



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102012902024548
Data Deposito	21/02/2012
Data Pubblicazione	21/08/2013

Classifiche IPC

Titolo

FENILAMMIDINE AD ATTIVITA' FUNGICIDA E RELATIVO USO

"Fenilammidine ad attività fungicida e relativo uso"

La presente invenzione riguarda fenilammidine ad elevata attività fungicida e il relativo uso, in particolare fenilammidine sostituite dotate di elevata
5 attività fungicida ed il loro uso per il controllo di funghi fitopatogeni di importanti colture agricole.

Fenilammidine ad attività fungicida sono descritte nelle domande di brevetto internazionale WO 2000/46184,
10 WO 2003/093224, WO 2007/031508, WO 2007/031512, WO 2007/031513, WO 2007/031523, WO 2007/031524, WO 2008/110279.

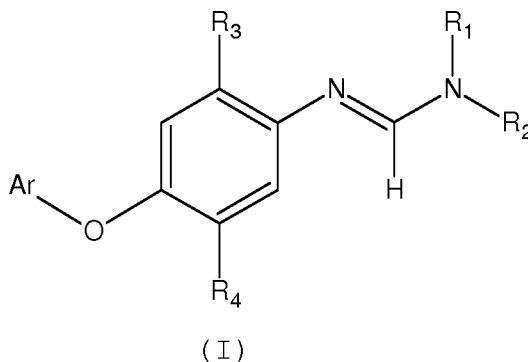
In particolare, nella domanda di brevetto internazionale WO 00/46184 sono descritte N'-(4-
15 fenossi)fenilammidine ad attività fungicida sostituite sull'anello fenossi da vari raggruppamenti. I prodotti specificamente descritti in questo documento risultano però spesso insoddisfacenti sotto il profilo del livello di attività nei confronti dei funghi
20 fitopatogeni e/o sotto il profilo della fitotossicità nei confronti di importanti colture agricole. D'altra parte, nella domanda di brevetto internazionale N. WO 2008/110278 sono riportate numerose fenilammidine di analoga struttura ad attività erbicida.

25 La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che N,N-dialchil-N'-(4-fenossi)fenilammidine aventi particolari combinazioni di sostituenti sul gruppo fenossi e sull'atomo di azoto dialchilato, oltre ad esibire un'eccellente attività fungicida a basse dosi,
30 risultano molto ben tollerate da molte specie vegetali consentendo quindi l'utilizzo pratico di questi composti per il controllo di microorganismi fito-

- 2 -

patogeni di importanti colture agricole.

Costituiscono pertanto oggetto della presente invenzione nuove fenilammidine di formula generale (I):



5

in cui:

- Ar rappresenta un gruppo fenile sostituito da almeno un gruppo scelto tra alchiltio C₁-C₆, aloalchiltio C₁-C₆, alcossi C₂-C₆, aloalcossi C₂-C₆, cicloalchiltio C₃-C₆, alocicloalchiltio C₃-C₆, cicloalcossi C₃-C₆, alo-
 10 cicloalcossi C₃-C₆, cicloachilalchiltio C₄-C₇, alocicloalchilalchiltio C₄-C₇, cicloalchilalcossi C₄-C₇, alocicloalchilalcossi C₄-C₇; ed opzionalmente da uno o
 15 due ulteriori sostituenti, uguali o diversi tra loro, scelti tra un atomo di alogeno, un alchile C₁-C₆, un aloalchile C₁-C₆;
- R₁ rappresenta un alchile C₂-C₆;
- R₂ rappresenta un alchile C₁-C₆;
- 20 oppure R₁ ed R₂, congiuntamente all'atomo di N cui sono legati, formano un anello eterociclico contenente da 4 a 7 atomi, eventualmente sostituito da atomi di alogeno;
- R₃ ed R₄, uguali o diversi tra loro, rappresentano un
 25 atomo di idrogeno, un atomo di alogeno, un alchile C₁-C₆, un alcossile C₁-C₆, un aloalcossile C₁-C₆, un gruppo CF₃, un gruppo CF₂H, un gruppo CFH₂, un gruppo ciano.

Esempi di alogeno sono fluoro, cloro, bromo, iodio.

Esempi di alchile C_1-C_6 sono metile, etile, n-propile, isopropile, n-butile, isobutile, sec-butile, 5 tert-butile, n-pentile, 3-metilbutile, n-esile, 3,3-dimetilbutile.

Esempi di aloalchile C_1-C_6 sono fluorometile, difluorometile, trifluorometile, clorometile, diclorometile, 2,2,2-trifluoroetile, 1,1,2,2-tetrafluoroetile, 10 pentafluoroetile, eptafluoropropile, 4,4,4-triclorobutile, 4,4-difluoropentile, 5,5-difluoroesile.

Esempi di alchiltio C_1-C_6 sono metiltio, etiltio, propiltio, butiltio, pentiltio, esiltio.

Esempi di aloalchiltio C_1-C_6 sono difluorometiltio, 2,2,2-trifluoroetiltio, 1,1,2,2-tetrafluoroetiltio, 2,2,3,3-tetrafluoropropiltio, 2,2,3,4,4,4-esafluorobutiltio, 4,4-dicloropentiltio, 5,5-dicloro-15 esiltio.

Esempi di alcossi C_2-C_6 sono etossi, propossi, 20 butossi, pentossi, esilossi.

Esempi di aloalcossi C_2-C_6 sono 2,2,2-trifluoroetossi, 1,1,2,2-tetrafluoroetossi, 2,2,3,3-tetrafluoropropossi, 2,2,3,4,4,4-esafluorobutossi, 4,4-dicloropentossi, 5,5-dicloroesilossi.

