicarb-isopropyl)、マンジプロパミド (mandipropamid)、バリフェナル (valiphenal)

【0040】

(10) カルボキサミド系殺菌剤

カルボキシ (carboxin)、メプロニル (mepronil)、フルトラニル (flutolanil)、チフルザミド (thi fluzamide)、フラメトピル (furametpyr)、ボスカリド (boscalid)、ペンチオピラド (penthiopyrad)、フルオピラン (fluopyram)、ビキサフェン (bixafen)、

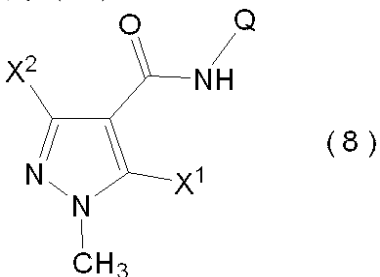
【0041】

(11) その他の殺菌剤

ジエトフェンカルブ；チウラム；フルアジナム；マンコゼブ；クロロタロニル；キャプタン；ジクロフルアニド；フォルペット；キノキシフェン；フェンヘキサミド；ファモキサドン；フェナミドン；ゾキサミド；エタボキサム；アミスルプロム；シアゾファミド；メトラフェノン；シフルフェナミド；プロキナジド；フルスルファミド；フルオピコリド；フォセチル；シモキサニル；ペンシクロン；トルクロホスメチル；カルプロパミド；ジクロシメット；フェノキサニル；トリシクラゾール；ピロキロン；プロベナゾール；イソチアニル；チアジニル；テブフロキン；ジクロメジン；カスガマイシン；フェリムゾン；フサライド；バリダマイシン；ヒドロキシイソキサゾール；イミノクタジン酢酸塩；イソプロチオラン；オキシソリニック酸；オキシテトラサイクリン；ストレプトマイシン；塩基性塩化銅；水酸化第二銅；塩基性硫酸銅；有機銅；硫黄など；

【0042】

式 (8)



〔式中、X¹は水素原子、またはハロゲン原子を表し、X²はメチル基、ジフルオロメチル基、又はトリフルオロメチル基を表し、Qは下記のいずれかの基

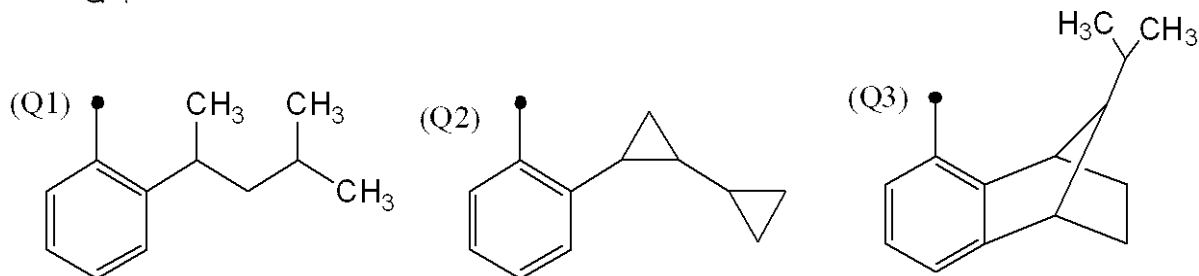
10

20

30

40

Q :

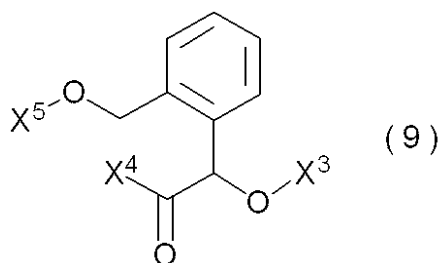


を表す。]

で示されるピラゾールカルボキサミド化合物；

【0043】

式(9)

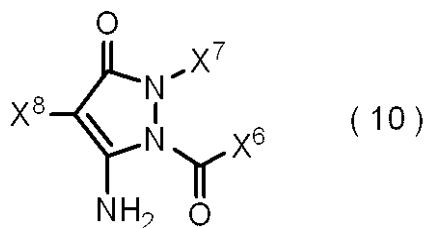


〔式中、 X^3 はメチル基、ジフルオロメチル基、またはエチル基を表し、 X^4 はメトキシ基、またはメチルアミノ基を表し、 X^5 はフェニル基、2-メチルフェニル基、または2,5-ジメチルフェニル基を表す。〕

で示される α -アルコキシフェニル酢酸化合物；

【0044】

式(10)



〔式中、 X^6 はメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、2-プロペニルオキシ基、2-プロピニルオキシ基、3-ブテニルオキシ基、3-ブチニルオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、または2-プロペニルチオ基を表し、 X^7 は1-メチルエチル基、または1-メチルプロピル基を表し、 X^8 は2-メチルフェニル基、または2,6-ジクロロフェニル基を表す。〕

で示されるピラゾリノン化合物。

【0045】

本発明防除剤と共に使用される殺虫剤としては、例えば以下のようなものが挙げられる。

40

(1) 有機リン系化合物

アセフェート (acephate)、りん化アルミニウム (Aluminium phosphide)、ブタチオホス (butathiofos)、キャドサホス (cadusafos)、クロルエトキシホス (chlorethoxyfos)、クロルフェンホス (chlorfenvinphos)、クロルピリホス (chlorpyrifos)、クロルピリホスメチル (chlorpyrifos-methyl)、シアノホス (cyanophos: CYAP)、ダイアジノン (diazinon)、DCIP (dichlorodiisopropyl ether)、ジクロフェンチオン (dichlofenthion: ECP)、ジクロロボス (dichlorvos: DDVP)、ジメトエート (dimethoate)、ジメチルビンホス (dimethylvinp

50

hos)、ジスルホトン(disulfoton)、EPN、エチオン(ethion)、エトプロホス(ethoprophos)、エトリムホス(etrifos)、フェンチオン(fenthion:MPP)、フェニトロチオン(fenitrothion:MEP)、ホスチアゼート(fosthiazate)、ホルモチオン(formothion)、りん化水素(Hydrogen phosphide)、イソフェンホス(isofenphos)、イソキサチオン(isoxathion)、マラチオン(malathion)、メスルフェンホス(mesulfenfos)、メチダチオン(methidathion:DMTP)、モノクロトホス(monocrotophos)、ナレド(naled:BRP)、オキシデプロホス(oxydeprofos:ESP)、パラチオン(parathion)、ホサロン(phosalone)、ホスメット(phosmet:PMP)、ピリミホスメチル(pirimiphos-methyl)、ピリダフェンチオン(pyridafenthion)、キナルホス(quinalphos)、フェントエート(phenthoate:PAP)、プロフェノホス(profenofos)、プロパホス(propaphos)、プロチオホス(prothi ofos)、ピラクロホス(pyraclorfos)、サリチオン(salithion)、スルプロホス(sulprofos)、テブピリムホス(tebupirimfos)、テメホス(temephos)、テトラクロルビンホス(tetrachlorvinphos)、テルブホス(terbufos)、チオメトン(thiometon)、トリクロルホン(trichlorphon:DEP)、バミドチオン(vamidothion)、フォレート(phorate)、カズサホス(cadusafos)等；

