

(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
2011 年 10 月 20 日(20.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/128989 A1

(51) 国際特許分類:
C07D 241/28 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)
A01N 43/60 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/056669

(22) 国際出願日: 2010 年 4 月 14 日(14.04.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ア
グロカネショウ株式会社(AGRO-KANESHO Co.,
Ltd.) [JP/JP]; 〒1070052 東京都港区赤坂 4 丁目 2
番 1 9 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): 小山 一秋
(OYAMA Katsuaki) [JP/JP]; 〒3590024 埼玉県所沢
市下安松 8 5 2 アグロカネショウ株式会社
研究所内 Saitama (JP). 岡田 至(OKADA Itaru)
[JP/JP]; 〒3590024 埼玉県所沢市下安松 8 5 2
アグロカネショウ株式会社 研究所内 Saitama
(JP). 北山 淳(KITAYAMA Jun) [JP/JP]; 〒3590024
埼玉県所沢市下安松 8 5 2 アグロカネショ

ウ株式会社 研究所内 Saitama (JP). 福地 俊樹
(FUKUCHI Toshiki) [JP/JP]; 〒3590024 埼玉県所沢
市下安松 8 5 2 アグロカネショウ株式会社
研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 辻居 幸一, 外(TSUJII Koichi et al.); 〒
1008355 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号
新東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo
(JP).

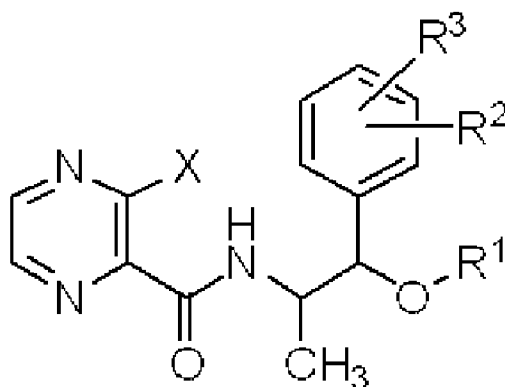
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: PYRAZINE-2-CARBOXAMIDE DERIVATIVE AND FUNGICIDES CONTAINING SAME AS ACTIVE INGREDIENT

(54) 発明の名称: ピラジン-2-カルボキサミド誘導体及びこれを有効成分とする殺菌剤



[I]

(57) Abstract: Disclosed are a pyrazine-2-carboxamide derivative and fungicides containing the same as an active ingredient. The pyrazine-2-carboxamide derivative is represented by formula [I] [wherein R¹ is C₁₋₄ alkyl; R² is a halogen atom; R³ is a hydrogen atom or a halogen atom; and X is a halogen atom or trifluoromethyl]. The derivative is useful in controlling various fungi and exhibits high control effect even on various fungi which are resistant to conventional fungicides. The derivative exhibits the effect even in a low dose, and therefore enables the preparation of highly safe fungicides which rarely cause the problems of residual toxicity, environmental pollution and so on.

(57) 要約: 本発明は、ピラジン-2-カルボキサミド誘導体及びこれを有効成分とする殺菌剤に関する。ピラジン-2-カルボキサミド誘導体は、以下の式 [I] により表される。(式中、R¹は、C₁~C₄のアルキル基を示し、R²は、ハロゲン原子を示し、R³は、水素原子又はハロゲン原子を示し、Xは、ハロゲン原子又はトリフルオロメチル基を示す。この化合物は、各種菌類の防除に有用であり、従来の殺菌剤に対して抵抗性を示す各種菌類に対しても高い防除効果を示し、低薬量で効果を奏し、そのため、残留毒性や環境汚染等の問題が軽減された安全性の高い殺菌剤を提供する。

WO 2011/128989 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ピラジン-2-カルボキサミド誘導体及びこれを有効成分とする殺菌剤