25 Esempi di cicloalchiltio C_3-C_6 sono ciclopropiltio, ciclobutiltio, ciclopentiltio, cicloesiltio.

Esempi di alocicloalchiltio C_3-C_6 sono 2,2-diclorociclopropiltio, 2,2,3,3-tetrafluorociclobutiltio, 3,3-difluorociclopentiltio, 2-fluorocicloesiltio.

30 Esempi di cicloalcossi C_3-C_6 sono ciclopropossi, ciclobutossi, ciclopentossi, cicloesilossi.

Esempi di alocicloalcossi C_3-C_6 sono 2,2-

- 4 -

diclorociclopropossi, 2,2,3,3-tetrafluorociclobutossi, 3,3-difluorociclopentossi, 2-fluorocicloesilossi.

Esempi di cicloalchilalchiltio C_4-C_7 sono ciclopropilmetiltio, ciclobutilmetiltio, ciclopentilmetiltio, cicloesilmetiltio.

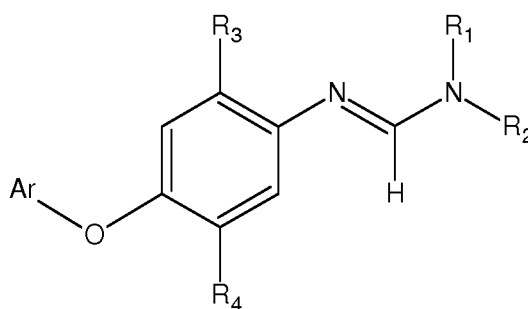
Esempi di alocicloalchialchiltio C_4-C_7 sono 2,2-diclorociclopropilmetiltio, 2,2,3,3-tetrafluorociclobutilmetiltio, 3,3-difluorociclopentilmetiltio, 2-fluorocicloesilmetiltio.

Esempi di cicloalchilalcossi C_4-C_7 sono ciclopropilmetossi, ciclobutilmetossi, ciclopentilmetossi, cicloesilmetossi.

Esempi di alocicloalchialcossi C_4-C_7 sono 2,2-diclorociclopropilmetossi, 2,2,3,3-tetrafluorociclobutilmetossi, 3,3-difluorociclopentilmetossi, 2-fluorocicloesilmetossi.

Esempi di anelli eterociclici da 4 a 7 atomi eventualmente alogenati sono: azetidina, 3,3-difluoroazetidina, pirrolidina, piperidina, 4-fluoropiperidina, morfolina.

Esempi rappresentativi di composti di formula generale (I) sono quelli in cui R , R_1 , R_2 , R_3 e R_4 assumono i significati riportati in tabella 1.



(I)

Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	iPr	Me	Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -		Me	Me
4-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Me
3-CF ₃ CH ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ CH ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ CH ₂ S-fenile	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me
3-CF ₃ CF ₂ CH ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Me
4-F-3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Me
4-Cl-3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Me
4-Me-3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	Cl	Me
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Cl
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	Cl	Cl
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	F	Me
3-ciclopropilmetiltio-fenile	Et	Me	Me	Me
3-ciclopentiltio-fenile	Et	Me	Me	Me
3-cicloesiltio-fenile	Et	Me	Me	Me
3-(2,2-difluorociclopropilmetiltio)-fenile	Et	Me	Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ O-fenile	Et	Me	Me	Me
4-HCF ₂ CF ₂ O-fenile	Et	Me	Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ O-fenile	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ O-fenile	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ O-fenile	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -		Me	Me
3-ciclopropilmetossi-fenile	Et	Me	Me	Me
3-ciclopentossi-fenile	Et	Me	Me	Me
3-cicloesilossi-fenile	Et	Me	Me	Me

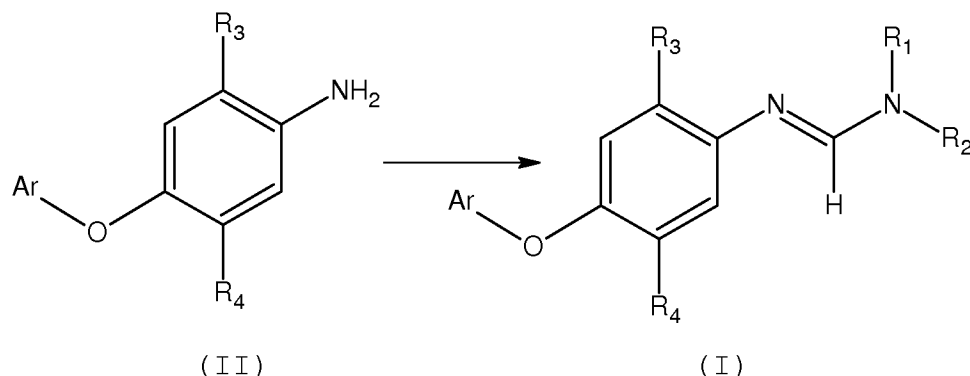
Composti di formula generale (I) preferiti sono quelli in cui R₂, R₃, R₄ rappresentano un metile ed R₁ rappresenta un etile.

Ulteriormente preferiti sono i composti in cui Ar
5 rappresenta un fenile sostituito da un gruppo alo-

alchiltio C₁-C₆ od aloalcossi C₂-C₆.

I composti di formula generale (I) vengono preparati dalla corrispondente anilina di formula (II), secondo lo schema di reazione 1.

