



HU000027039T2

(19) **HU**(11) Lajstromszám: **E 027 039**(13) **T2****MAGYARORSZÁG**
Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala**EURÓPAI SZABADALOM**
SZÖVEGÉNEK FORDÍTÁSA(21) Magyar ügyszám: **E 11 802073**
(22) A bejelentés napja: **2011. 12. 19.**(51) Int. Cl.: **C07D 231/14** (2006.01)
A01N 43/56 (2006.01)(96) Az európai bejelentés bejelentési száma:
EP 20110802073(86) A nemzetközi (PCT) bejelentési szám:
PCT/EP 11/073225(97) Az európai bejelentés közzétételi adatai:
EP 2655333 A1 **2012. 06. 28.**(87) A nemzetközi közzétételi szám:
WO 12084812(97) Az európai szabadalom megadásának meghirdetési adatai:
EP 2655333 B1 **2015. 05. 13.**(30) Elsőbbségi adatok:
MI20102328 **2010. 12. 20.** **IT**(73) Jogosult(ak):
Stichting I-F Product Collaboration, 1097 JB
Amsterdam (NL)(72) Feltalálók(k):
VENTURINI, Isabella, I-28062 Cameri (NO) (IT)
VAZZOLA, Matteo Santino, I-20815 Cogliate (MB) (IT)
SINANI, Entela, I-28100 Novara (IT)
PELLACINI, Franco, I-20151 Milano (IT)
FILIPPINI, Lucio, I-28100 Novara (IT)(74) Képviselő:
dr. Svingor Ádám, DANUBIA Szabadalmi és
Jogi Iroda Kft., Budapest(54) **Nagy fungicid aktivitással rendelkező aminoindán-amidok és növényegészségügyi készítményeik**

Az európai szabadalom ellen, megadásának az Európai Szabadalmi Közlönyben való meghirdetésétől számított kilenc hónapon belül, felszólalást lehet benyújtani az Európai Szabadalmi Hivatalnál. (Európai Szabadalmi Egyezmény 99. cikk(1))

A fordítást a szabadalmas az 1995. évi XXXIII. törvény 84/H. §-a szerint nyújtotta be. A fordítás tartalmi helyességét a Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala nem vizsgálta.

NAGY FUNGICID AKTIVITÁSSAL RENDELKEZŐ AMINOINDÁN-AMIDOK ÉS NÖVÉNYEGÉSZSÉGÜGYI KÉSZÍTMÉNYEIK

A találmány tárgya 4-aminoindánok nagy fungicid hatékonyságú, új amidjai, a kapcsolódó növényegészségügyi készítmények, és alkalmazásuk fitopatogén gombák irtására.

Közelebbről, a találmány tárgyát 4-aminoindánok új amidjai képezik, amelyek továbbá az indán fenilcsoportján specifikus csoportokkal szubsztituáltak, és amelyeknek magas aktivitási szintjük van jelentős mezőgazdasági haszonnövények patogén gombáinak irtásában.

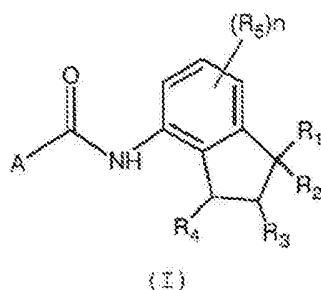
4-Aminoindánokkal kondenzált benzooesavból vagy heterociklusos karbonsavakból nyert amidokat ismertetnek a következő szabadalmi bejelentésekben: JP1070479, JP1117864, JP1313402, JP2157266, JP2249966, JP3077381, JP62096471, EP199822, EP256503, EP276177, EP280275, EP569912, US5093347, WO2001/53259, WO2004/018438, WO2004/039789, WO2004/072023, WO2004/103975, WO2005/075452.

Kiemelten, az EP199822 1,3,5-trimetil-N-(1,1-dimetil-5-fluoro-4-indanil)-4-pirazolkarboxamidot [(4) vegyület] és 1,5-dimetil-3-trifluorometil-N-(1,1-dimetil-7-fluoro-4-indanil)-4-pirazolkarboxamidot ír le (15. oldal, 19-20. sorok); az US 5 093 347 3-difluorometil-1-metil-N-(1,1,3-trimetil-4-indanil)-4-pirazolkarboxamidot ismertet.