【0046】

(2) カーバメート系化合物

アラニカルブ(alanycarb)、ベンダイオカルブ(bendiocarb)、ベンフラカルブ(benfuracarb)、BPMC、カルバリル(carbaryl)、カルボフラン(carbofuran)、カルボスルファン(carbosulfan)、クロエトカルブ(cloethocarb)、エチオフエンカルブ(ethiofencarb)、フェノブカルブ(fenobucarb)、フェノチオカルブ(fenothiocarb)、フェノキシカルブ(fenoxycarb)、フラチオカルブ(furathiocarb)、イソプロカルブ(isoprocarb:MIPC)、メトルカルブ(metolcarb)、メソミル(methomyl)、メチオカルブ(methiocarb)、NAC、オキサミル(oxamyl)、ピリミカーブ(pirimicarb)、プロポキスル(propoxur:PHC)、XMC、チオジカルブ(thiodicarb)、キシリルカルブ(xyllylcarb)、アルジカルブ(aldicarb)等；

【0047】

(3) 合成ピレスロイド系化合物

アクリナトリン(acrinathrin)、アレスリン(allethrin)、ベンフルスリン(benfluthrin)、ベーターシフルトリン(beta-cyfluthrin)、ビフェントリン(bifenthrin)、シクロプロトリン(cycloprothrin)、シフルトリン(cyfluthrin)、シハロトリン(cyhalothrin)、シペルメトリン(cypermethrin)、デルタメトリン(deltamethrin)、エスフェンバレレート(esfenvalerate)、エトフェンプロックス(ethofenprox)、フェンプロパトリン(fenpropathrin)、フェンバレレート(fenvalerate)、フルシトリネート(flucythrinate)、フルフェンプロックス(flufenoprox)、フルメスリン(flumethrin)、フルバリネート(flualinate)、ハルフェンプロックス(halfenprox)、イミプロトリン(imiprothrin)、ペルメトリン(permethrin)、プラレトリン(prallethrin)、ピレトリン(pyrethrins)、レスメトリン(resmethrin)、シグマーサイパーメスリン(sigma-cypermethrin)、シラフルオフ

エン (silaflofen)、テフルトリン (tefluthrin)、トラロメトリン (tralomethrin)、トランスフルトリン (transfluthrin)、テトラメトリン (tetramethrin)、フェノトリン (phenothrin)、シフェノトリン (cyphenothrin)、アルファシベルメトリン (alpha-cypermethrin)、ゼータシベルメトリン (zeta-cypermethrin)、ラムダシハロトリン (lambda-cyhalothrin)、フラメトリン (furamethrin)、タウフルバリネート (tau-fluvalinate)、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-(メトキシメチル)ベンジル (EZ)-(1RS, 3RS; 1RS, 3SR)-2, 2-ジメチル-3-プロプ-1-エニルシクロプロパンカルボキシレート、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル (EZ)-(1RS, 3RS; 1RS, 3SR)-2, 2-ジメチル-3-プロプ-1-エニルシクロプロパンカルボキシレート、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-(メトキシメチル)ベンジル (1RS, 3RS; 1RS, 3SR)-2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロベニル)シクロプロパンカルボキシレート等;

10

【0048】

(4) ネライストキシン系化合物

カルタップ (cartap)、ベンスルタップ (bensultap)、チオシクラム (thiocyclam)、モノスルタップ (monosultap)、ビスルタップ (bisultap) 等;

20

【0049】

(5) ネオニコチノイド系化合物

イミダクロプリド (imidacloprid)、ニテンピラム (nitenpyram)、アセタミプリド (acetamiprid)、チアメトキサム (thiamethoxam)、チアクロプリド (thiacloprid)、ジノテフラン (dinotefuran)、クロチアニジン (clothianidin) 等;

【0050】

(6) ベンゾイル尿素系化合物

クロルフルアズロン (chlorfluazuron)、ビストリフルロン (bistrifluron)、ジアフェンチウロン (diafenthiuron)、ジフルベンズロン (diflubenzuron)、フルアズロン (fluazuron)、フルシクロクスロン (flucycloxaduron)、フルフェノクスロン (flufenoxuron)、ヘキサフルムロン (hexaflumuron)、ルフエヌロン (lufenuron)、ノバルロン (novaluron)、ノビフルムロン (noviflumuron)、テフルベンズロン (teflubenzuron)、トリフルムロン (triflumuron)、トリアズロン等;

30

【0051】

(7) フェニルピラゾール系化合物

アセトプロール (acetoprole)、エチプロール (ethiprole)、フィプロニル (fipronil)、バニリプロール (vaniliprole)、ピリプロール (pyriprole)、ピラフルプロール (pyrafluprole) 等;

40

【0052】

(8) Btトキシン系殺虫剤

バチルス・チューリンゲンシス菌由来の生芽胞および産生結晶毒素、並びにそれらの混合物;

【0053】

(9) ヒドラジン系化合物

クロマフェノジド (chromafenozide)、ハロフェノジド (halofenozide)、メトキシフェノジド (methoxyfenozide)、テブフェノジド (tebufenozide) 等;

【0054】

50

(10) 有機塩素系化合物

アルドリン (aldrin)、ディルドリン (dieldrin)、ジエノクロル (dienochlor)、エンドスルファン (endosulfan)、メトキシクロル (methoxychlor) 等；

【0055】

(11) 天然系殺虫剤

マシン油 (machine oil)、硫酸ニコチン (nicotine-sulfate)；

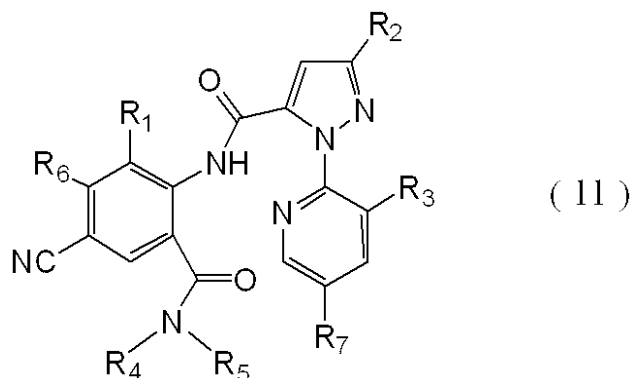
【0056】

(12) その他の殺虫剤

アベルメクチン (avermectin-B)、ブロモプロピレート (bromopropylate)、ブプロフェジン (buprofezin)、クロルフェナピル (chlorphenapyr)、シロマジン (cyromazine)、D-D (1, 3-Dichloropropene)、エマメクチンベンゾエート (emamectin-benzoate)、フェナザキン (fenazaquin)、フルピラゾホス (flupyrazofos)、ハイドロプレネ (hydroprene)、メトプレネ (methoprene)、インドキサカルブ (indoxacarb)、メトキサジアゾン (methoxadiazon)、ミルベマイシンA (milbemycin-A)、ピメトロジン (pymetrozine)、ピリダリル (pyridalyl)、ピリプロキシフェン (pyriproxyfen)、スピノサッド (spinosad)、スルフラミド (sulfluramid)、トルフェンピラド (tolfenpyrad)、トリアゼメイト (triazamate)、フルベンジアミド (flubendiamide)、レピメクチン (lepimectin)、亜ひ酸 (Arsenic acid)、ベンクロチアズ (benclothiaz)、石灰窒素 (Calcium cyanamide)、石灰硫黄合剤 (Calcium polysulfide)、クロルデン (chlorthane)、DDT、DSP、フルフェネリウム (flufenimer)、フロニカミド (flonicamid)、フルリムフェン (flurimfen)、ホルメタネート (formetanate)、メタム・アンモニウム (metam-ammonium)、メタム・ナトリウム (metam-sodium)、臭化メチル (Methyl bromide)、ニディノテフラン (nidinotefuran)、オレイン酸カリウム (Potassium oleate)、プロトリフェンビュート (protrifenbute)、スピロメシフェン (spiromesifen)、硫黄 (Sulfur)、メタフルミゾン (metaflumizone)、スピロテトラマト (spirotetramat)、ピリフルキナゾン (pyrifluquinazone)、スピネトラム (spinetoram)、クロラントラニリプロール (chlorantraniliprole)、