5 Schema 1



Sono noti dalla letteratura vari metodi per effettuare questa trasformazione; i più utilizzati sono i seguenti:

a) trattamento dell'anilina di formula (II) con un acetale di formula $R_1R_2NC(OR_5)_2$, dove R_5 rappresenta un alchile, secondo quanto descritto in "Synthetic Communications", 24 (1994), pagg.1617-1624;

15 b) trattamento dell'anilina di formula (II) con un'amide di formula $HCONR_1R_2$ in presenza di $POCl_3$ o $SOCl_2$, secondo quanto descritto in "Tetrahedron", 46 (1990), pagg.6058-6112;

c) trattamento dell'anilina di formula (II) con un ortoestere di formula $HC(OR_5)_2$, dove R_5 rappresenta un alchile, per formare il corrispondente imminoetere seguito dal riscaldamento dello stesso in presenza di un'ammina di formula HNR_1R_2 , secondo quanto descritto in US4209319;

25 d) trattamento dell'anilina di formula (II) con fosgene per formare l'isocianato corrispondente seguito

dalla reazione con un'amide di formula HCONR_1R_2 , secondo quanto descritto in WO 00/46184;

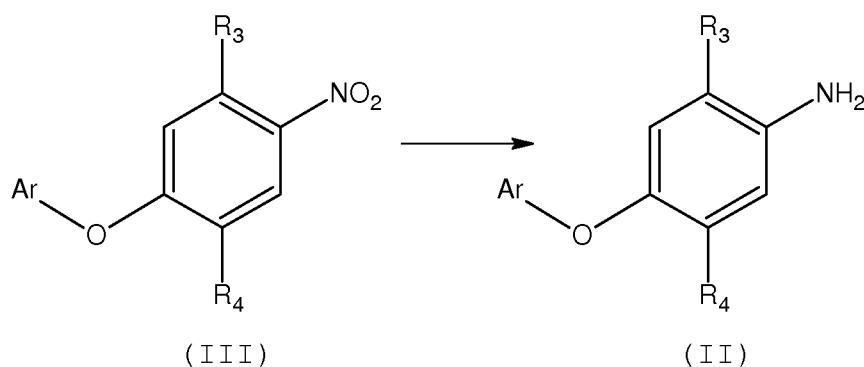
e) trattamento dell'anilina di formula (II) con $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}=\text{NCN}$ per formare una N-cianoammidina seguita da
 5 reazione con un'ammina di formula HNR_1R_2 , secondo quanto descritto in WO 00/46184;

f) trattamento dell'anilina di formula (II) con N,N-dimetilformammide in presenza di un solfonilcloruro, quale ad esempio 2-piridilsolfonilcloruro o
 10 fenilsolfonilcloruro, per formare la corrispondente dimetilammidina ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Me}$) seguita da reazione con un'ammina di formula HNR_1R_2 , secondo quanto descritto in "Tetrahedron", 56 (2000), pagg.8253-8262 ed in "Journal Combinatorial Chemistry" 11 (2009), pagg.126-130.

15 Il composto di formula (II) può essere preparato per riduzione del corrispondente nitroderivato di formula (III), come riportato nello schema di reazione 2, secondo metodi ben noti in chimica organica, come descritto ad esempio in "Advanced Organic Chemistry",
 20 Jerry March, 4^a Edizione, 1992, John Wiley & Sons Pub., pagg. 1216-1217 e referenze ivi citate.

Schema 2

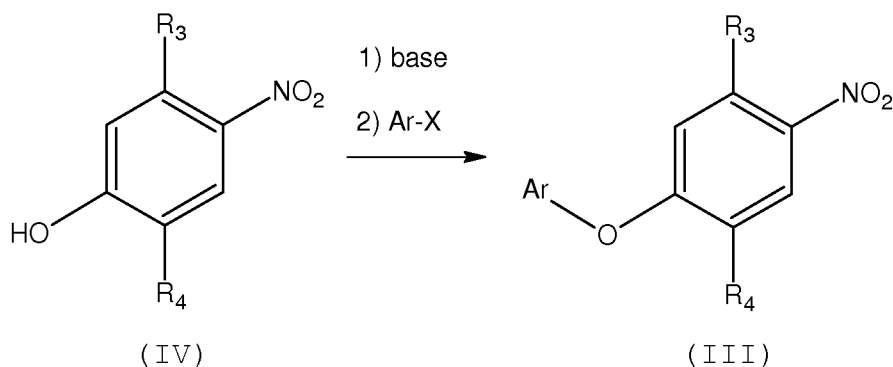
25



Le condizioni di reazione preferite per questi substrati prevedono l'utilizzo dello stagno cloruro in acido cloridrico concentrato, secondo quanto descritto in dettaglio nella domanda internazionale WO 00/46184.

5 Il composto di formula (III) può essere preparato per reazione del composto di formula (IV) con un composto di formula ArX , dove Ar ha il significato sopra riportato ed X rappresenta un gruppo uscente quale ad esempio un atomo di alogeno, in presenza di
10 una base, preferibilmente carbonato di potassio o sodio idruro, secondo lo schema di reazione 3.

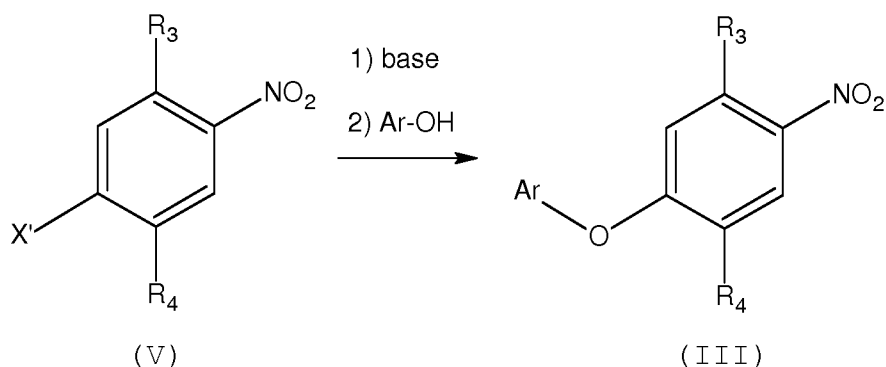
Schema 3



15 I composti di formula (IV) vengono ottenuti con metodi ben noti in letteratura secondo quanto descritto in "Canadian Journal Chemistry" 62 (1984) pagg.1446-1451 e in " Australian Journal Chemistry" 44 (1991) pagg.151-156.