技術分野

[0001] 本発明は、ピラジン-2-カルボキサミド誘導体及びこれを有効成分として含有する殺菌剤に関する。

背景技術

[0002] 農園芸分野では、各種病原菌の防除を目的とした様々な殺菌剤が開発され、実用に供されている。

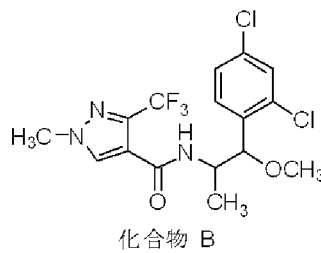
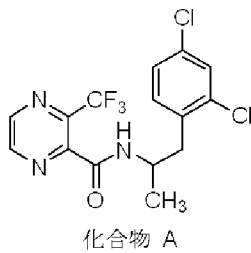
[0003] しかしながら、従来汎用されている農薬では、効果や、スペクトル、残効性等の点、あるいは施用回数や、施用薬量の低減等の要求を満足しているとは言えないものであった。加えて、従来汎用の農薬に対して抵抗性を発達させた病原菌の出現も問題となっている。例えば、野菜や、果樹、花卉、茶、ムギ類、イネ等の栽培において、例えば、トリアゾール系や、イミダゾール系、ピリミジン系、ベンズイミダゾール系、ジカルボキシイミド系、フェニルアミド系、ストロビルリン系等の様々な型の殺菌剤等に抵抗性を発達させた種々の病原菌が各地で出現しており、これらの抵抗性病原菌の防除が年々困難になっている。従って、従来汎用の農園芸用殺菌剤に抵抗性を発達させた各種病原菌に対しても低薬量で十分な防除効果を示し、しかも環境への悪影響が小さい新規な農薬の出現が常に望まれている。

[0004] これらの要望に応えるための新しい殺菌剤が種々提案されているが、必ずしも、上記要望に応えるものではない。

[0005] 本発明化合物と類似のフェネチルカルボキサミド誘導体として下記化合物A及び化合物Bが開示されている。

[0006]

[化1]

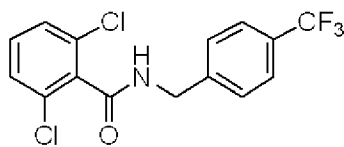


[0007] 特許文献1は、化合物Aを包含する化合物について開示する。しかしながら、特許文献1は、本発明の化合物が有する2-アルコキシ基に関して全く開示をしていない。また、特許文献2は、化合物Bを包含する化合物を開示するが、その酸部分は、ピラゾール環に限定されており、ピラジン環については、特許文献2は、全く記載していない。

本発明者らは、鋭意検討した結果、本発明の化合物が、化合物A及び化合物Bに比較して著しく高い殺菌活性を有することを見出した。このような活性向上は全く予期せぬことで、本発明者らの実験によって初めて明らかになったものである。

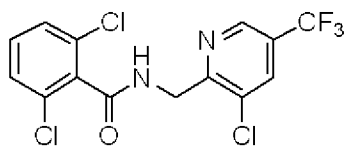
一方、酸部分が芳香族環又は芳香族ヘテロ環であり、アミン部分が(ヘテロ)アルキル基である化合物としては、以下の化合物が開発されている。

[0008] [化2]



開発コード番号: XRD-563 (殺菌剤、特許文献3)

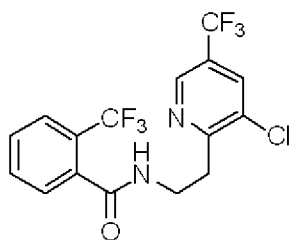
[0009] [化3]



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

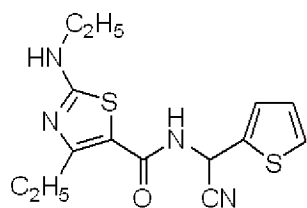
[0010]

[化4]



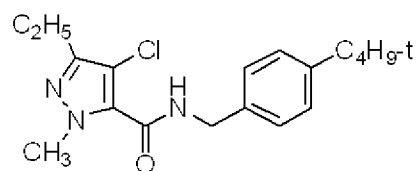
一般名： fluopyram（フルオピラム、殺菌剤、特許文献6、7）

[0011] [化5]



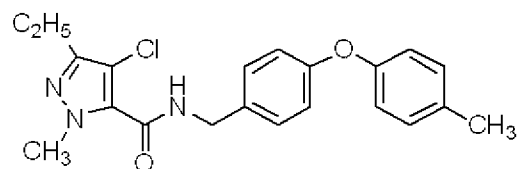
一般名： エタボキサム（殺菌剤、特許文献8）

[0012] [化6]



一般名： テブフェンピラド（殺ダニ剤、特許文献9）

[0013] [化7]



一般名： トルフエンピラド（殺虫剤、特許文献10）

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1： W02008-148570号パンフレット

特許文献2： W02007-108483号パンフレット

特許文献3： 特開平1-151546号公報

特許文献4：特表2002-503723号公報

特許文献5：特表2004-506716号公報

特許文献6：特表2005-535714号公報

特許文献7：特表2007-516975号公報

特許文献8：特開平7-89946号公報

特許文献9：特開平1-25763号公報

特許文献10：特開平3-81266号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

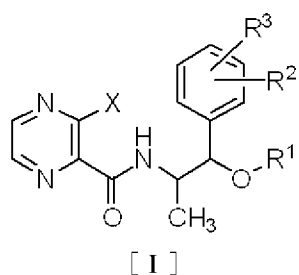
[0015] 本発明は、各種菌類の防除に有用な新しい物質を提供することにある、特に従来の殺菌剤に対して抵抗性を示す各種菌類に対しても高い防除効果を示し、更に、低薬量で効果を奏し、残留毒性や環境汚染等の問題が軽減された安全性の高い物質を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 従って、本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の式で規定されるピラジン-2-カルボキサミド誘導体が、上記要望に応え得る特性を有する化合物であることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下式[I]、