A technika állása szerint ismert 4-aminoindán-amidok azonban nem teljesen kielégítőek fitopatogén gombák elleni fungicid hatékonyság szintje, hatásspektrum, valamint a védendő haszonnövényre vonatkozó fitotoxicitás szempontjából

A bejelentő meglepő módon azt találta, hogy az új amidok, amelyeket CF_2H csoporttal szubsztituált heterociklusos savak és az indán 1-es és 3-as pozíciójában alkilcsoportot és a fenilgyűrűm egy vagy több további szubsztituenszt tartalmazó 4-aminoindánok kondenzációjával állítunk elő, a fent ismertetett vegyületekhez képest sokkal magasabb fungicid aktivitást, szélesebb hatásspektrumot, és csökkent fitotoxicitást mutatnak - vagy nem mutatnak fitotoxicitást - a legfontosabb mezőgazdasági termények tekintetében.

A jelen találmány tárgya olyan (I) általános képletű aminoindán-amidok



ahol:

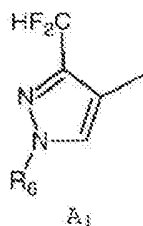
R_1 , R_2 és R_4 jelentése egymással azonosan vagy egymástól eltérően C_1 - C_3 alkilcsoport, C_1 - C_3 haloalkilcsoport, C_3 - C_6 cikloalkilcsoport, C_3 - C_6 halocikloalkil-csoport, R_1 és R_2 adott esetben összekapcsolódhatnak, miáltal indanillal spiro-kondenzált C_3 - C_6 cikloalkilcsoportot képezhetnek,

R_3 jelentése hidrogénatom, C_1 - C_3 alkilcsoport, C_1 - C_3 haloalkilcsoport, C_3 - C_6 cikloalkilcsoport, C_3 - C_6 halocikloalkil-csoport;

R_5 jelentése halogénatom, C_1 - C_4 alkilcsoport, C_1 - C_4 haloalkilcsoport, C_1 - C_4 alkoilcsoport, C_1 - C_4 haloalkoili-csoport, SH csoport, C_1 - C_4 alkiltiocsoport, C_1 - C_4 haloalkiltio-csoport;

n értéke 1, 2 vagy 3;

A jelentése a következő A_1 heterociklusos csoport:



R_6 jelentése C_1 - C_3 alkilcsoport, C_1 - C_3 haloalkilcsoport, C_3 - C_6 cikloalkilcsoport, C_3 - C_6 halocikloalkil-csoport, C_1 - C_4 alkoxycsoport, C_1 - C_4 haloalkoxi csoport, SH csoport, C_1 - C_4 alkiltiocsoport, C_1 - C_4 haloalkiltio-csoport.

Aktivitásukat tekintve különösen jelentős példák az alábbi (I) általános képletű vegyületek:

- (1) 3-difluorometil-N-(7-fluoro-1,1,3-trimetil-4-indanil)-1-metil-4-pirazolkarboxamid;
- (3) 3-difluorometil-1-metil-N-(1,1,3,7-tetrametil-4-indanil)-4-pirazolkarboxamid;
- (5) 3-difluorometil-1-metil-N-(7-metoxi-1,1,3-trimetil-4-indanil)-4-pirazolkarboxamid;
- (7) 3-difluorometil-1-metil-N-(7-metiltio-1,1,3-trimetil-4-indanil)-4-pirazolkarboxamid;
- (9) 3-difluorometil-1-metil-N-(7-trifluorometoxi-1,1,3-trimetil-4-indanil)-4-pirazolkarboxamid;
- (13) 3-difluorometil-N-(7-klór-1,1,3-trimetil-4-indanil)-1-metil-4-pirazolkarboxamid;
- (14) 3-difluorometil-N-(7-klór-1,1-dietil-3-metil-4-indanil)-1-metil-4-pirazolkarboxamid.

Előnyös vegyületek azok az (I) általános képletű vegyületek, ahol A jelentése A_1 , R_1 , R_2 , R_4 és R_6 jelentése metilcsoport, R_3 jelentése hidrogénatom, R_5 jelentése halogén.

Halogénekre példák a fluor, klór, bróm, jód.

Egyenes vagy elágazó láncú C_1 - C_4 alkilcsoportra példák a metil, etil, n-propil, izopropil, n-butil, izobutil, szek-butil, terc-butil.

A C_1 - C_4 haloalkil csoportra példák a fluorometil, difluorometil, trifluorometil, klórmetil, diklórmetil, 2,2,2-trifluoroetil, 1,1,2,2-tetrafluoroetil, pentafluoroetil, heptafluoropropil, 4,4,4-triklórbutil.

Az egyenes vagy elágazó láncú C_1 - C_4 alkoxycsoportra példák a metoxi, etoxi, n-propoxi, izopropoxi, n-butoxi, izobutoxi, szek-butoxi, terc-butoxi.