20 Alternativamente il composto di formula (III) può anche essere ottenuto per reazione del composto di formula (V), dove X' rappresenta un atomo di alogeno, con un composto di formula ArOH in presenza di una base, preferibilmente carbonato di potassio o sodio
25 idruro, secondo lo schema di reazione 4.

Schema 4



I composti di formula (V) vengono ottenuti per
 nitratura del corrispondente arilalogenuro con una
 5 miscela di acido nitrico e acido solforico concentrato,
 secondo quanto descritto in " Tetrahedron" 36 (1980)
 pagg. 3535-3541.

Come detto, i composti di formula generale (I)
 sono dotati di un'attività fungicida molto elevata che
 10 si esplica nei confronti di numerosi funghi
 fitopatogeni che attaccano importanti colture agricole.

Esempi di funghi fitopatogeni che possono essere
 efficacemente trattati e combattuti con i composti di
 formula generale (I) sono quelli appartenenti alle
 15 classi dei Basidiomiceti, Ascomiceti, Deuteromiceti o
 funghi imperfetti, Oomiceti: *Puccinia* spp., *Ustilago*
 spp., *Tilletia* spp., *Uromyces* spp., *Phakopsora* spp.,
Rhizoctonia spp., *Erysiphe* spp., *Sphaerotheca* spp.,
Podosphaera spp., *Uncinula* spp., *Helminthosporium*
 20 spp., *Rhynchosporium* spp., *Pyrenophora* spp., *Monilinia*
 spp., *Sclerotinia* spp., *Septoria* spp. (*Mycosphaerella*
 spp.), *Venturia* spp., *Botrytis* spp., *Alternaria* spp.,
Fusarium spp., *Cercospora* spp., *Cercospora* spp.,
herpotrichoides, *Colletotrichum* spp., *Pyricularia*
 25 *oryzae*, *Sclerotium* spp., *Phytophthora* spp., *Pythium*
 spp., *Plasmopara viticola*, *Peronospora* spp.,
Pseudoperonospora cubensis, *Bremia lactucae*.

Le principali colture che possono essere protette con i composti secondo la presente invenzione comprendono cereali (grano, orzo, segale, avena, riso, mais, sorgo, ecc.), fruttiferi (melo, pero, susino, 5 pesco, mandorlo, ciliegio, banano, vite, fragola, lampone, mora, ecc.), agrumi (arancio, limone, mandarino, pompelmo, ecc.), leguminose (fagiolo, pisello, lenticchia, soia, ecc.), orticole (spinacio, lattuga, asparago, cavolo, carota, cipolla, pomodoro, 10 patata, melanzana, peperone, ecc.), cucurbitacee (zucca, zucchina, cetriolo, melone, anguria, ecc.), piante oleaginose (girasole, colza, arachide, ricino, cocco, ecc.), tabacco, caffè, tè, cacao, barbabietola da zucchero, canna da zucchero, cotone.

15 In particolare, i composti di formula (I) si sono dimostrati notevolmente efficaci nel controllo di *Plasmopara viticola* su vite, *Phytophthora infestans* e *Botrytis Cinerea* su pomodoro, *Puccinia recondita*, *Erisiphae graminis*, *Helminthosporium teres*, *Septoria* 20 *nodorum* e *Fusarium* spp. su cereali, nel controllo di *Phakopsora pachyrhizi* su soia, nel controllo di *Uromyces Appendiculatus* su fagiolo, nel controllo di *Venturia inaequalis* su melo, nel controllo di *Sphaerotheca fuliginea* su cetriolo.

25 Inoltre, i composti di formula generale (I) sono efficaci anche nel controllo di batteri e virus fitopatogeni, quali ad esempio *Xanthomonas* spp., *Pseudomonas* spp., *Erwinia amylovora*, il virus del mosaico del tabacco.

30 I composti di formula (I) sono in grado di esplicare un'azione fungicida a carattere sia curativo sia preventivo ed esibiscono una fitotossicità molto

bassa o nulla sulle colture trattate.

E' quindi ulteriore oggetto della presente invenzione l'uso dei composti di formula (I) per il controllo di funghi fitopatogeni di colture agricole.

5 Per gli impieghi pratici in agricoltura è spesso preferibile utilizzare composizioni fungicide contenenti i composti secondo la presente invenzione opportunamente formulati.

10 Sono un ulteriore oggetto della presente invenzione composizioni fungicide comprendenti almeno un composto di formula (I), un solvente e/o diluente solido o liquido, eventualmente un tensioattivo.

15 Le suddette composizioni fungicide possono presentarsi sotto forma di polveri secche, polveri bagnabili, concentrati emulsionabili, emulsioni, microemulsioni, paste, granuli, granuli disperdibili in acqua, soluzioni, sospensioni, ecc.: la scelta del tipo di composizione dipenderà dall'impiego specifico.

20 Le composizioni fungicide vengono preparate in maniera nota, per esempio diluendo o sciogliendo la sostanza attiva con un mezzo solvente e/o un diluente solido o liquido, eventualmente in presenza di tensioattivi.

25 Come diluenti solidi, o supporti, possono essere ad esempio utilizzati: silice, caolino, bentonite, talco, farina fossile, dolomite, carbonato di calcio, magnesite, gesso, argille, silicati sintetici, attapulgite, sepiolite.