[0017] [化8]



(式中、R¹は、C₁～C₄のアルキル基を示し、R²は、ハロゲン原子を示し、R³は、水素原子又はハロゲン原子を示し、Xは、ハロゲン原子又はトリフルオロメチル基を示す。)で表されるピラジン-2-カルボキサミド誘導体(以下、「本発明の化合物」とも言う)及びこれを有効成分として含有する殺菌剤に関する

るものである。

発明の効果

[0018] 本発明の化合物は、各種菌類に対して優れた効果を示す。

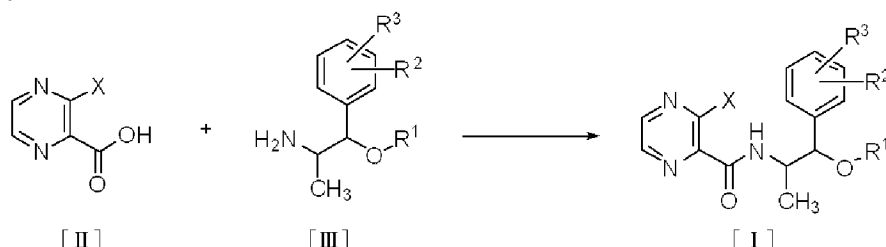
発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明について詳細に説明する。

式[I]で表される本発明の化合物において、 R^1 で示される $C_1 \sim C_4$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などが挙げられる。 R^2 、 R^3 及びXで示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。本発明の化合物は、文献未記載の新規化合物であり、例えば、下記反応式に従って製造することができる。

[0020] [化9]

反応式：



[0021] (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及びXは、前記式[I]で定義した通りである。)

一般式[II]で表されるピラジン-2-カルボン酸誘導体と、一般式[III]で表される2-フェネチルアミン誘導体とを縮合剤及び塩基存在下、不活性溶媒中反応させることにより一般式[I]で表される本発明のピラジン-2-カルボキサミド誘導体を製造することができる。

本反応における反応温度は、通常 $-20^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲で、反応時間は、通常0.2時間 $\sim$ 24時間の範囲で行なわれる。一般式[III]で表される2-フェニルエチルアミン誘導体は、一般式[II]で表されるピラジン-2-カルボン酸誘導体に対して、通常1 $\sim$ 5倍モルの範囲で使用される。

本反応で使用する縮合剤としては、例えば、シアノリン酸ジエチル(DEPC)、カルボニルジイミダゾール(CDI)、1,3-ジシクロヘキシルカルボジイミド(D

CC)、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、クロロ炭酸エステル類、ヨウ化2-クロロ-1-メチルピリジニウム等を例示することができ、その使用量は、一般式 [II] で表されるピラジン-2-カルボン酸誘導体に対して、通常1~3倍モルの範囲で使用される。

[0022] 塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の無機塩基類；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の酢酸塩類；カリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等の金属アルコキシド類；トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデック-7-エン等の第三級アミン類；ピリジン、ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物等を挙げることができる。塩基の量は一般式 [II] で表されるピラジン-2-カルボン酸誘導体に対して通常1~10倍モルの範囲で使用される。

[0023] 本反応においては、溶媒を使用しても使用しなくても良いが、使用できる溶媒としては、本反応を著しく阻害しないものであれば良く、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の鎖状又は環状エーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類；アセトニトリル等のニトリル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の極性溶媒を挙げることができ、これらの不活性溶媒は単独で又は2種類以上混合して使用することができる。

[0024] 反応後、目的物を含む反応系から常法により単離すれば良く、必要に応じて再結晶、カラムクロマトグラフィー等で精製することにより目的物を製造することができる。

本反応に使用される一般式 [II] で表されるピラジン-2-カルボン酸誘導体は、例えば、特開2009-242244号公報、W02005-115994号パンフレットに記載