A C_1 - C_4 haloalkoxi-csoportra példák a fluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, klórmetoxi, diklórmetoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 1,1,2,2-tetrafluoroetoxi, 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi, 4,4,4-triklórbutoxi.

A C_3 - C_6 cikloalkilcsoportra példák a ciklopropil, ciklobutil, ciklopentil, ciklohexil.

A C_3 - C_6 halocikloalkil-csoportra példák a 2,2-diklórciklopropil, 2,2-difluorociklopropil, 2,2,3,3-tetrafluorociklobutil, 3,3-difluorociklopentil, 2-fluorociklohexil.

Az egyenes vagy elágazó láncú C_1 - C_4 alkiltiocsoportra példák a metiltio, etiltio, n-propiltio, izopropiltio, n-butiltio, izobutiltio, szek-butiltio, terc-butiltio.

A C_1 - C_4 haloalkiltio-csoportra példák a fluorometiltio, difluorometiltio, trifluorometiltio, klórmetiltio, diklórmetiltio, 2,2,2-trifluoroetiltio, 1,1,2,2-tetrafluoroetiltio, 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropiltio, 4,4,4-triklórbutiltio.

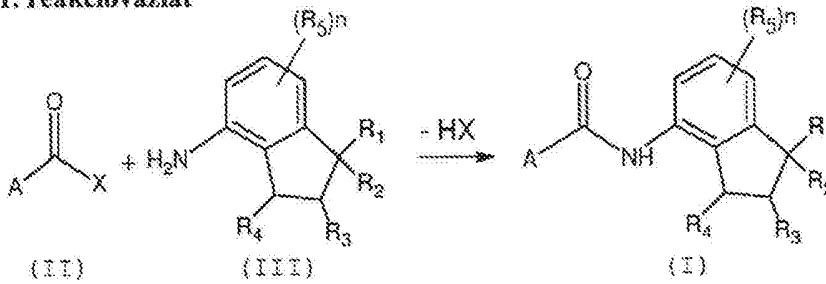
Az indanil gyűrű 3-as pozíciójában lévő szénatom és adott esetben az 1-es pozícióban (amennyiben R_1 jelentése különbözik R_2 -től), és a 2-es pozícióban (amennyiben R_3 jelentése hidrogénatomtól eltérő) lévő atomok aszimmetriája miatt az (I) általános képletű vegyületek előfordulhatnak optikai izomerek, és adott esetben

diasztereoizomerek keverékeként.

Ennélfogva a találmány oltalmi körébe tartoznak az (I) képletű vegyületek mind racém- és adott esetben diasztereomer-keverékként, mind részben elválasztott keverékként, akár egyetlen optikai izomer és adott esetben egyetlen diasztereomer formájában is.

Az (I) általános képletű vegyületeket a lenti reakcióvázlat szerint, (II) képletű szubsztituált sav vagy származéka és (III) képletű anilin reagáltatásával állítjuk elő:

I. reakcióvázlat



Ezekben a képletekben:

A, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ jelentése és n értéke a fentiekben meghatározott;

X jelentése hidroxil OH; halogénatom; C₁-C₄ alkoxycsoport; fenoxycsoport; aciloxycsoport, RCOO, ahol R jelentése A csoport, C₁-C₄ alkilcsoport vagy adott esetben C₁-C₄ alkilcsoporttal, C₁-C₄ haloalkilcsoporttal, halogénatommal szubsztituált fenilcsoport.

A fent jelzett eljárás - amelyben egy savat vagy annak valamely megfelelő halogénidjét, észtereit vagy anhidridjeit (adott esetben keverék) reagáltatunk egy aminnal - megvalósításának reakciókörülményei, széles körben ismertettek a kémiai irodalomban, például „Advanced Organic Chemistry”, Jerry March, 4th Edition, 1992, John Wiley & Sons Pub., 417-424. oldal; és az abban idézett referenciákban.

Különböző alternatív körülmények választhatók a (II) általános képletű vegyület természetétől függően is, például, ha X jelentése halogénatom, előnyösen klór, a reakciót rendszerint inert oldószer és egy szerves vagy szervetlen bázis jelenlétében végezzük, -20 °C és a reakciókeverék forráspontjának hőmérséklete közötti hőmérséklet-tartományban.

A fenti reakciónál alkalmazható oldószerekre példák: víz, alifás vagy cikloalifás szénhidrogének (petróleum-éter, hexán, ciklohexán, stb.), klórozott szénhidrogének (metilén-klorid, kloroform, szén-tetraklorid, diklóretán, stb.), aromás szénhidrogének (benzol, toluol, xilol, klórbenzol, stb.), éterek (dietyl-éter, diizopropil-éter, dimetoxietán, dioxán, tetrahydrofurán, stb.), észterek (etyl-acetát stb.), ketonok (acetón, metil-etilketon, metil-propilketon, metil-izobutylketon, stb.), nitrilek (acetónitril, benzonitril, stb.), aprótitikus dipoláris oldószerek (dimetilformamid, dimetilacetamid, hexametilfoszforotriamid, dimetilszulfoxid, szulfolán, N-metilpirrolidon, stb.).