【0057】

式 (11)



[式中、

R₁は、Me、Cl、BrまたはF、

R₂は、F、Cl、Br、C₁–C₄ハロアルキル、またはC₁–C₄ハロアルコキシ

、
R₃は、F、ClまたはBr、

R₄は、H、1個またはそれ以上のハロゲン原子；CN；SMe；S(O)Me；S(O)₂MeおよびOMeで置換されていてもよいC₁–C₄アルキル、C₃–C₄アルケニル、C₃–C₄アルキニル、または、C₃–C₅シクロアルキルアルキル、

R₅は、HまたはMe、

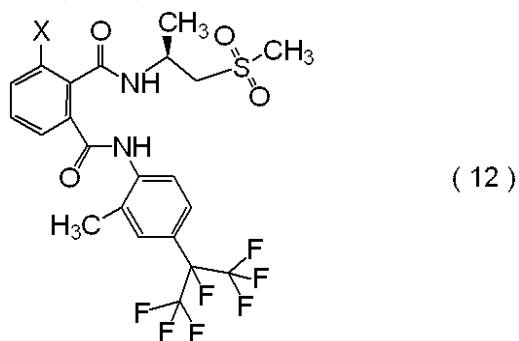
R₆は、H、FまたはCl、

R₇は、H、FまたはClを表す。]で示される化合物、

【0058】

10

式(12)



20

[式中、Xは、Cl、BrまたはIを表す。]
で示される化合物。

【0059】

本発明防除剤と共に使用される殺ダニ剤（殺ダニ活性成分）としては、例えばアセキノシル（acequinocyl）、アミトラズ（amitraz）、ベンゾキシメート（benzoximate）、ビフェナゼート（bifenaate）、フェニソプロモレート（bromopropylate）、キノメチオネート（chinomethionat）、クロルベンジレート（chlorobenzilate）、CPCBS（chlorfenson）、クロフェンテジン（clofentezine）、シフルメトフェン（cyflumetofen）、ケルセン（ジコホル：dicofol）、エトキサゾール（etoxazole）、酸化フェンブタスズ（fenbutatin oxide）、フェノチオカルブ（fenoithiocarb）、フェンピロキシメート（fenpyroximate）、フルアクリピリム（fluacrypyrim）、フルプロキシフェン（fluproxyfen）、ヘキシチアゾクス（hexythiazox）、プロパルギット（propargite：BPPS）、ポリナクチン複合体（polynactins）、ピリダベン（pyridaben）、ピリミジフェン（Pyrimidifen）、テブフェンピラド（tebufenpyrad）、テトラジホン（tetradifon）、スピロディクロフェン（spirodiclofen）、スピロメシフェン（spiromesifen）、スピロテトラマット（spirotetramat）、アミドフルメット（amidoflumet）、シエノピラフェン（cyenopyrafen）等が挙げられる。

30

40

【0060】

本発明防除剤と共に使用される殺線虫剤（殺線虫活性成分）としては、例えば、DCIP、フォスチアゼート（fosthiazate）、塩酸レバミゾール（levamisol）、メチルイソチオシアネート（methyisothiocyanate）、酒石酸モランテル（morantel tartarate）、イミシアホス（imicyafos）等が挙げられる。

【0061】

本発明防除剤と共に使用される薬害軽減剤（薬害軽減活性成分）としては、例えば、1,8-ナフタリックアンヒドライド（1,8-naphthalic anhydrid

50

e)、チョメトリニル (cyometrinil)、オキサベトリニル (oxabetrinil)、フルクソフェニン (fluxofenim)、フルラゾール (flurazole)、ベノキサコール (benoxacor)、ジクロルミド (dichlormid)、フリラゾール (furilazole)、フェンクロリム (fencloirim)、ダイムロン (daimuron)、クミルロン (cumyluron)、ジメピペレート (dimepiperate)、クロキントセットメキシル (cloquintoacet-mexyl)、フェンクロラゾールエチル (fenchlorazole-ethyl)、メフェンピルジエチル (mefenpyr-diethyl)、イソキサジフェンエチル (isoxadifen-ethyl) 等が挙げられる。

【0062】

本発明防除剤と共に使用される植物生長調節剤 (植物生長調節活性成分) としては、例えば、エテホン (ethephon)、クロルメコート (chlormequat-chloride)、メピコート (mepiquat-chloride)、等が挙げられる。

【0063】

本発明防除剤を、何らかの方法により除草剤耐性を付与された作物に処理し、同時にまたは異なる時期にある種の除草剤を処理することにより、効果的かつ省力的に、高い「作物生育改善効果」を得ることもできる。ここで、「作物生育改善効果」とは、作物の虫害、病害、雑草害の防除などにより、結果的に作物収穫量の増加をもたらすこと等を意味する。

具体的には、イミダゾリノン系除草剤耐性を付与された作物、例えば Clearfield (登録商標) カノーラに、本発明防除剤とイマザピル等のイミダゾリノン系除草剤を、同時又は異なる時期に処理し、Clearfield カノーラの生育を改善することが出来る。また、グリホサート耐性が付与された作物、例えば Roundup Ready (登録商標) ワタや Roundup Ready 2 ダイズ (登録商標) に、本発明防除剤とグリホサートを、同時又は異なる時期に処理し、Roundup Ready トウモロコシや Roundup Ready 2 ダイズの生育を改善することが出来る。また、グルホシネート耐性が付与された作物、例えば Liberty Link (登録商標) トウモロコシに、本発明防除剤とグルホシネートを、同時または異なる時期に処理することにより、Liberty Link ワタの生育を改善することが出来る。

【0064】

本発明防除剤の施用量は、気象条件、製剤形態、施用時期、施用方法、施用場所、対象病害、対象作物等によっても異なるが、本発明防除剤中の本発明化合物量で 10 アールあたり、通常 1~500 g、好ましくは 2~200 g である。乳剤、水和剤、懸濁剤等は通常水で希釈して施用されるが、その場合の希釈後の本発明化合物濃度は、通常 0.0005~2 重量%、好ましくは 0.005~1 重量%であり、粉剤、粒剤等は通常希釈することなくそのまま施用される。種子への処理においては、種子 1 Kg に対して本発明防除剤中の本発明化合物量で、通常 0.001~100 g、好ましくは 0.01~50 g の範囲で施用される。

【0065】

本発明防除剤は、畑、水田、芝生、果樹園等の農耕地における植物病害の防除剤として使用することができる。本発明防除剤は、以下に挙げられる「作物」等を栽培する農耕地等において、当該農耕地の病害を防除することができる。