30 Come solventi o diluenti liquidi possono essere ad esempio utilizzati, oltre all'acqua, solventi organici aromatici (xiloli o miscele di alchilbenzoli, clorobenzene, ecc.), paraffine (frazioni di petrolio),

alcooli (metanolo, propanolo, butanolo, ottanolo, glicerina, ecc.), esteri (acetato di etile, di isobutile, alchil carbonati, esteri alchilici dell'acido adipico, esteri alchilici dell'acido glutarico, esteri alchilici dell'acido succinico, 5 esteri alchilici dell'acido lattico, ecc.), olii vegetali (olio di colza, olio di girasole, olio di soia, olio di ricino, olio di mais, olio di arachidi, e loro esteri alchilici), chetoni (cicloesanone, acetone, 10 acetofenone, isoforone, etilamilchetone, ecc.), ammidi (N,N-dimetilformammide, N-metilpirrolidone, ecc.), solfossidi e solfoni (dimetilsolfossido, dimetil-solfone, ecc.), e loro miscele.

Come tensioattivi possono essere utilizzati sali 15 di sodio, di calcio, di potassio, di trietilammina o trietanolammina di alchilnaftalensolfonati, polinaftalensolfonati, alchilsolfonati, arilsolfonati, alchilarilsolfonati, policarbossilati, solfosuccinati, alchilsolfosuccinati, lignin solfonati, alchilsolfati; 20 ed ancora possono essere utilizzati alcoli grassi polietossilati, alchilfenoli polietossilati, esteri del sorbitolo polietossilati, polipropossi polietossilati (block polymers).

Le composizioni fungicide possono anche contenere 25 additivi speciali per particolari scopi, ad esempio anticongelanti quali glicole propilenico, oppure agenti adesivanti quali gomma arabica, alcool polivinilico, polivinilpirrolidone, ecc..

Qualora lo si desideri, è possibile aggiungere 30 alle composizioni fungicide contenenti i composti di formula generale (I), altri principi attivi con essi compatibili, quali ad esempio fungicidi diversi da

quelli di formula generale (I), fitoregolatori, antibiotici, erbicidi, insetticidi, fertilizzanti e/o loro miscele.

Esempi di fungicidi diversi da quelli di formula
5 generale (I) che possono essere inclusi nelle
composizioni fungicide oggetto della presente
invenzione sono qui riportati con il loro nome
internazionale ISO: acibenzolar, ametoctradin,
amisulbrom, ampropylfos, anilazine, azaconazole,
10 azoxystrobin, benalaxyl, benalaxyl-M, benomyl,
benthiavalicarb, bitertanol, bixafen, blasticyd-S,
boscalid, bromuconazole, bupirimate, buthiobate,
captan, captan, carbendazim, carboxin, carpropamid,
chinomethionat, chloroneb, chlorothalonil,
15 chlozolinate, cyazofamid, cyflufenamid, cymoxanil,
cyproconazole, cyprodinil, debacarb, dichlofluanid,
dichlone, diclobutrazol, diclomezine, dicloran,
diclocymet, diethofencarb, difenoconazole,
diflumetorim, dimethirimol, dimethomorph,
20 dimoxystrobin, diniconazole, dinocap, dipyrithione,
ditalimfos, dithianon, dodemorph, dodine, edifenphos,
epoxiconazole, etaconazole, ethaboxam, ethirimol,
ethoxyquin, etridiazole, famoxadone, fenamidone,
fenaminosulf, fenapanil, fenarimol, fenbuconazole,
25 fenfuram, fenhexamid, fenoxanil, fenpiclonil,
fenpropidin, fenpropimorph, fenpyrazamine, fentin,
ferbam, ferimzone, fluazinam, fludioxonil, flumetover,
flumorph, fluopicolide, fluopyram, fluoroimide,
fluotrimazole, fluoxastrobin, fluquinconazole,
30 flusilazole, flusulfamide, flutianil, flutolanil,
flutriafol, fluxapyroxad, folpet, fosetyl-aluminium,
fuberidazole, furalaxyl, furametpyr, furconazole,

furconazole-cis, guazatine, hexaconazole, hymexazol,
hydroxyquinoline sulfate, imazalil, imibenconazole,
iminocadine, ipconazole, iprobenfos, iprodione,
isoprothiolane, iprovalicarb, isopyrazam, isotianil,
5 kasugamycin, kresoxim-methyl, mancozeb, mancozeb,
mandipropamid, maneb, mebenil, mepanipyrim, mepronil,
meptyldinocap, metalaxyl, metalaxyl-M, metconazole,
methfuroxam, metiram, metominostrobin, metrafenone,
metsulfovax, myclobutanil, natamycin, nicobifen,
10 nitrothal-isopropyl, nuarimol, ofurace, orysastrobin,
oxadixyl, oxpoconazole, oxycarboxin, pefurazoate,
penconazole, pencycuron, penflufen, pentachlorofenol e
suoi sali, penthiopyrad, phthalide, picoxystrobin,
piperalin, Bordeaux mixture, polyoxins, probenazole,
15 prochloraz, procymidone, propamocarb, propiconazole,
propineb, proquinazid, prothiocarb, prothioconazole,
pyracarbolid, pyraclostrobin, pyrametostrobin,
pyraoxystrobin, pyrazophos, pyribencarb, pyrifenox,
pyrimethanil, pyriofenone, pyroquilon, pyroxyfur,
20 quinacetol, quinazamid, quinconazole, quinoxifen,
quintozene, rabenzazole, copper hydroxide, copper
oxychloride, copper (I) oxide, copper sulfate,
sedaxane, silthiofam, simeconazole, spiroxamine,
streptomycin, tebuconazole, tebufloquin, tetra-
25 conazole, thiabendazole, thiadifluor, thicyofen,
thifluzamide, thiophanate, thiophanate-methyl, thiram,
tiadinil, tioxyimid, tolclorfen-methyl, tolylfluanid,
triadimefon, triadimenol, triarimol, triazbutil,
triazoxide, tricyclazole, tridemorf, trifloxystrobin,
30 triflumizole, triforine, triticonazole, uniconazole,
uniconazole-P, validamycin, valifenalate, vinclozolin,
zineb, ziram, sulfur, zoxamide.