された方法に準じて合成することができる。

本反応に使用される一般式 [III] で表される2-フェネチルアミン誘導体は、例えば、特許文献1に記載された方法に準じて合成することができる。

[0025] 本発明の化合物は、果樹類、例えば、アボカド、あんず、いちじく、いよかん、うめ、温州みかん、おうとう、かき、かぼす、キウイフルーツ、すもも、西洋なし、たんかん、でこぼん、なし、なつみかん、ネクタリン、はっさく、パパイア、びわ、ぶどう、ぶんたん、マンゴー、もも、ゆず、りんご、レモン等：穀類、例えば、大麦、小麦、水稻、とうもろこし、ハト麦、ライ麦、陸稻等：いも類、例えば、かんしょ、ばれいしょ、さといも、やまのいも等：野菜類、例えば、あずき、いちご、いんげんまめ、えんどうまめ、オクラ、かぶ、かぼちゃ、キャベツ、きゅうり、ごぼう、ささげ、しろうり、すいか、セルリー、そらまめ、だいこん、だいず、たまねぎ、てんさい、とうがらし、とうがん、トマト、なす、にがうり、にんじん、ねぎ、はくさい、パセリー、ピーマン、へちま、メロン、レタス等：特用作物、例えば、さとうきび、芝、たばこ、茶、なたね、ポップ等：花卉類、例えば、あじさい、カーネーション、ガーベラ、ガザニア、きく、キンギョソウ、キンセンカ、サルビア、宿根カスミソウ、スイートピー、スターチス、セントポーリア、ダリア、チモシー、デルフェニウム、トルコギキョウ、バーベナ、ひまわり、ばら類、ベゴニア、ペチュニア、ポインセチア、ライラック、りんどう、ローズマリー等：樹木類例えば、あかしあ類、かえで、かし類、かつら、きり、けやき、さくら類、しいのき類、つつじ類、つばき類、なら類、はんのき類、やなぎ類の病害を防除するために使用できる。

[0026] 対象とする病害としては、植物寄生性の糸状菌、細菌及び放線菌類が挙げられ、具体的には、稲のいもち病(*Pyricularia oryzae*)、ごま葉枯病(*Cochliobolus miyabeanus*)、紋枯病(*Rizoctonia solani*)、もみ枯細菌病(*Burkholderia glumae*)、白葉枯病(*Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae*)、褐条病(*Aciovorax avenae* subsp. *avenae*)、内穎褐変病(*Erinia ananas*)、葉梢褐変病(*Pseudomonas fuscovaginae*)、立枯細菌病(*Burkholderia plantarii*)

等；麦類のうどんこ病(*Erysiphe graminis*)、赤かび病(*Gibberella zeae*)、赤さび病(*Puccinia striiformis*, *P. graminis*, *P. recondita*, *P. hordei*)、雪腐病(*Typhula* sp. , *Micronectriella nivalis*)、裸黒穂病(*Ustilago tritici*, *U. nuda*)、なまぐさ黒穂病(*Tilletia caries*)、眼紋病(*Pseudocercospora herpotrichoides*)、雲形病(*Rhynchosporium secalis*)、葉枯病(*Septoria tritici*)、ふ枯病(*Leptosphaeria nodorum*)、網斑病(*Pyrenophora teres*)、ひょうもん病(*Helminthosporium zonatum* Ikata)、黒節病 (*Pseudomonas syringae* pv. *japonica*)、等；かんきつ類の黒点病(*Diaporthe citri*)、そうか病(*Elsinoe fawcetti*)、果実腐敗病(*Penicillium digitatum*, *P. italicum*)、褐色腐敗病(*Phytophthora citrophthora*, *P. nicotianae*)、黒星病(*Phyllostictina citricarpa*)、かいよう病 (*Xanthomonas campestris* pv. *citri*) 等；りんごのモニリア病(*Monilinia mali*)、腐らん病(*Valsa mali*)、うどんこ病(*Podosphaera leucotricha*)、斑点落葉病(*Alternaria mali*)、黒星病(*Venturia inaequalis*)、黒点病(*Mycosphaerella pomi*)、炭そ病(*Colletotrichum acutatum*)、輪紋病(*Botryosphaeria berengeriana*)、赤星病(*Gymnosporangium yamadae*)、灰星病(*Monilinia fructicola*) 等；なしの黒星病(*Venturia nashicola*, *V. pirina*)、黒斑病(*Alternaria kikuchiana*)、赤星病(*Gymnosporangium haraeana*)、灰星病(*Monilinia fructigena*) 等；ももの灰星病(*Monilinia fructicola*)、黒星病(*Gladosporium carpophilum*)、フォモプシス腐敗病(*Phomopsis* sp.)、せん孔細菌病 (*Xanthomonas campestris* pv. *pruni*) 等；ぶどうの黒とう病(*Elsinoe ampelina*)、晩腐病(*Colletotrichum acutatum*)、うどんこ病(*Uncinula necator*)、さび病(*Phakopsora ampelopsidis*)、ブラックロット病(*Guignardia bidwellii*)、べと病(*Plasmopara viticola*)、灰星病(*Monilinia fructigena*)、黒星病(*Gladosporium viticolum*)、灰色かび病(*Botrytis cinerea*)、根頭がんしゅ細菌病 (*Agrobacterium vitis*) 等；かきの炭そ病(*Gloeosporium kaki*)、落葉病(*Cercospora kaki*, *Mycosphaerella nawae*) 等；