【0066】

農作物；トウモロコシ、イネ、コムギ、オオムギ、ライムギ、エンバク、ソルガム、ワタ、ダイズ、ピーナッツ、ソバ、テンサイ、ナタネ、ヒマワリ、サトウキビ、タバコ等、野菜；ナス科野菜 (ナス、トマト、ピーマン、トウガラシ、ジャガイモ等)、ウリ科野菜 (キュウリ、カボチャ、ズッキーニ、スイカ、メロン等)、アブラナ科野菜 (ダイコン、カブ、セイヨウワサビ、コールラビ、ハクサイ、キャベツ、カラシナ、ブロッコリー、カリフラワー等)、キク科野菜 (ゴボウ、シュンギク、アーティチョーク、レタス等)、ユ

10

20

30

40

50

リ科野菜（ネギ、タマネギ、ニンニク、アスパラガス）、セリ科野菜（ニンジン、パセリ、セロリ、アメリカボウフウ等）、アカザ科野菜（ハウレンソウ、フダンソウ等）、シソ科野菜（シソ、ミント、バジル等）、イチゴ、サツマイモ、ヤマノイモ、サトイモ、ヤトロファ等、

花卉、

観葉植物、

果樹；仁果類（リンゴ、セイヨウナシ、ニホンナシ、カリン、マルメロ等）、核果類（モモ、スモモ、ネクタリン、ウメ、オウトウ、アンズ、プルーン等）、カンキツ類（ウンシュウミカン、オレンジ、レモン、ライム、グレープフルーツ等）、堅果類（クリ、クルミ、ハシバミ、アーモンド、ピスタチオ、カシューナッツ、マカダミアナッツ等）、液果類（ブルーベリー、クランベリー、ブラックベリー、ラズベリー等）、ブドウ、カキ、オリーブ、ビワ、バナナ、コーヒー、ナツメヤシ、ココヤシ等、

果樹以外の樹；チャ、クワ、花木、街路樹（トネリコ、カバノキ、ハナミズキ、ユーカリ、イチョウ、ライラック、カエデ、カシ、ポプラ、ハナズオウ、フウ、プラタナス、ケヤキ、クロベ、モミノキ、ツガ、ネズ、マツ、トウヒ、イチイ）等。

【0067】

上記「作物」には、イソキサフルトール等のHPPD阻害剤、イマゼタピル、チフェンスルフロンメチル等のALS阻害剤、EPSP合成酵素阻害剤、グルタミン合成酵素阻害剤、プロモキシニル、ジカンバ等の除草剤に対する耐性が、古典的な育種法、もしくは遺伝子組換え技術により付与された作物も含まれる。

【0068】

古典的な育種法により耐性が付与された「作物」の例として、イマゼタピル等のイミダゾリノン系除草剤耐性のClearfield（登録商標）カノーラ、チフェンスルフロンメチル等のスルホニルウレア系ALS阻害型除草剤耐性のSTSダイズ等がある。また、遺伝子組換え技術により耐性が付与された「作物」の例として、グリホサートやグルホシネート耐性のトウモロコシ品種があり、RoundupReady（登録商標）、RoundupReady2（登録商標）及びLibertyLink（登録商標）等の商品名ですでに販売されている。

【0069】

上記「作物」には、遺伝子組換え技術を用いて、例えば、バチルス属で知られている選択的毒素等を合成する事が可能となった植物も含まれる。

このような遺伝子組換え植物で発現される毒素として、バチルス・セレウスやバチルス・ポピリエ由来の殺虫性タンパク；バチルス・チューリンゲンシス由来のCry1Ab、Cry1Ac、Cry1F、Cry1Fa2、Cry2Ab、Cry3A、Cry3Bb1またはCry9C等の δ -エンドトキシン、VIP1、VIP2、VIP3またはVIP3A等の殺虫タンパク；線虫由来の殺虫タンパク；さそり毒素、クモ毒素、ハチ毒素または昆虫特異的神経毒素等動物によって産生される毒素；糸状菌類毒素；植物レクチン；アグルチニン；トリプシン阻害剤、セリンプロテアーゼ阻害剤、パタチン、シスタチン、パパイン阻害剤等のプロテアーゼ阻害剤；リシン、トウモロコシ-RIP、アブリン、ルフィン、サボリン、ブリオジン等のリボゾーム不活性化タンパク（RIP）；3-ヒドロキシステロイドオキシダーゼ、エクジステロイド-UDP-グルコシルトランスフェラーゼ、コレステロールオキシダーゼ等のステロイド代謝酵素；エクダイソン阻害剤；HMG-CoAリダクターゼ；ナトリウムチャンネル、カルシウムチャンネル阻害剤等のイオンチャンネル阻害剤；幼若ホルモンエステラーゼ；利尿ホルモン受容体；スチルベンシンターゼ；ビベンジルシンターゼ；キチナーゼ；グルカナーゼ等が挙げられる。

【0070】

またこのような遺伝子組換え植物で発現される毒素には、Cry1Ab、Cry1Ac、Cry1F、Cry1Fa2、Cry2Ab、Cry3A、Cry3Bb1又はCry9C等の δ -エンドトキシンタンパク、VIP1、VIP2、VIP3またはVIP3A等の殺虫タンパクのハイブリッド毒素、一部を欠損した毒素、修飾された毒素も含まれる。ハイブリッド毒素は組換え技術を用いて、これらタンパクの異なるドメインの新しい組み合わせによって作り出される。一部を欠損した毒素としては、アミノ酸配列の一部を欠損したCry1Abが知られている。修飾された毒素としては、天然型の毒素の

10

20

30

40

50

アミノ酸の1つ又は複数の置換されている。

これら毒素の例及びこれら毒素を合成することができる組換え植物は、EP-A-0 374 753、WO 93/07278、WO 95/34656、EP-A-0 427 529、EP-A-451 878、WO 03/052073等に記載されている。

これらの組換え植物に含まれる毒素は、特に、甲虫目害虫、双翅目害虫、鱗翅目害虫への耐性を植物へ付与する。

【0071】

また、1つ若しくは複数の殺虫性の害虫抵抗性遺伝子を含み、1つ又は複数の毒素を発現する遺伝子組換え植物は既に知られており、いくつかのものは市販されている。これら遺伝子組換え植物の例として、YieldGard（登録商標）（Cry1Ab毒素を発現するトウモロコシ品種）、YieldGard Rootworm（登録商標）（Cry3Bb1毒素を発現するトウモロコシ品種）、YieldGard Plus（登録商標）（Cry1AbとCry3Bb1毒素を発現するトウモロコシ品種）、Herculex I（登録商標）（Cry1Fa2毒素とグルホシネートへの耐性を付与する為にホスフィノトリシン N-アサチルトランスフェラーゼ（PAT）を発現するトウモロコシ品種）、NuCOTN33B（Cry1Ac毒素を発現するワタ品種）、Bollgard I（登録商標）（Cry1Ac毒素を発現するワタ品種）、Bollgard II（登録商標）（Cry1AcとCry2Ab毒素とを発現するワタ品種）、VIPCOT（登録商標）（VIP毒素を発現するワタ品種）、NewLeaf（登録商標）（Cry3A毒素を発現するジャガイモ品種）、NatureGard（登録商標）Agrisure（登録商標）GT Advantage（GA21 グリホサート耐性形質）、Agrisure（登録商標）CB Advantage（Bt11コーンボーラー（CB）形質）、Protecta（登録商標）等が挙げられる。