Az erre a célra használható szervetlen bázisok például: nátrium- vagy kálium- hidroxidjai, karbonátjai és bikarbonátjai.

Az erre a célra alkalmazható szerves bázisok például: a trietylamin, piridin, 4-N,N-dimetil-aminopiridin, N,N-dimetilanilin, N-metilpiperidin, lutidin, diazabiciklo-oktán (DABCO), diazabiciklononén (DBN), diazabicikloundecén (DBU).

A (II) és (III) általános képletű intermedierek, amennyiben az irodalomban még nem ismertették azokat, valamennyi esetben előállíthatók olyan szintetikus eljárások adaptálásával, amelyek szakember számára jól ismertek.

Például, pirazolkarbonsavak [(II) képlet, ahol $A = A_1$, $X = OH$] előállíthatók az 5 093 347 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetettek szerint.

A megfelelő savszármazékok (észterek, anhidridek, halidok) könnyen előállíthatók ezekből, így például az „Advanced Organic Chemistry”, Jerry March, 4th Edition, 1992, John Wiley & Sons Pub., 392-402., 437-438 oldalak, és az abban idézett referenciákban leírtak szerint.

Abogy már jeleztük, az (I) általános képletű vegyületek nagyon magas fungicid aktivitással rendelkeznek, amit számos olyan fitopatogén gomba tekintetében fejtenek ki, amelyek jelentős mezőgazdasági haszonnövényeket támadnak meg.

A találmány egy további szempontja ezért az (I) általános képletű vegyületek alkalmazása mezőgazdasági haszonnövények fitopatogén gombáinak irtására.

A fitopatogén gombákra példák, amelyekkel szemben a jelen találmány szerinti (I) általános képletű vegyületek hatékonyan küzdenek, a következő csoportba tartozók: Basidiomycetes, Ascomycetes, Deuteromycetes vagy konidiumos gombák, Oomycetes: *Puccinia* spp., *Ustilago* spp., *Tilletia* spp., *Uromyces* spp., *Phakopsora* spp., *Rhizoctonia* spp., *Erysiphe* spp., *Sphaerotheca* spp., *Podosphaera* spp., *Uncinula* spp., *Helminthosporium* spp., *Rhynchosporium* spp., *Pirenophora* spp., *Monilinia* spp., *Sclerotinia* spp., *Septoria* spp. (*Mycosphaerella* spp.), *Venturia* spp., *Botrytis* spp., *Alternaria* spp., *Fusarium* spp., *Cercospora* spp., *Cercospora herpotrichoides*, *Colletotrichum* spp., *Piricularia oryzae*, *Sclerotium* spp., *Phytophthora* spp., *Pythium* spp., *Plasmopara viticola*, *Peronospora* spp., *Pseudoperonospora cubensis*, *Bremia lactucae*.

A fő haszonnövények, amelyeket védeni lehet a jelen találmány szerinti vegyületekkel, közé tartoznak a gabonafélék (búza, árpa, rozs, zab, rizs, kukorica, cirok, stb.), gyümölcsfák (alma, körte, szilva, őszibarack, mandula, cseresznye, banán, szőlő, eper, málna, szeder, stb.), citrusfélék (narancs, citrom, mandarin, grapefruit, stb.), hüvelyesek (bab, borsó, lenese, szójabab, stb.), zöldségek (spenót, saláta, spárga, káposzta, sárgarépa, hagyma, paradicsom, burgonya, padlizsán, paprika, stb.), tökfélék (tök, cukkini, uborka, dinnye, görögdinnye, stb.), az olajos magvak (napraforgó, repce, földimogyoró, ricinus, kókusz, stb.) dohány, kávé, tea, kakaó, cukorrépa, cukornád, gyapot.

Közelebbről, az (I) általános képletű vegyületek kifejezetten hatékonyak bizonyultak *Plasmopara viticola* irtásában szőlőn, *Phytophthora infestans* és *Botrytis Cinerea* irtásában paradicsomon, *Puccinia recondita*, *Erysiphe graminis*, *Helminthosporium teres*, *Septoria nodorum* és *Fusarium* spp. irtásában gabonaféléken; *Phakopsora pachyrhizi* irtásában szóján; *Uromyces appendiculatus* irtásában babon; *Venturia inaequalis* irtásában almán és *Sphaerotheca fuliginea* irtásában uborkán.