La concentrazione dei composti fenilammidinici di formula generale (I) nelle suddette composizioni può variare entro un ampio intervallo; in generale essa è compresa tra 1% e 90% in peso rispetto al peso totale della composizione, preferibilmente tra 5 e 50% in peso rispetto al peso totale della composizione.

L'applicazione di queste composizioni può avvenire su ogni parte della pianta, per esempio su foglie, steli, rami e radici, oppure sui semi stessi prima della semina, oppure sul terreno in cui cresce la pianta.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è quindi un metodo per il controllo di funghi fitopatogeni in colture agricole, che comprende applicare una dose efficace di almeno una fenilammidina di formula generale (I), utilizzata come tale o formulata in composizioni fungicide come sopra descritte.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è inoltre un metodo per il controllo di batteri e virus fitopatogeni in colture agricole, che comprende applicare una dose efficace di almeno una fenilammidina di formula generale (I), utilizzata come tale o formulata in composizioni fungicide come sopra descritte.

La quantità di composto da applicare per ottenere l'effetto desiderato può variare in funzione di diversi fattori quali, ad esempio, il composto utilizzato, la coltura da preservare, il tipo di patogeno, il grado di infezione, le condizioni climatiche, il metodo di applicazione, la formulazione adottata.

Dosi di composto comprese tra 10 g e 5 kg per

ettaro di coltura agricola forniscono, in genere, un controllo sufficiente.

Allo scopo di meglio descrivere l'invenzione vengono ora forniti i seguenti esempi che sono da
5 ritenersi illustrativi e non limitativi della stessa.

ESEMPIO 1

Preparazione di N-etil-N-metil-N'-[4-[3-(1,1,2,2-tetrafluoroetiltio)fenossi]-2,5-xilil]formammidina (Composto N°1).

10 a) Preparazione del 3-(1,1,2,2-tetrafluoroetiltio)-fenolo

2 g di 3-mercaptofenolo vengono sospesi in una miscela costituita da 36 ml di toluene e 5,2 ml di dimetilsolfossido; si aggiungono 0,17 g di idrossido di
15 potassio in polvere e si raffredda a -25°C.

Dopo aver effettuato il vuoto, si immette tetrafluoroetilene nell'apparecchiatura e si mantiene a -25° C per 20 minuti.

Dopo avere controllato la completezza della
20 reazione mediante GC-MS, la miscela viene versata in acqua, portata a PH 3 per aggiunta di acido cloridrico diluito ed estratta con acetato di etile.

La fase organica viene lavata con acqua, anidrificata su solfato di sodio, filtrata ed
25 evaporata.

Il prodotto grezzo ottenuto (1,5 g) viene utilizzato per la reazione successiva. GC-MS: 226 (M⁺).

b) Preparazione del 2-nitro-5-[3-(1,1,2,2-tetrafluoro-etiltio)fenossi]-p-xilene [composto di formula (III)]

30 Ad una soluzione di 1,3 g di 3-(1,1,2,2-tetrafluoroetiltio)fenolo sciolti in 10 ml di N,N-dimetilformammide, vengono aggiunti 0,8 g di carbonato

di potassio.

Si porta la miscela di reazione ad 80°C e si gocciola una soluzione di 1,3 g di 5-bromo-2-nitro-*p*-xilene sciolti in 5 ml di N,N-dimetilformammide.

5 Terminata l'aggiunta, si scalda a 120°C per 8 ore, si controlla in TLC (eluente esano:acetato di etile 8:2), poi si diluisce con acqua e si estrae con acetato di etile.

La fase organica viene lavata con acqua, 10 anidrificata su solfato di sodio, filtrata e concentrata.

Il prodotto grezzo ottenuto (1,8 g) viene usato per la reazione successiva. GC-MS: 375 (M⁺).

c) Preparazione di 4-[3-(1,1,2,2-tetrafluoroetil-
15 tio)fenossi]-2,5-xilidina [composto di formula (II)]

1,7 g di 2-nitro-5-[3-(1,1,2,2-tetrafluoroetil-
tio)fenossi]-*p*-xilene vengono diluiti con 32 ml di una miscela etanolo:acqua 1:1; si addizionano 0,32 ml di acido acetico glaciale e si scalda a 90°C.

20 Si aggiungono 1,4 g di ferro in polvere e si mantiene in agitazione la miscela a 90°C per 1,5 ore.

Dopo controllo di reazione in TLC (eluente esano: acetato di etile 8:2), la miscela viene raffreddata, filtrata su celite ed evaporata per togliere la maggior 25 parte del solvente.

Il residuo così ottenuto viene trattato con una soluzione satura di bicarbonato di sodio, quindi viene estratta con acetato di etile.

La fase organica, dopo lavaggio con acqua, viene 30 anidrificata su solfato di sodio, poi filtrata ed evaporata.

Il prodotto grezzo viene purificato per

cromatografia su gel di silice eluendo con eptano:acetato di etile 85:15. Si ottengono 0,9 g del prodotto desiderato. GC-MS: 345 (M^+).

d) Preparazione di N-etil-N-metil-N'-[4-[3-(1,1,2,2-
5 tetrafluoroetiltio)fenossi]-2,5-xilil]formammidina

0,5 g di 4-[3-(1,1,2,2-tetrafluoroetiltio)-fenossi]-2,5-xilidina, 2,5 ml di trietilortoformiato e 0,05 g di acido p-toluensolfonico vengono scaldati a 130°C per 2 ore.

10 Dopo controllo di reazione in TLC (eluente esano: acetato di etile 7:3), la miscela viene concentrata a pressione ridotta, diluita con 5 ml di cloruro di metilene quindi addizionata di 0,18 g di N-etil-N-metilammina.