【0072】

上記「作物」には、遺伝子組換え技術を用いて、選択的な作用を有する抗病原性物質を産生する能力を付与されたものも含まれる。

抗病原性物質の例として、PRタンパク等が知られている（PRPs、EP-A-0 392 225）。このような抗病原性物質とそれを産生する遺伝子組換え植物は、EP-A-0 392 225、WO 95/33 818、EP-A-0 353 191等に記載されている。

こうした遺伝子組換え植物で発現される抗病原性物質の例として、例えば、ナトリウムチャンネル阻害剤、カルシウムチャンネル阻害剤（ウイルスが産生するKP1、KP4、KP6毒素等が知られている。）等のイオンチャンネル阻害剤；スチルベンシンターゼ；ビベンジルシンターゼ；キチナーゼ；グルカナーゼ；PRタンパク；ペプチド抗生物質、ヘテロ環を有する抗生物質、植物病害抵抗性に関与するタンパク因子（植物病害抵抗性遺伝子と呼ばれ、WO 03/000906に記載されている。）等の微生物が産生する抗病原性物質等が挙げられる。

【0073】

また、上記「作物」には、古典的育種技術または遺伝子組換え技術を用い、先に述べたような除草剤耐性、害虫抵抗性、病害耐性等に関わる形質を2種以上付与された系統、および同類または異なる性質を有する遺伝子組換え植物同士を掛け合わせるにより親系統が有する2種以上の性質が付与された系統も含まれる。

【0074】

本発明により防除することができる植物病害としては、例えば糸状菌等が挙げられ、より詳しくは以下の病害を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

通常、本発明防除方法は、本発明防除剤を前記した本発明防除剤を施用する方法で用いることにより行われる。

【0075】

イネのいもち病（*Magnaporthe grisea*）、ごま葉枯病（*Cochliobolus miyabeanus*）、紋枯病（*Rhizoctonia solani*）、馬鹿苗病（*Gibberella fujikuroi*）；コムギの病害：うどんこ病（*Erysiphe graminis*）、赤かび病（*Fusarium graminearum*、*F. avenacerum*、*F. culmorum*、*Microdochium nivale*）、さび病（*Puccinia striiformis*、*P. graminis*、*P. recondita*）、紅色雪腐病（*Micronectriella nivale*）、雪腐小粒菌核病（*Typhula* sp.）、裸黒穂病（*Ustilago tritici*）、なまぐさ黒穂病（*Tilletia caries*）、眼紋病（*Pseudocercospora herpotrichoides*）、葉枯病（*Mycosphaerella gramin*

icola)、ふ枯病 (*Stagonospora nodorum*)、黄斑病 (*Pyrenophora tritici-repentis*) ;

オオムギの病害：うどんこ病 (*Erysiphe graminis*)、赤かび病 (*Fusarium graminearum*、*F. avenacerum*、*F. culmorum*、*Microdochium nivale*)、さび病 (*Puccinia striiformis*、*P. graminis*、*P. hordei*)、裸黒穂病 (*Ustilago nuda*)、雲形病 (*Rhynchosporium secalis*)、網斑病 (*Pyrenophora teres*)、斑点病 (*Cochliobolus sativus*)、斑葉病 (*Pyrenophora graminea*)、リゾクトニア属菌による苗立枯れ病 (*Rhizoctonia solani*) ;
カンキツ類の黒点病 (*Diaporthe citri*)、そうか病 (*Elsinoe fawcettii*)、果実腐敗病 (*Penicillium digitatum*、*P. italicum*)、フィトフトラ病 (*Phytophthora parasitica*、*Phytophthora citrophthora*) ;

10

リンゴのモニリア病 (*Monilinia mali*)、腐らん病 (*Valsa ceratosperma*)、うどんこ病 (*Podosphaera leucotricha*)、斑点落葉病 (*Alternaria alternata* apple pathotype)、黒星病 (*Venturia inaequalis*)、炭そ病 (*Glomerella cingulata*)、疫病 (*Phytophthora cactorum*) ;

ナシの黒星病 (*Venturia nashicola*、*V. pirina*)、黒斑病 (*Alternaria alternata* Japanese pear pathotype)、赤星病 (*Gymnosporangium haraeum*) ;

モモの灰星病 (*Monilinia fructicola*)、黒星病 (*Cladosporium carpophilum*)、フォモプシス腐敗病 (*Phomopsis* sp.) ;

【0076】

ブドウの黒とう病 (*Elsinoe ampelina*)、晩腐病 (*Glomerella cingulata*)、うどんこ病 (*Uncinula necator*)、さび病 (*Phakopsora ampelopsidis*)、ブラックロット病 (*Guignardia bidwellii*)、べと病 (*Plasmopara viticola*) ;

20

カキの炭そ病 (*Gloeosporium kaki*)、落葉病 (*Cercospora kaki*、*Mycosphaerella nawae*) ;

ウリ類の炭そ病 (*Colletotrichum lagenarium*)、うどんこ病 (*Sphaerotheca fuliginea*)、つる枯病 (*Mycosphaerella melonis*)、つる割病 (*Fusarium oxysporum*)、べと病 (*Pseudoperonospora cubensis*)、疫病 (*Phytophthora* sp.)、苗立枯病 (*Pythium* sp.) ;

トマトの輪紋病 (*Alternaria solani*)、葉かび病 (*Cladosporium fulvum*)、疫病 (*Phytophthora infestans*) ;

30

ナスの褐紋病 (*Phomopsis vexans*)、うどんこ病 (*Erysiphe cichoracearum*) ;

アブラナ科野菜の黒斑病 (*Alternaria japonica*)、白斑病 (*Cercospora brassicae*) ;

ネギのさび病 (*Puccinia allii*)、ダイズの紫斑病 (*Cercospora kikuchii*)、黒とう病 (*Elsinoe glycines*)、黒点病 (*Diaporthe phaseolorum* var. *sojae*)、さび病 (*Phakopsora pachyrhizi*)、茎疫病 (*Phytophthora sojae*) ;

インゲンの炭そ病 (*Colletotrichum lindemthianum*)

ラッカセイの黒渋病 (*Cercospora personata*)、褐斑病 (*Cercospora arachidicola*)、白絹病 (*Sclerotium rolfsii*) ;

エンドウのうどんこ病 (*Erysiphe pisi*) ;

40

ジャガイモの夏疫病 (*Alternaria solani*)、疫病 (*Phytophthora infestans*)、緋色腐敗病 (*Phytophthora erythroseptica*)、半身萎凋病 (*Verticillium albo-atrum*、*V. dahliae*、*V. nigrescens*) ;

イチゴのうどんこ病 (*Sphaerotheca humuli*) ;

チャの網もち病 (*Exobasidium reticulatum*) ; 白星病 (*Elsinoe leucospila*)、輪斑病 (*Pestalotiopsis* sp.)、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*)、べと病 (*Peronospora tabacina*)、疫病 (*Phytophthora nicotianae*) ;