Ezenkívül, az (I) általános képletű vegyületek hatásosak fitopatogén baktériumok és vírusok, így például a *Xanthomonas* spp., *Pseudomonas* spp., *Erwinia amilovor*a, a dohány mozaikvírusának irtásában.

Az (I) általános képletű vegyületek alkalmasak fungicid hatás kifejtésére mind gyógyító, mind megelőző alkalmazás során és nagyon alacsony vagy nulla fitotoxicitást mutatnak a kezelt növényen.

Gyakorlati alkalmazások során a mezőgazdaságban gyakran előnyös a megfelelően formulázott (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó készítmények alkalmazása.

A jelen találmány tárgya továbbá olyan fungicid készítmény, amely egy vagy több (I) általános képletű vegyületet, oldószert és/vagy szilárd vagy folyékony hígítószer, előnyösen felületaktív anyagot tartalmaz. Ezt az előbb átirtam szempontja, de ez tényleg a tárgya, jó így.

A fenti fungicid készítmények lehetnek száraz porok, nedvesíthető porok, emulgeálható koncentrátumok,

emulziók, mikroemulziók, paszták, granulátumok, vízben diszpergálható granulátumok, oldatok, szuszpenziók, stb. formájában, a készítmény típusának megválasztása a konkrét alkalmazástól függ.

A fungicid készítményeket az ismert módon állítjuk elő, például a hatóanyag oldószerrel és/vagy szilárd vagy folyékony hígítószerrel történő oldásával vagy hígításával, adott esetben felületaktív anyag jelenlétében.

Alkalmazható szilárd hígítószeres vagy hordozóanyagok például a következők: szilícium-dioxid, kaolin, bentonit, talkum, kovaföld, dolomit, kalcium-karbonát, magnézium-oxid, gipsz, agyagok, szintetikus szilikátok, attapulgit, szepiolit.

Alkalmazható oldószeres vagy folyékony hígítószeres például a vízben kívül: aromás szerves oldószeres (alkilbenzolok xiloljai vagy keverékei, klórbenzol, stb.), paraffinok (petróleum frakciók), alkoholok (metanol, propanol, butanol, oktanol, glicerin, stb.), észterek (etil-acetát, izobutil-acetát, alkil-karbonátok, adipinsav alkil-észterei, glutársav alkil-észterei, borostyánkősav alkil-észterei, tejsav alkil-észterei, stb.), növényi olajok (repce-olaj, napraforgóolaj, szójababolaj, ricinusolaj, kukoricaolaj, földimogyoró-olaj, és ezek alkil-észterei), ketonok (ciklohexanon, acetone, acetofenon, izoforon, etilamilketon, stb.), amidok (N,N-dimetil-formamid, N-metilpirrolidon, stb.), szulfoxidok és szulfonok (dimetilszulfoxid, dimetilszulfon, stb.), és ezek keverékei.

Nátriumsók, kalcium sók, káliumsók, alkilnaftalinszulfonátok trietilamin- vagy trietanolamin-sói, polinaftalinszulfonátok, alkil-szulfonátok, aril-szulfonátok, alkilaril-szulfonátok, polikarboxilátok, szulfoszukcinátok, alkil-szulfoszukcinátok, lignin-szulfonátok, alkil-szulfátok alkalmazhatók felületaktív anyagként; továbbá polietoxilezett zsíralkoholok, polietoxilezett alkilfenolok, szorbitol polietoxilezett észterei, polipropoxi polietoxilátok (blokkpolimerek).

A fungicid készítmények tartalmazhatnak speciális adalékanyagokat bizonyos célokra, például fagyás-gátló szereket, így propilénglikolt, vagy adhéziós szereket, mint például gumiarábikumot, polivinil-alkoholt, polivinil-pirrolidont, stb.

Kívánt esetben, más kompatibilis hatóanyagok is adhatók az (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó fungicid készítményekhez, így például az (I) általános képletű vegyülettől eltérő fungicideket, növényi hormonokat, antibiotikumokat, herbicideket, inszekticideket, műtrágyákat és/vagy ezek keverékeit.