15 Si lascia a temperatura ambiente per 48 h, si controlla in TLC (eluente esano:etile acetato 7:3), poi si evapora il solvente.

Si ottengono 0,7 g di prodotto desiderato.

$^1\text{H-NMR}$ (δ -ppm, CDCl_3) = 1.2 (t, 3H); 2.1 (s, 3H); 2.3
20 (s, 3H); 3.0 (s, 3H); 3.4 (br, 2H); 5.6-6.0 (tt, 1H); 6.6 (m, 1H); 6.8 (m, 1H); 7.0-7.3 (m, 4H); 7.5 (s, 1H).
ESEMPIO 2.

Preparazione dei composti N. 2-11.

Operando in maniera analoga a quanto descritto
25 nell'esempio 1 sono stati ottenuti i composti di formula (I) riportati in Tabella 2.

- 19 -

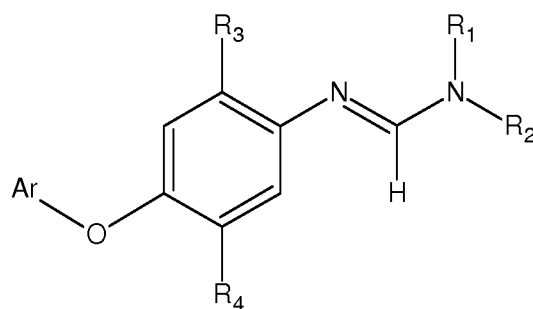


Tabella 2

N°	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
2	4-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Me
3	3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me
4	3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me
5	3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -		Me	Me
6	4-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me
7	3-ciclopentiltio-fenile	Et	Me	Me	Me
8	3-HCF ₂ CF ₂ O-fenile	Et	Me	Me	Me
9	4-HCF ₂ CF ₂ O-fenile	Et	Me	Me	Me
10	3-ciclopropilmetossi-fenile	Et	Me	Me	Me
11	3-ciclopentossi-fenile	Et	Me	Me	Me

5 ESEMPIO 3

Determinazione dell' attività fungicida in applicazione preventiva (5 giorni) contro *Erysiphe graminis* su grano.

Foglie di piante di grano di varietà Salgemma,
 10 allevate in vaso in ambiente condizionato a 20° C e al 70% di U.R. (Umidità Relativa), sono state trattate per irrorazione di ambedue le pagine con il composto sotto esame (vedi la seguente tabella 3), disperso in soluzione idroacetonica al 20% in volume di acetone.

15 Dopo 5 giorni di permanenza in ambiente condizionato, le piante sono state infettate a secco

scuotendovi sopra, per spargere l'inoculo, delle piante precedentemente infettate da *Erysiphe graminis*.

Le piante sono state poi mantenute nella stessa cella, in ambiente saturo di umidità e temperatura
5 compresa tra i 18 e 24°C, per 12 giorni.

Trascorso questo periodo di tempo, sono comparsi i sintomi esteriori del patogeno ed è stato quindi possibile procedere alla valutazione dell'intensità dell'infezione, sia sulle parti trattate direttamente
10 con i prodotti (T), sia sulle parti sviluppatesi durante l'esecuzione del test (NT), mediante scala di valutazione visiva della percentuale di area fogliare colpita; la scala prevede come estremi il valore 100 (pianta sana) ed il valore 0 (pianta completamente
15 infetta).

Nel contempo si è proceduto alla valutazione della fitotossicità (percentuale di necrosi fogliare) indotta sulle piantine di grano dall'applicazione dei prodotti: in questo caso la scala di valutazione varia da 0
20 (pianta completamente sana) a 100 (pianta completamente necrotizzata).

In Tabella 3 sono riportati i risultati ottenuti effettuando il test descritto con i composti N° 1 e 8.

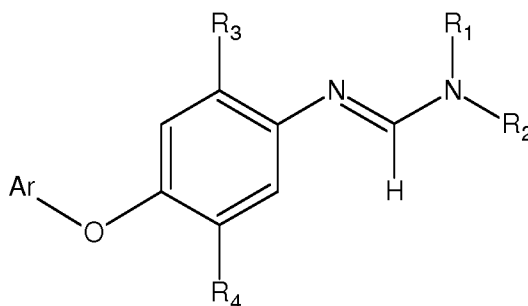
Tabella 3

Composto	ppm	Attività P5		Fitotossicità % N.F.
		T	NT	
1	250	100	100	0
8	250	100	100	0

25

RIVENDICAZIONI

1. Fenilammidine di formula generale (I):



(I)

5

in cui:

- Ar rappresenta un gruppo fenile sostituito da almeno un gruppo scelto tra alchiltio C₁-C₆, aloalchiltio C₁-C₆, alcossi C₂-C₆, aloalcossi C₂-C₆, cicloalchiltio C₃-C₆, alocicloalchiltio C₃-C₆, cicloalcossi C₃-C₆, alo-
 10 cicloalcossi C₃-C₆, cicloachilalchiltio C₄-C₇, alocicloalchilalchiltio C₄-C₇, cicloalchilalcossi C₄-C₇, alocicloalchilalcossi C₄-C₇; ed opzionalmente da uno o due ulteriori sostituenti, uguali o diversi tra loro,
 15 scelti tra un atomo di alogeno, un alchile C₁-C₆, un aloalchile C₁-C₆;

- R₁ rappresenta un alchile C₂-C₆;

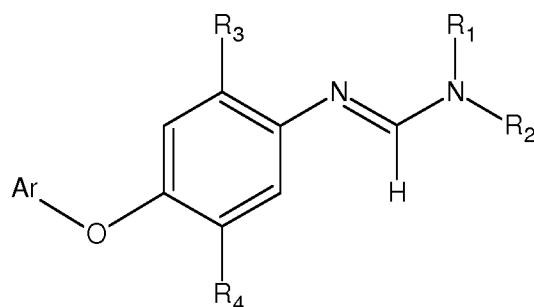
- R₂ rappresenta un alchile C₁-C₆;

oppure R₁ ed R₂, congiuntamente all'atomo di N cui sono
 20 legati, formano un anello eterociclico contenente da 4 a 7 atomi, eventualmente sostituito da atomi di alogeno;

- R₃ ed R₄, uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno, un atomo di alogeno, un alchile C₁-
 25 C₆, un alcossile C₁-C₆, un aloalcossile C₁-C₆, un gruppo CF₃, un gruppo CF₂H, un gruppo CFH₂, un gruppo ciano.