【0077】

50

テンサイの褐斑病 (*Cercospora beticola*)、葉腐病 (*Thanatephorus cucumeris*)、根腐病 (*Thanatephorus cucumeris*)、黒根病 (*Aphanomyces cochlioides*) ;
 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*) ;
 ヒマワリのべと病 (*Plasmopara halstedii*) ;
 タマネギの白斑葉枯病 (*Botrytis cinerea*, *B. byssoidea*, *B. squamosa*)、灰色腐敗病 (*Botrytis alli*)、小菌核性腐敗病 (*Botrytis squamosa*) ;
 種々の作物の灰色かび病 (*Botrytis cinerea*)、菌核病 (*Sclerotinia sclerotiorum*)、
 ピシウム属菌による苗立枯病 (*Pythium aphanidermatum*, *P. debarianum*, *P. graminicola*, *P. irregulare*, *P. ultimum*) ;
 ダイコンの黒すす病 (*Alternaria brassicicola*) ;
 シバのダラスポット病 (*Sclerotinia homeocarpa*)、シバのブラウンパッチ病およびラージパッチ病 (*Rhizoctonia solani*) ;
 バナナのシガトカ病 (*Mycosphaerella fijiensis*, *Mycosphaerella musicola*, *Pseudocercospora musae*) ;
 並びに
 ポリミクサ属 (*Polymixa* spp.) またはオルピディウム属 (*Olpidium* spp.) 等によって媒介される各種植物のウイルス病。

10

【実施例】

【0078】

以下、本発明を製造例、製剤例及び試験例等によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例のみに限定されるものではない。

20

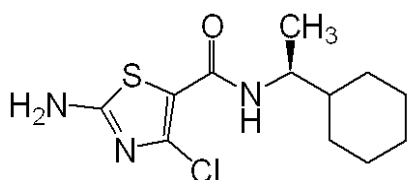
【0079】

製造例 1

2-アミノ-4-クロロチアゾール-5-カルボン酸 0.30 g、DMF 2 ml、トリエチルアミン 0.35 g 及び (1S)-1-シクロヘキシルエチルアミン 0.44 g の混合物に BOP 試薬 0.89 g を加え、室温で終夜撹拌した。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して N-[(1S)-1-シクロヘキシルエチル]-2-アミノ-4-クロロチアゾール-5-カルボン酸アミド (以下、本発明化合物 (1) と記す。) 0.25 g を得た。

30

本発明化合物 (1)



^1H -NMR (CDCl₃) δ [ppm] : 0.98-1.23 (8H, m), 1.38-1.47 (1H, m), 1.66-1.79 (5H, m), 3.97-4.04 (1H, m), 5.39 (2H, s), 6.65 (1H, d, J = 8.1 Hz)

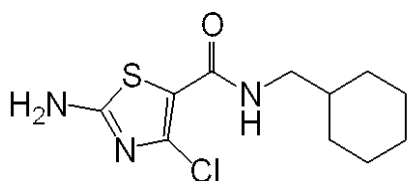
【0080】

40

製造例 2

2-アミノ-4-クロロチアゾール-5-カルボン酸 0.30 g、DMF 2 ml、トリエチルアミン 0.35 g 及びシクロヘキシルメチルアミン 0.39 g の混合物に BOP 試薬 0.89 g を加え、室温で終夜撹拌した。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して N-シクロヘキシルメチル-2-アミノ-4-クロロチアゾール-5-カルボン酸アミド (以下、本発明化合物 (2) と記す。) 0.20 g を得た。

本発明化合物 (2)



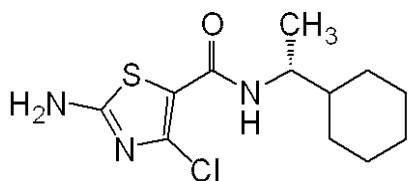
^1H -NMR (CDCl₃) δ [ppm] : 0.97-1.04 (2H, m), 1.15-1.28 (3H, m), 1.66-1.78 (5H, m), 3.26 (2H, t, J = 6.4 Hz), 5.27 (2H, s), 6.82 (1H, s)

【0081】

製造例 3

2-アミノ-4-クロロチアゾール-5-カルボン酸 0.20 g、DMF 2 ml、トリエチルアミン 0.23 g 及び (1R)-1-シクロヘキシルエチルアミン 0.29 g の混合物に BOP 試薬 0.60 g を加え、室温で終夜撹拌した。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して N-[(1R)-1-シクロヘキシルエチル]-2-アミノ-4-クロロチアゾール-5-カルボン酸アミド (以下、本発明化合物 (3) と記す。) 0.21 g を得た。

本発明化合物 (3)



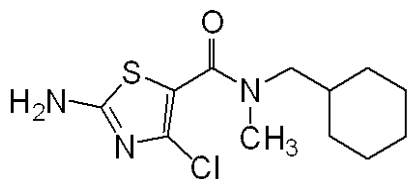
^1H -NMR (DMSO-D₆) δ [ppm] : 0.87-1.00 (2H, m), 1.07 (3H, d, J = 6.3 Hz), 1.09-1.20 (3H, m), 1.34-1.43 (1H, m), 1.59-1.75 (5H, m), 3.71-3.77 (1H, m), 7.17 (1H, d, J = 8.5 Hz), 7.81 (2H, s)

【0082】

製造例 4

2-アミノ-4-クロロチアゾール-5-カルボン酸 0.30 g、DMF 2 ml、トリエチルアミン 0.35 g 及び N-シクロヘキシルメチル-N-メチルアミン塩酸塩 0.34 g の混合物に BOP 試薬 0.89 g を加え、室温で終夜撹拌した。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して N-シクロヘキシルメチル-N-メチル-2-アミノ-4-クロロチアゾール-5-カルボン酸アミド (以下、本発明化合物 (4) と記す。) 0.21 g を得た。

本発明化合物 (4)



^1H -NMR (DMSO-D₆) δ [ppm] : 0.79-0.90 (2H, m), 1.09-1.24 (3H, m), 1.58-1.68 (6H, m), 2.95 (3H, s), 3.23 (2H, d, J = 8.7 Hz), 7.67 (2H, s)

【0083】

製造例 5

N-[(1S)-1-シクロヘキシルエチル]-2-(tert-ブトキシカルボニル

10

20

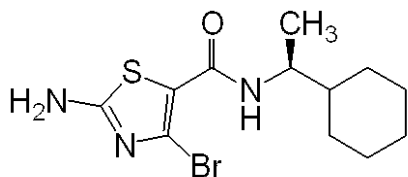
30

40

50

アミノ) - 4 - ブロモチアゾール - 5 - カルボン酸アミド 0.15 g にトリフルオロ酢酸 1 ml を加え、室温で終夜攪拌した。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、析出した固体を水、ヘキサンで洗浄して N - [(1S) - 1 - シクロヘキシルエチル] - 2 - アミノ - 4 - ブロモチアゾール - 5 - カルボン酸アミド (以下、本発明化合物 (5) と記す。) 0.07 g を得た。

本発明化合物 (5)



10

^1H -NMR (CDCl₃) δ [ppm] : 1.00-1.27 (8H, m), 1.40-1.48 (1H, m), 1.66-1.83 (4H, m), 2.43-2.66 (1H, m), 3.98-4.04 (1H, m), 5.50 (2H, s), 6.81 (1H, d, J = 8.93 Hz)

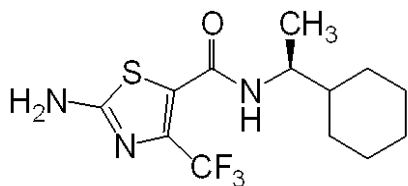
【0084】

製造例 6

2 - アミノ - 4 - トリフルオロメチルチアゾール - 5 - カルボン酸 0.10 g、DMF 2 ml、トリエチルアミン 0.10 g 及び (1S) - 1 - シクロヘキシルエチルアミン 0.12 g の混合物に BOP 試薬 0.25 g を加え、室温で終夜攪拌した。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して N - [(1S) - 1 - シクロヘキシルエチル] - 2 - アミノ - 4 - トリフルオロメチルチアゾール - 5 - カルボン酸アミド (以下、本発明化合物 (6) と記す。) 0.08 g を得た。