Az (I) általános képletű vegyülettől eltérő fungicidekre, amelyeket a jelen találmány tárgyát képező fungicid készítmények tartalmazhatnak, például a következők: acibenzolar, ametoktradin, amiszalbrom, ampropilfosz, anilazin, azakonazol, azoxistrobin, benalaxil, benalaxil-M, benomil, bentiavalikarb, bitertanol, bixafen, blastticidin-S, boszkalid, bromukonazol, bupirimát, butiobát, kaptafol, kaptan, karbendazim, karboxin, karpropamid, kinometionat, klórneb, klórtalonil, klozolínát, ciazofamid, ciflufenamid, cimoxanil, ciprokonazol, ciprodinil, debakarb, diklofluamid, diklon, diklobutrazol, diklomezin, dikloran, diklocimet, dietofenkarb, difenokonazol, diflumetorim, dimetirimol, dimetomorf, dimoxistrobin, dinikonazol, dinokap, dipirition, ditalimfosz, ditianon, dodemorf, dodin, edifenfosz, epoxikonazol, etakonazol, etaboxam, etirimol, etoxikin, etridiazol, famoxadon, fenamidon, fenaminoszulf, fenapanil, fenarimol, fenbukonazol, fenfuram, fenhexamid, fenoxanil, fempiklonil, fenpropidin, fenpropimorf, fentin, ferbam, ferimzon, fluazinam, fludioxonil, flumetover, flumorf, fluopikolid, fluopiram, fluoroimid, fluotrimazol, fluoxastrobin, flukinkonazol, fluszilazol, fluszulfamid, flutianil, flutolanil, flutriafol, folpet, foszetil-alumínium, fuberidazol, furalaxil, furametpir, furkonazol, furkonazol-cisz, guazatin, hexakonazol, himexazol, hidroxikinolin-szulfát, imazalil, imibenkonazol, iminoktadin, ipkonazol, iprobenfosz, iprodion, izoprotilolán, iprovalikarb, izopirazam, izotianil, kasugamicin, kresoxim-metil, mankopper, mankozé, mandipropamid, maneb, mebenil, mepanipirim, mepronil, neptildino-

kap, metalaxil, metalaxil-M, metkonazol, metfuroxam, metiram, metominostrobin, metrafenon, metszulfovax, miklobutanil, natamicin, nikobifen, nitrotalizopropil, nuarimol, ofurace, orizastrobin, oxadixil, oxpokonazol, oxikarboxin, pefurazoát, penkonazol, pencikuron, penflufen, pentaklórfenol és sói, pentiopirad, ftalid, pikoxistrobin, piperalim, Bordeaux-keverék, polioxinok, probenazol, prokloraz, procimidon, propamokarb, propikonazol, propineb, prokinazid, protiokarb, protiokonazol, pirakarbolid, piraklostrobin, pirametostrobin, píraoxistrobin, pirazofosz, piribenkarb, pirifenox, pirimetanil, pirokilon, piroximifur, kinacetol, kinazamid, kinkonazol, kinoxifen, kintozén, rabenzazol, réz-hidroxid, réz-oxiklorid, réz-(I)oxid, réz-szulfát, szedaxán, siltiofam, simekonazol, spiroxamin, streptomycin, tebukonazol, tetrakonazol, tiabendazol, tiadifluor, ticiofen, tífluzamid, tiofanát, tiofanát-metil, tíram, tiadinil, tioximid, tolklofosz-metil, toliifluanid, triadimefon, triadimenol, triarimol, triazbutil, triazoxid, triciklazol, tridemorf, trifloxistrobin, triflumizol, triforin, tritikonazol, unikonazol, unikonazol-P, validamicin, valifenalát, vinklozolin, zineb, zíram, szulfur, zoxamid.

A fenti készítményekben az (I) általános képletű vegyületek koncentrációja széles tartományban változhat, rendszerint 1-90%, előnyösen 5-50%.

A készítményeket alkalmazhatjuk a növény minden részén, például a leveleken, szárazon, ágakon és a gyökereken, vagy magukon a magvakon vetés előtt, vagy a talajon, amelyben a növény nő.

A jelen találmány tárgya továbbá tehát egy eljárás mezőgazdasági haszonnövények fitopatogén gombáinak irtására, amely eljárás során az (I) általános képletű vegyületek hatékony dózisait alkalmazzuk önmagukban vagy a fentiekben leírtak szerinti fungicid készítményben kiszerezve ként.

A kívánt hatás elérése érdekében alkalmazott vegyület mennyisége változhat különböző faktoroktól, így például az alkalmazott vegyülettől, a védeni kívánt terménytől, a patogén típusától, a fertőzés mértékétől, az éghajlati viszonyoktól, az alkalmazott eljárástól, az alkalmazott formulázástól függően.

Az egy hektár mezőgazdasági haszonnövényre jutó 10 g – 5 kg vegyületdózis rendszerint megfelelő irtást biztosít.

A következő példák a találmány jobb megértését szolgálják, szemléltető és nem korlátozó jellegűek.