[0027] だいずの紫斑病(*Cercospora kikuchii*)、黒とう病(*Elsinoe glycines*)、黒

点病(*Diaporthe phaseolorum* var. *sojae*)、斑点細菌病 (*Pseudomonas savastanoi* pv. *glycinea*)、葉焼病 (*Xanthomonas campestris* pv. *glycines*) 等 ; いんげんまめの炭そ病(*Colletotrichum lindemthianum*)、かさ枯病 (*Pseudomonas savastanoi* pv. *phaseolicola*)、葉焼病 (*Xanthomonas campestris* pv. *phaseoli*) 等 ; らっかせいの黒渋病(*Cercospora personata*)、褐斑病(*Cercospora arachidicola*)等 ; えんどうまめのうどんこ病(*Erysiphe pisi*)等 ; うり類の炭そ病(*Colletotrichum lagenarium*)、うどんこ病(*Sphaerotheca fuliginea*, *Oidiopsis taurica*)、つる枯病(*Didymella bryoniae*)、つる割病(*Fusarium oxysporum*)、べと病(*Pseudoperonospora cubensis*)、疫病(*Phytophthora* sp.)、苗立枯病(*Pythium* sp.)、斑点細菌病 (*Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*)、褐斑細菌病 (*Xanthomonas campestris* pv. *cucuribitae*) 等 ;

- [0028] トマトの輪紋病(*Alternaria solani*)、葉かび病(*Cladosporium fulvum*)、疫病(*Phytophthora infestans*)、青枯病 (*Ralstonia solanacearum*)、かいよう病 (*Clavibacter michiganense* subsp. *michiganense*)、茎えそ病 (*Pseudomonas corrugata*)、軟腐病 (*Erwinia carotovora* subsp. *carotovora*)、等 ; なすの褐紋病(*Phomopsis vexans*)、うどんこ病(*Erysiphe cichoracearum*)、青枯病 (*Ralstonia solanacearum*) 等 ; あぶらな科野菜の黒斑病(*Alternaria japonica*)、白斑病(*Cercospora brassicae*)、黒腐病 (*Xanthomonas campestris* pv. *campestris*)、軟腐病 (*Erwinia carotovora* subsp. *carotovora*)、腐敗病 (*Pseudomonas syringae* pv. *marginalis*) 等 ; ねぎのさび病(*Puccinia allii*)等 ; ばれいしょの夏疫病(*Alternaria solani*)、疫病(*Phytophthora infestans*)、葉腐病菌 (*Rhizoctonia solani*)、軟腐病 (*Erwinia carotovora* subsp. *carotovora*)、黒脚病 (*Erwinia carotovora* subsp. *atroseptica*)、青枯病 (*Ralstonia solanacearum*)、そうか病 (*Streptomyces scabies*, *Streptomyces acidiscabies*) 等 ; いちごのうどんこ病(*Sphaerotheca humuli*)、青枯病 (*Ralstonia solanacearum*) 芽枯細菌病 (*Pseudomonas marginalis* pv. *marginalis*)、角斑細菌病 (*Xanthomonas campestris*, *Xantho*

monas fragariae) 等；茶の網もち病(*Exobasidium reticulatum*)、白星病(*Elsinoe leucospila*)、赤焼病(*Pseudomonas syringae* pv. *theae*)、立枯病(*Ralstonia solanacearum*)、

[0029] かいよう病(*Xanthomonas campestris* pv. *theicola*) 等；たばこの赤星病(*Alternaria longipes*)、うどんこ病(*Erysiphe cichoracearum*)、炭そ病(*Colletotrichum tabacum*)、べと病(*Peronospora tabacina*)、疫病(*Phytophthora nicotianae*)、空洞病(*Erwinia carotovora* subsp. *carotovora*) 等；てんさいの褐斑病(*Cercospora beticola*)、苗立枯れ病(*Aphanomyces cochliodes*) 等；にんじんの黒葉枯病(*Alternaria dauci*)、こぶ病(*Rhizobacter dauci*)、ストレプトミセスそうか病(*Streptomyces scabies*)、ばらの黒星病(*Diplocarpon rosae*)、うどんこ病(*Sphaerotheca pannosa*)、根頭がんしゅ病(*Agrobacterium tumefaciens*) 等；きくの褐斑病(*Septoria chrysanthemi-indici*)、白さび病(*Puccinia horiana*)、根頭がんしゅ病(*Agrobacterium tumefaciens*) 等；種々の作物の灰色かび病(*Botrytis cinerea*)、菌核病(*Sclerotinia sclerotiorum*) 等が挙げられるが、限ずしもここに記載した菌類に限定されるものではない。