20

本発明化合物 (6)



30

^1H -NMR (CDCl₃) δ [ppm] : 0.96-1.25 (9H, m), 1.38-1.44 (1H, m), 1.73-1.78 (4H, m), 3.95-3.99 (1H, m), 5.61 (2H, s), 5.96 (1H, s)

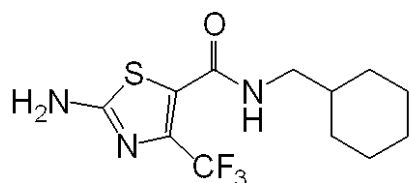
【0085】

製造例 7

2 - アミノ - 4 - トリフルオロメチルチアゾール - 5 - カルボン酸 0.20 g、DMF 2 ml、トリエチルアミン 0.19 g 及びシクロヘキシルメチルアミン 0.21 g の混合物に BOP 試薬 0.50 g を加え、室温で終夜攪拌した。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して N - シクロヘキシルメチル - 2 - アミノ - 4 - トリフルオロメチルチアゾール - 5 - カルボン酸アミド (以下、本発明化合物 (7) と記す。) 0.24 g を得た。

40

本発明化合物 (7)



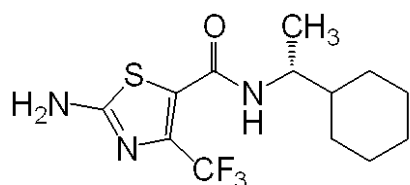
^1H -NMR (CDCl₃) δ [ppm] : 0.93-1.02 (2H, m), 1.11-1.31 (3H, m), 1.71-1.76 (6H, m), 3.24 (2H, t, $J = 6.2$ Hz), 5.33 (2H, s), 6.16 (1H, s)

【0086】

製造例 8

2-アミノ-4-トリフルオロメチルチアゾール-5-カルボン酸 0.20 g、DMF 2 ml、トリエチルアミン 0.19 g 及び (R)-1-シクロヘキシルエチルアミン 0.24 g の混合物に BOP 試薬 0.50 g を加え、室温で終夜撹拌した。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して N-[(1R)-1-シクロヘキシルエチル]-2-アミノ-4-トリフルオロメチルチアゾール-5-カルボン酸アミド (以下、本発明化合物 (8)) と記す。) 0.25 g を得た。

本発明化合物 (8)



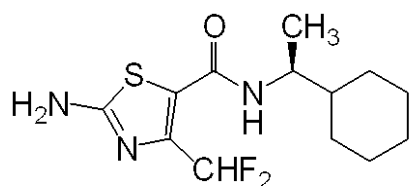
^1H -NMR (DMSO-D₆) δ [ppm] : 0.86-0.96 (2H, m), 1.02 (3H, d, $J = 6.3$ Hz), 1.10-1.14 (2H, m), 1.29-1.33 (1H, m), 1.59-1.70 (6H, m), 3.63-3.70 (1H, m), 7.62 (2H, s), 8.23 (1H, d, $J = 7.6$ Hz)

【0087】

製造例 9

2-アミノ-4-ジフルオロメチルチアゾール-5-カルボン酸 0.20 g、DMF 2 ml、トリエチルアミン 0.17 g 及び (1S)-1-シクロヘキシルエチルアミン 0.22 g の混合物に BOP 試薬 0.46 g を加え、室温で終夜撹拌した。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して N-[(1S)-1-シクロヘキシルエチル]-2-アミノ-4-ジフルオロメチルチアゾール-5-カルボン酸アミド (以下、本発明化合物 (9)) と記す。) 0.08 g を得た。

本発明化合物 (9)



^1H -NMR (DMSO-D₆) δ [ppm] : 0.84-0.93 (2H, m), 1.04 (2H, d, $J = 7.5$ Hz), 1.08-1.18 (4H, m), 1.31-1.37 (1H, m), 1.57-1.69 (6H, m), 7.28 (1H, t, $J = 55.5$ Hz), 7.72 (2H, s), 7.77 (1H, d, $J = 8.9$ Hz)

【0088】

製造例 10

10

20

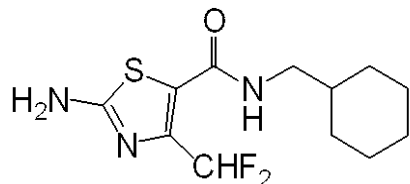
30

40

50

2-アミノ-4-ジフルオロメチルチアゾール-5-カルボン酸 0.20 g、DMF 2 ml、トリエチルアミン 0.17 g 及びシクロヘキシルメチルアミン 0.19 g の混合物に BOP 試薬 0.46 g を加え、室温で終夜攪拌した。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して N-シクロヘキシルメチル-2-アミノ-4-ジフルオロメチルチアゾール-5-カルボン酸アミド（以下、本発明化合物（7）と記す。）0.20 g を得た。

本発明化合物（10）



10

^1H -NMR (DMSO- D_6) δ [ppm]: 0.84-0.90 (2H, m), 1.13-1.18 (2H, m), 1.46-1.49 (1H, m), 1.59-1.67 (6H, m), 2.99 (2H, t, $J = 6.6$ Hz), 7.33 (1H, t, $J = 54.2$ Hz), 7.75 (2H, s), 8.03 (1H, t, $J = 5.7$ Hz)

【0089】

次に、本発明化合物の製造中間体の参考製造例を示す。

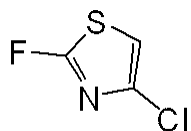
【0090】

20

参考製造例 1

n-ヘプタン 100 ml で共沸脱水したスルホラン 400 ml にフッ化カリウム 52.3 g、n-ヘプタン 100 ml を加え、1 時間共沸脱水した。反応溶液を室温まで冷却し、2、4-ジクロロチアゾール 92.4 g を加え、180 °C で 5 時間加熱攪拌した。反応混合物を室温まで冷却し、減圧蒸留して 4-クロロ-2-フルオロチアゾール 62.5 g を得た。

4-クロロ-2-フルオロチアゾール



30

^1H -NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 6.72 (1H, s)

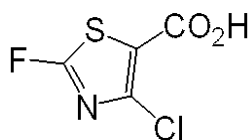
【0091】

参考製造例 2

ジイソプロピルアミン 10.7 g をテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、-70 °C に冷却した。n-ブチルリチウム (1.65 mol/L) 64 ml を滴下し、0 °C まで昇温した。再び -70 °C まで冷却し、4-クロロ-2-フルオロチアゾール 13.2 g のテトラヒドロフラン溶液 30 ml を滴下した。-70 °C で 3 時間保温した後、細かく砕いたドライアイスを加え、室温で終夜攪拌した。反応混合物を減圧下で濃縮して、得られた固体に酢酸エチル、10% 硫酸を加え抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮して 4-クロロ-2-フルオロチアゾール-5-カルボン酸 13.5 g を得た。

40

4-クロロ-2-フルオロチアゾール-5-カルボン酸



^1H -NMR (DMSO- D_6) δ [ppm]: 4.14 (1H, s)