1. PÉLDA

3-difluorometil-N-(7-fluoro-1,1,3-trimetil-4-indanil)-1-metil-4-pirazolkarboxamid előállítása (1. számú vegyület)

0,4 ml trietilamint adtunk cseppenként 7-fluoro-1,1,3-trimetil-4-aminoindán (0,45 g) és 3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-karbonil-klorid (0,44 g) 8 ml diklórmétánban készült oldatához. Miután 8 órán át szobahőmérsékleten kevertettük, híg sósav-oldatot adtunk a reakciókeverékhez, a fázisokat elválasztottuk, és a vizes fázist diklórmétánnal extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, nárium-szulfáttal vízmentesítettük és csökkentett nyomáson betöményítettük.

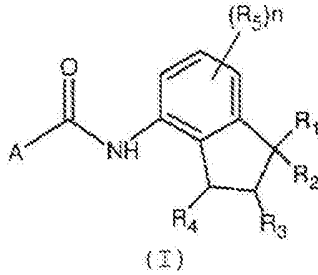
A kapott nyers terméket tovább tisztítottuk szilikagél oszlopon (eluens: hexán/etil-acetát 8/2), így 0,45 g kívánt terméket kaptunk, fehér szilárd anyag formájában, olvadáspont: 147°C.

¹H NMR (200 Mhz, CDCl₃) δ: 1,43 (3H,d), 1,38 (3H,s), 1,44 (3H,s), 1,66 (1H, dd), 2,21 (1H, dd), 3,38 (1H m), 3,98 (3H,s), 6,81 (1H, bs), 6,95 (1H, t), 6,70. (1H, m), 7,81 (1H, bs), 8,03 (1H, bs).

2. PÉLDA

2-9. számú vegyületek előállítása

Az 1. példa szerinti eljárással analóg módon az 1. táblázatban felsorolt (I) általános képletű vegyületeket állítottuk elő.



1. táblázat

| A vegyület sorszáma | A | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ |
|---------------------|-------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| 2. | 3-difluorometil-1-metil-4-pirazolil | Et | Et | H | Me | 7-F |
| 3. | 3-difluorometil-1-metil-4-pirazolil | Me | Me | H | Me | 7-OMe |
| 5. | 3-difluorometil-1-metil-4-pirazolil | Me | Me | H | Me | 7-Me |
| 6. | 3-difluorometil-1-metil-4-pirazolil | Me | Me | H | Me | 7-Cl |
| 7. | 3-difluorometil-1-metil-4-pirazolil | Me | Me | H | Me | 7-OCF ₃ |
| 8. | 3-difluorometil-1-metil-4-pirazolil | Me | Me | H | Me | 7-SMe |

Olvadáspontok:

2. számú: 115°C; 3. számú: 110°C; 4. számú: 95°C; 6. számú: 140°C; 7. számú: 105°C; 8. számú: 97°C.

3. PÉLDA

A fungicid aktivitás meghatározása preventív alkalmazás esetén (5 nap) *Erysiphe graminis* ellen búzán.

Edényben nevelt, kondicionált környezetben, 20°C hőmérsékleten és 70% relatív páratartalom (RH) alatt tartott Salgemma fajta búzánövények leveleit mindkét oldalukon kezeltük a - 20 térfogat% acetont tartalmazó vizes acetonos oldatban diszpergált - vizsgált vegyületek permetezésével.

Kondicionált környezetben töltött 5 nap elteltével a növényeket szárazon megfertőztük úgy, hogy az inokulum elosztása érdekében előzőleg *Erysiphe graminis*-szal fertőzött növényeket rázattunk felettük.

A növényeket ezután ugyanebben a cellában tartottuk, egy telített páratartalmú környezetben és 18-24°C közötti hőmérsékleten 12 napig.

Ezen időszak végén a kórokozó külső tünetei megjelentek, így lehetséges volt a fertőzés intenzitásának értékelése mind a termékkel közvetlenül kezelt részeken (T), mind azokon a részeken, amelyek a vizsgálat ideje alatt fejlődtek ki (NT), az érintett levelek területének vizuális, százalékos skálán történő kiértékelésével; a skála szélsőértékei: 100 (egészséges növény), és 0 (teljesen fertőzött növény).

Ugyanakkor a termékek alkalmazásával a búza növényen indukált fitotoxicitást is értékeltük (a levél nekrotizálásának százalékában); ebben az esetben az értékelési skála 0-tól (teljesen egészséges növény) 100-ig (teljesen elhalt növény) változik.

A 2. táblázat bemutatja az 1. számú vegyülettel végzett vizsgálat eredményeit, az alábbi, a technika állásában referenciaként ismertetett termékekkel összehasonlítva.