[0030] 当業界で汎用される農薬補助剤を用いて製造した組成物の形態の農園芸用殺菌剤の形態は、特に限定されないが、例えば、乳剤や、水和剤、顆粒水和剤、水溶剤、液剤、粉剤、フロアブル剤、ドライフロアブル剤、細粒剤、粒剤、錠剤、油剤、噴霧剤、煙霧剤等の形態とすることが好適である。本発明の化合物の1種又は2種以上を有効成分として配合することができる。

[0031] 上記農園芸用殺菌剤を製造するために用いられる農薬補助剤は、例えば、農園芸用殺菌剤の効果の向上、安定化、分散性の向上等の目的で 사용할ことができる。例えば、坦体（希釈剤）や、展着剤、乳化剤、湿展剤、分散剤、崩壊剤等を用いることができる。液体坦体としては、水や、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、メタノール、ブタノール、グリコール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、メチルナフタレン、シクロヘキサ

ン、動植物油、脂肪酸等を挙げることができる。また、固体担体としては、クレーや、カオリン、タルク、珪藻土、シリカ、炭酸カルシウム、モンモリナイト、ベントナイト、長石、石英、アルミナ、鋸屑、ニトロセルロース、デンプン、アラビアゴム等を用いることができる。

[0032] 乳化剤や、分散剤としては、通常の界面活性剤を使用することが出来、例えば、高級アルコール硫酸ナトリウムや、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ラウリルベタイン等の陰イオン系界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン系界面活性剤、両イオン系界面活性剤等を用いることが出来る。また、展着剤；ジアルキルスルホサクシネート等の湿展剤；カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の固着剤；リグニンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の崩壊剤等を用いることが出来る。

本発明の農園芸用殺菌剤における有効成分の含有量は、例えば、0.01～99.5%であり、好ましくは、0.5～90%の範囲から選ばれ、製剤形態、施用方法等の種々の条件により適宜決定すればよい。例えば、粉剤では、約0.5～20質量%程度、好ましくは、1～10質量%、水和剤では、約1～90質量%程度、好ましくは、10～80質量%、乳剤では、約1～90質量%程度、好ましくは、10～40質量%の有効成分を含有するように製造することが好適である。

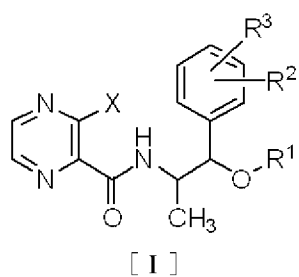
[0033] 例えば、乳剤の場合、有効成分である本発明の化合物に対して、溶剤及び界面活性剤を混合して原液の乳剤を製造することが出来、更に、この原液を使用に際して所定濃度まで水で希釈して施用することが出来る。水和剤の場合、有効成分としての本発明の化合物、固形担体、及び界面活性剤を混合して原液を製造し、更に、この原液を、使用に際して所定濃度まで水で希釈して施用することが出来る。粉剤の場合、有効成分である本発明の化合物、固形担体等を混合して、そのまま施用することが出来、粒剤の場合には、有効成分としての本発明の化合物、固形担体、及び界面活性剤等を混合して造粒することにより製造し、そのまま施用することが出来る。もっとも、上記の各製剤形態の製造方法は、上記のものに限定されることはなく、有効成分の

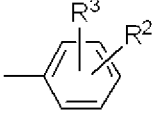
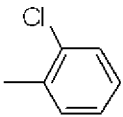
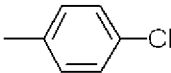
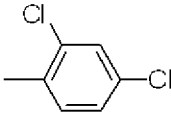
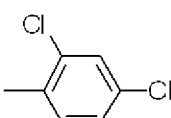
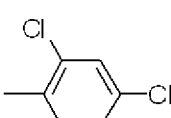
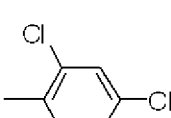
種類や施用目的等に応じて当業者が適宜選択することができるものである。