2. Fenilammidine secondo la rivendicazione 1,

scelte tra i composti di formula generale (I) in cui i sostituenti Ar, R₁, R₂, R₃ e R₄ assumono i significati sotto riportati:



5

Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	iPr	Me	Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -		Me	Me
4-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Me
3-CF ₃ CH ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ CH ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ CH ₂ S-fenile	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me
3-CF ₃ CF ₂ CH ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Me
4-F-3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Me
4-Cl-3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Me
4-Me-3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	Cl	Me
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	Me	Cl
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	Cl	Cl
3-HCF ₂ CF ₂ S-fenile	Et	Me	F	Me
3-ciclopropilmetiltio-fenile	Et	Me	Me	Me
3-ciclopentiltio-fenile	Et	Me	Me	Me
3-cicloesiltio-fenile	Et	Me	Me	Me
3-(2,2-difluorociclopropil-				

metiltio)-fenile	Et	Me	Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ O-fenile	Et	Me	Me	Me
4-HCF ₂ CF ₂ O-fenile	Et	Me	Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ O-fenile	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ O-fenile	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me
3-HCF ₂ CF ₂ O-fenile	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -		Me	Me
3-ciclopropilmetossi-fenile	Et	Me	Me	Me
3-ciclopentossi-fenile	Et	Me	Me	Me
3-cicloesilossi-fenile	Et	Me	Me	Me

3. Composizioni fungicide comprendenti almeno un composto di formula (I) secondo la rivendicazione 1 o 2, un solvente e/o diluente solido o liquido, eventualmente un tensioattivo.

4. Composizioni secondo la rivendicazione 3, comprendenti inoltre almeno un principio attivo compatibile con i composti di formula generale (I), scelto tra: fungicidi diversi da quelli di formula generale (I), fitoregolatori, antibiotici, erbicidi, insetticidi, fertilizzanti e/o loro miscele.

5. Composizioni secondo la rivendicazione 3 o 4, in cui detto almeno un composto di formula generale (I) ha una concentrazione compresa tra 1% e 90% in peso, preferibilmente tra 5 e 50% in peso, rispetto al peso totale della composizione.

6. Uso di fenilammidine di formula generale (I) secondo la rivendicazione 1 o 2, per il controllo di funghi fitopatogeni di colture agricole.

7. Uso di composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 3 a 5, per il controllo di funghi fitopatogeni di colture agricole.

8. Uso secondo la rivendicazione 6 o 7, per il controllo di funghi fitopatogeni scelti tra le seguenti

classi: Basidiomiceti, Ascomiceti, Deuteromiceti o
 funghi imperfetti, Oomiceti: *Puccinia* spp., *Ustilago*
 spp., *Tilletia* spp., *Uromyces* spp., *Phakopsora* spp.,
Rhizoctonia spp., *Erysiphe* spp., *Sphaerotheca* spp.,
 5 *Podosphaera* spp., *Uncinula* spp., *Helminthosporium*
 spp., *Rhynchosporium* spp., *Pyrenophora* spp., *Monilinia*
 spp., *Sclerotinia* spp., *Septoria* spp. (*Mycosphaerella*
 spp.), *Venturia* spp., *Botrytis* spp., *Alternaria* spp.,
Fusarium spp., *Cercospora* spp., *Cercospora*
 10 *herpotrichoides*, *Colletotrichum* spp., *Pyricularia*
oryzae, *Sclerotium* spp., *Phytophthora* spp., *Pythium*
 spp., *Plasmopara viticola*, *Peronospora* spp.,
Pseudoperonospora cubensis, *Bremia lactucae*.

9. Uso secondo la rivendicazione 6 o 7, in cui
 15 le colture agricole sono scelte tra: cereali,
 fruttiferi, agrumi, leguminose, orticole, cucurbitacee,
 piante oleaginose, tabacco, caffè, tè, cacao,
 barbabietola da zucchero, canna da zucchero, cotone.

10. Uso secondo la rivendicazione 6 o 7, per il
 20 controllo di: *Plasmopara viticola* su vite; *Phytophthora*
infestans e *Botrytis Cinerea* su pomodoro; *Puccinia*
recondita, *Erisiphae graminis*, *Helminthosporium teres*,
Septoria nodorum e *Fusarium* spp. su cereali; *Phakopsora*
pachyrhizi su soia; *Uromyces Appendiculatus* su fagiolo;
 25 *Venturia inaequalis* su melo; *Sphaerotheca fuliginea* su
 cetriolo.

11. Uso di fenilammidine di formula generale (I)
 secondo la rivendicazione 1 o 2 o di composizioni
 secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 3 a 5,
 30 per il controllo di batteri e virus fitopatogeni in
 colture agricole.

12. Metodo per il controllo di funghi fitopatogeni

in colture agricole, che comprende applicare una dose efficace di almeno una fenilammidina di formula generale (I) secondo la rivendicazione 1 o 2 o di una composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 3 a 5.

13. Metodo per il controllo di batteri e virus fitopatogeni in colture agricole, che comprende applicare una dose efficace di almeno una fenilammidina di formula generale (I) secondo la rivendicazione 1 o 2 o di una composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 3 a 5.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

15