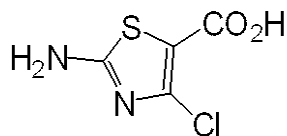
【0092】

参考製造例 3

50

28%アンモニア水溶液30mlを0℃に冷却し、4-クロロ-2-フルオロチアゾール-5-カルボン酸3.63gを数回に分割して加えた。室温で終夜攪拌した後、10%硫酸を固体が生じるまで滴下した。生じた固体をろ過、乾燥して2-アミノ-4-クロロチアゾール-5-カルボン酸3.10gを得た。

2-アミノ-4-クロロチアゾール-5-カルボン酸



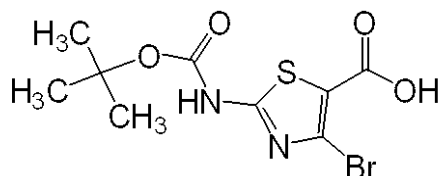
¹H-NMR (DMSO-D₆) δ [ppm] : 7.20 (1H, br s), 8.04 (2H, s)

【0093】

参考製造例4

ジイソプロピルアミン5.0gをテトラヒドロフラン100mlに溶解し、-70℃に冷却した。n-ブチルリチウム(1.65mol/L)32mlを滴下し、0℃まで昇温した。再び-70℃まで冷却し、2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-5-ブロモチアゾール4.2gのテトラヒドロフラン溶液30mlを滴下した。-70℃で20分間保温した後、細かく砕いたドライアイスを加え、室温で終夜攪拌した。反応混合物に5%塩酸を固体が生じるまで滴下し、得られた固体を水、ヘキサンで洗浄して2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-4-ブロモチアゾール-5-カルボン酸1.6gを得た。

2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-4-ブロモチアゾール-5-カルボン酸



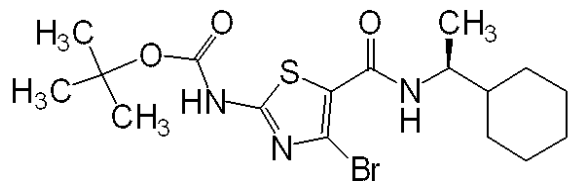
¹H-NMR (DMSO-D₆) δ [ppm] : 1.50 (9H, s), 7.42 (1H, s), 12.15 (1H, s)

【0094】

参考製造例5

2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-4-ブロモチアゾール-5-カルボン酸1.0g、DMF10ml、トリエチルアミン0.30g及び(1S)-1-シクロヘキシルエチルアミン0.79gの混合物にBOP試薬1.6gを加え、室温で終夜攪拌した。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付してN-[(1S)-1-シクロヘキシルエチル]-2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-4-ブロモチアゾール-5-カルボン酸アミド1.1gを得た。

N-[(1S)-1-シクロヘキシルエチル]-2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-4-ブロモチアゾール-5-カルボン酸アミド



¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] : 0.99-1.35 (13H, m), 1.42-1.85 (10H, m), 4.01-4.09 (1H, m), 6.77 (1H, d, J = 8.7 Hz), 8.38 (1H, s)

【0095】

次に製剤例を示す。なお、部とは重量部を示す。

【0096】

10

20

30

40

50

製剤例 1

本発明化合物（１）～（１０）のいずれか１種５０部、リグニンスルホン酸カルシウム３部、ラウリル硫酸マグネシウム２部及び合成含水酸化珪素４５部をよく粉碎混合することにより、各々の水和剤を得る。

【００９７】

製剤例 2

本発明化合物（１）～（１０）のいずれか１種２０部とソルビタントリオレート１．５部とを、ポリビニルアルコール２部を含む水溶液２８．５部と混合し、湿式粉碎法で微粉碎した後、この中に、キサントガム０．０５部及びアルミニウムマグネシウムシリケート０．１部を含む水溶液４０部を加え、さらにプロピレングリコール１０部を加えて攪拌混合し、各々のフロアブル製剤を得る。

10

【００９８】

製剤例 3

本発明化合物（１）～（１０）のいずれか１種２部、カオリンクレー８８部及びタルク１０部をよく粉碎混合することにより、各々の粉剤を得る。

【００９９】

製剤例 4

本発明化合物（１）～（１０）のいずれか１種５部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル１４部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム６部及びキシレン７５部をよく混合することにより、各々の乳剤を得る。

20

【０１００】

製剤例 5

本発明化合物（１）～（１０）のいずれか１種２部、合成含水酸化珪素１部、リグニンスルホン酸カルシウム２部、ベントナイト３０部及びカオリンクレー６５部をよく粉碎混合した後、水を加えてよく練り合せ、造粒乾燥することにより、各々の粒剤を得る。

【０１０１】

製剤例 6

本発明化合物（１）～（１０）のいずれか１種１０部；ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートアンモニウム塩５０部を含むホワイトカーボン３５部；及び水５５部を混合し、湿式粉碎法で微粉碎することにより、各々のフロアブル製剤を得る。

30

【０１０２】

製剤例 7

本発明化合物（１）～（１０）のいずれか１種４０部、プロピレングリコールを５部（ナカライテスク製）、Soprophor FLK を５部（ローディア日華製）、アンチフォームＣエマルジョンを０．２部（ダウコーニング社製）、プロキセルGXLを ０．３部（アーチケミカル製）、及びイオン交換水を４９．５部の割合で混合し、原体スラリーを調製する。該スラリー１００部に１５０部のガラスビーズ（Φ＝１mm）を投入し、冷却水で冷却しながら、２時間粉碎する。粉碎後、ガラスビーズをろ過により除き、各々のフロアブル製剤を得る。

【０１０３】

40

製剤例 8

本発明化合物（１）～（１０）のいずれか１種５０部、NNカオリンクレーを３８．５部（竹原化学工業製）、Morwet D4 25を１０部、Morwer EFWを１．５部（アクゾノーベル社製）の割合で混合し、該混合物をジェットミルで粉碎し、各々の粉剤を得る。

【０１０４】

次に、本発明化合物が植物病害の防除に有用であることを試験例で示す。

なお防除効果は、調査時の供試植物上の病斑の面積を目視観察し、本発明化合物を処理した植物の病斑の面積と、無処理の植物の病斑の面積を比較することにより評価した。

【０１０５】

試験例 1 トマト疫病予防効果試験（Phytophthora infestans）

50

プラスチックポットに土壌を詰め、トマト（品種：パティオ）を播種し、温室内で20日間生育させた。本発明化合物（1）、（3）、（5）及び（10）の各々を製剤例6に準じてフロアブル製剤とした後、水で希釈し所定濃度（500 ppm）にし、上記トマト苗の葉面に充分付着するように茎葉散布した。葉面上の該希釈液が乾く程度に風乾した後、トマト疫病菌胞子の水懸濁液を噴霧接種した。接種後はじめは23℃、多湿下に1日間置き、続いて20℃の人工気象室内で4日間栽培した後、病斑面積を調査した。

本発明化合物（1）、（3）、（5）及び（10）を処理した植物における病斑面積は、無処理の植物における病斑面積の30%以下であった。

フロントページの続き

(72)発明者 久保田 真由美
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学株式会社内

(72)発明者 倉橋 真
兵庫県宝塚市高司四丁目2番1号 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 4C033 AD13 AD17

4H011 AA01 BA01 BB10 BC01 BC03 BC07 BC08 BC18 BC19 BC20
DA02 DA15 DA16 DC01 DC04 DC05 DC06 DC08 DH02 DH03
DH14