- [0034] 本発明の化合物を含有する農園芸用殺菌剤には、有効成分である本発明の化合物以外に、他の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、植物生育調整剤、肥料、土壌改良剤等の任意の有効成分を配合してもよい。本発明の殺菌剤の施用方法は特に限定されるものではなく、茎葉散布、土壌処理、施設内でのくん煙、くん茎等のいずれの方法でも施用することが出来る。例えば、茎葉散布の場合、例えば、5～1000ppm、好ましくは、10～500ppmの濃度範囲の溶液を、10アール当たり、例えば、50～700リットル程度の施用量で用いることが出来る。土壌処理の場合、5～1000ppmの濃度範囲の溶液を1 m²当たり、0.1～1リットル程度の施用量で用いることが出来る。

実施例

- [0035] 以下、本発明について、更に、実施例、製剤例及び試験例を使用して、詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例、製剤例及び試験例によって何ら限定されるものではない。
- [0036] <実施例 1> N-{2-(2,4-ジクロロフェニル)-2-メトキシ-1-メチルエチル}-3-トリフルオロメチルピラジン-2-カルボキサミドの合成
- 3-トリフルオロメチルピラジン-2-カルボン酸0.095gのTHF溶液に、2-(2,4-ジクロロフェニル)-2-メトキシ-1-メチルエチルアミン0.12gと、ヨウ化2-クロロ-1-メチルピリジニウム0.13g、トリエチルアミン0.15gを加え、3時間加熱還流した。酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、表1に記載の本発明の化合物(No. 3)、0.15gを得た。融点は、107-109℃であった。その他、同様にして、本発明の化合物を調製した。以下の表1には、実施例1と同様にして製造された本発明の化合物を記載する。
- [0037] 表 1



化合物No.	X	R ¹		mp(°C)
1	CF ₃	CH ₃		オイル ¹⁾
2	CF ₃	CH ₃		134-136
3	CF ₃	CH ₃		107-108
4	CF ₃	C ₂ H ₅		62-63
5	CF ₃	i-C ₃ H ₇		オイル ²⁾
6	Cl	CH ₃		129-130

[0038] 上記表において、「オイル」に付されたカッコ内の数字は、以下のNMRデータで示される化合物を示す。

¹) ¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm : 1. 14+1. 41 (3H, d)、3. 35+3. 39 (1H, s)、4. 42+4. 58 (1H, m)

、4.86+4.89 (1H, d)、7.13-7.30 (3H, m)、7.37+7.42 (1H, d)、8.75+8.80 (2H, d)

。

²) ¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm : 1.10+1.37 (3H, d)、1.17+1.20 (6H, d)、3.43 (1H, qq)、4.39+4.45 (1H, m)、4.88+4.96 (1H, d)、7.12-7.33 (3H, m)、7.51+7.68 (1H, d)、8.76+8.88 (2H, d)。

[0039] 次に製剤例を示す。なお、部は、質量部を表す。

[0040] 製剤例 1 乳剤

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

[0041] 製剤例 2 水和剤-1

本発明の化合物(20部)、ニップシールNS-K(ホワイトカーボン、東ソー・シリカ株式会社、商品名)(20部)、カオリンクレー(カオリナイト、竹原化学工業株式会社、商品名)(20部)、サンエクスP-252(リグニンスルホン酸ナトリウム、日本製紙ケミカル株式会社、商品名)(5部)及びルノックスP65L(アルキルアリルスルホン酸塩、東邦化学工業株式会社、商品名)(5部)をエアーミルにて均一に混合粉碎して、水和剤を得た。

[0042] 製剤例 3 水和剤-2

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

。

[0043] 製剤例 4 フロアブル剤-1

予め混合しておいたプロピレングリコール(5部)、ソルポール7933(アニオン性界面活性剤、東邦化学工業株式会社、商品名)(5部)、水(50部)に本発明の化合物(20部)を分散させ、スラリー状混合物とし、次にこのスラリー状混

合物を、ダイノミル（シンマルエンタープライゼス社）で湿式粉碎した後、予めキサントガム(0.2部)を水(19.8部)によく混合分散させたものを添加し、フロアブル剤を得た。

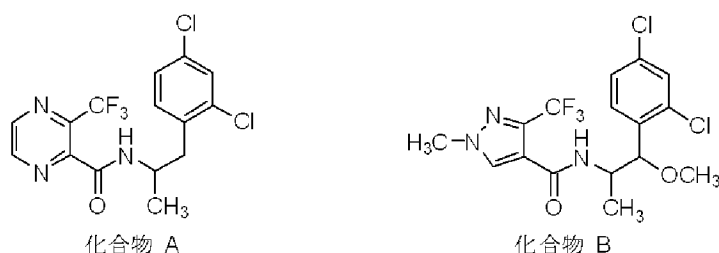
[0044] 製剤例 5 フロアブル剤-2

本発明の化合物(20部)、ニューカルゲンFS-26(ジオクチルスルホサクシネートとポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテルの混合物、竹本油脂株式会社、商品名)(5部)、プロピレングリコール(8部)、水(50部)を予め混合しておき、このスラリー状混合物を、ダイノミル（シンマルエンタープライゼス社）で湿式粉碎した。次にキサントガム(0.2部)を水(16.8部)によく混合分散させゲル状物を作成し、粉碎したスラリーと十分に混合して、フロアブル剤を得た。

[0045] 次に、本発明の化合物が殺菌剤の有効成分として有用であることを試験例により示す。

なお、本発明の化合物は、表 1 に記載の化合物番号で示し、比較対照に用いた化合物は下記の化合物記号で示す。

[化10]



[0046] 試験例1 キュウリうどんこ病に対する試験

直径4 cmのポットに生育させた1.5葉期のきゅうり（品種：相模半白）を試験用に準備した。これとは別に、上記製剤例 1 に準じて調製した乳剤を、更に0.02%Tween20脱塩水水溶液で希釈して所定濃度の希釈液を作成した。この希釈液を、スプレーガンを用い、きゅうりの葉表に十分量(約0.025ml/cm²葉の表面積)散布した。風乾1日後に、キュウリうどんこ病菌（*Sphaerotheca fuliginea*）の孢子懸濁液を噴霧接種して(約0.001ml/cm²葉の表面積)菌を接種し、23℃の温室で8日間維持した。接種8日後、葉上に形成された病

斑面積率を以下の指標をもとに調査し、防除価を算出した結果を表 2 に示す（以下の表中、化合物番号は表 1 に対応する）。

[0047]	1 : 病斑面積率	6.3%未満	発病度	6.25
	2 : 病斑面積率	6.3～12.5%未満	発病度	12.5
	3 : 病斑面積率	12.5～25%未満	発病度	25.0
	4 : 病斑面積率	25～50%未満	発病度	50.0
	5 : 病斑面積率	50%以上	発病度	100.0

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

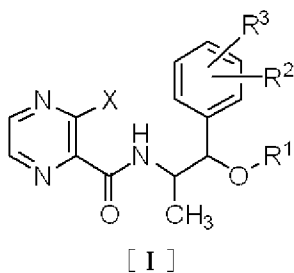
[0048] 表 2

キュウリうどんこ病		
化合物No.	濃度(ppm)	防除価(%)
3	100	100
	25	100
	6	100
A	100	100
	25	100
	6	80
B	100	100
	25	80
	6	0

[0049] 上記表 2 に示した通り、本発明の化合物は、化合物 A 及び化合物 B に比べ殺菌活性が高いことが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 下式 [I] 、
[化1]



(式中、R¹は、C₁～C₄のアルキル基を示し、R²は、ハロゲン原子を示し、R³は、水素原子又はハロゲン原子を示し、Xは、ハロゲン原子又はトリフルオロメチル基を示す。)

で表されることを特徴とするピラジン-2-カルボキサミド誘導体。

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D241/28(2006.01)i, A01N43/60(2006.01)i, A01P3/00(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)

C07D241/28, A01N43/60, 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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/000612 A1 (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG.), 07 January 2010 (07.01.2010), (Family: none)	1-2
A	WO 2009/003672 A2 (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG.), 08 January 2009 (08.01.2009), & EP 2170858 A	1-2
A	WO 2008/148570 A1 (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG.), 11 December 2008 (11.12.2008), & EP 2155686 A1	1-2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
17 June, 2010 (17.06.10)

Date of mailing of the international search report
29 June, 2010 (29.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056669

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/108483 A1 (NIHON NOHYAKU CO., LTD.) , 27 September 2007 (27.09.2007) , & EP 1997800 A1	1-2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D241/28 (2006.01)i, A01N43/60 (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（I P C））

Int.Cl. C07D241/28, A01N43/60, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

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
A	WO 2010/000612 A1 (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG) 2010.01.07, (ファミリーなし)	1-2
A	WO 2009/003672 A2 (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG) 2009.01.08, & EP 2170858 A	1-2
A	WO 2008/148570 A1 (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG) 2008.12.11, & EP 2155686 A1	1-2

☒ 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

の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

1 7 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

小堀 麻子

4 C

4 6 6 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 2

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
A	WO 2007/108483 A1 (NIHON NOHYAKU CO LTD) 2007.09.27, & EP 1997800 A1	1-2