RC1: 3-difluorometil-1-metil-N-(1,1,3-trimetil-4-indanil)-4-pirazolkarboxamid (US 5 093 347);

RC2: 1,5-dimetil-3-trifluorometil-N-(1,1-dimetil-7-fluoro-4-indanil)-4-pirazolkarboxamid [EP199822, 15. oldal, 19-20. sorok];

RC3: 1,3,5-trimetil-N-(1,1-dimetil-5-fluoro-4-indanil)-4-pirazolkarboxamid [EP199822, (4) vegyület].

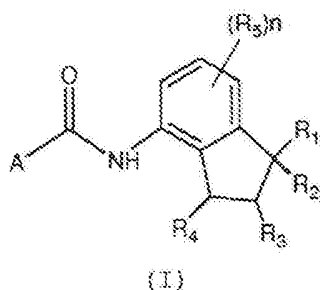
2. táblázat

Preventív fungicid aktivitás (5 nap) *Erysiphe graminis* ellen búzán.

| Vegyület sorszáma | Dózis (ppm) | Aktivitás T/NT | Fitotoxicitás |
|-------------------|-------------|----------------|---------------|
| 1. | 125 | 95/90 | 0 |
| CR-1 | 125 | 70/65 | 10 |
| CR-2 | 125 | 25/15 | 0 |
| CR-3 | 125 | 10/0 | 0 |

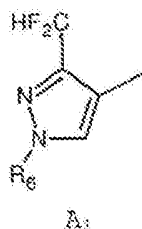
Szabadalmi igénypontok

1. (I) szerkezeti képletű aminosindán-amidok:



ahol:

- R_1 , R_2 és R_4 jelentése egymással azonosan vagy egymástól eltérően C_1 - C_3 alkilcsoport, C_1 - C_3 haloalkilcsoport, C_3 - C_6 cikloalkilcsoport, C_3 - C_6 halocikloalkil-csoport; R_1 és R_2 adott esetben összekapcsolódhatnak, miáltal indanállal spiro-kondenzált C_3 - C_6 cikloalkilcsoportot képezhetnek,
- R_3 jelentése hidrogénatom, C_1 - C_3 alkilcsoport, C_1 - C_3 haloalkilcsoport, C_3 - C_6 cikloalkilcsoport, C_3 - C_6 halo-cikloalkil-csoport;
- R_5 jelentése halogénatom, C_1 - C_4 alkilcsoport, C_1 - C_4 haloalkilcsoport, C_1 - C_4 alkoxicsoport, C_1 - C_4 haloalkoxi-csoport, SH csoport, C_1 - C_4 alkiltiocsoport, C_1 - C_4 haloalkiltio-csoport;
- n értéke 1, 2 vagy 3;
- A jelentése a következő A_1 heterociklusos csoport:



- R_6 jelentése C_1 - C_3 alkilcsoport, C_1 - C_3 haloalkilcsoport, C_3 - C_6 cikloalkilcsoport, C_3 - C_6 halocikloalkil-csoport, C_1 - C_4 alkoxicsoport, C_1 - C_4 haloalkoxi-csoport, SH csoport, C_1 - C_4 alkiltiocsoport, C_1 - C_4 haloalkiltio-csoport.

2. Az 1. igénypont szerinti vegyületek, azzal jellemezve, hogy az (I) képletben R_1 , R_2 , R_3 és R_4 jelentése metilcsoport, R_3 jelentése hidrogénatom, R_5 jelentése halogén.

3. Az 1. igénypont szerinti vegyületek, amelyek a következő (I) általános képletű vegyületek közül választottak:

- 3-difluorometil-N-(7-fluoro-1,1,3-trimetil-4-indanil)-1-metil-4-pirazolkarboxamid;
- 3-difluorometil-1-metil-N-(1,1,3,7-tetrametil-4-indanil)-4-pirazolkarboxamid;
- 3-difluorometil-1-metil-N-(7-metoxi-1,1,3-trimetil-4-indanil)-4-pirazolkarboxamid;
- 3-difluorometil-1-metil-N-(7-metiltio-1,1,3-trimetil-4-indanil)-4-pirazolkarboxamid;
- 3-difluorometil-1-metil-N-(7-trifluorometoxi-1,1,3-trimetil-4-indanil)-4-pirazolkarboxamid;
- 3-difluorometil-N-(7-klór-1,1,3-trimetil-4-indanil)-1-metil-4-pirazolkarboxamid;
- 3-difluorometil-N-(7-klór-1,1-dietyl-3-metil-4-indanil)-1-metil-4-pirazolkarboxamid.

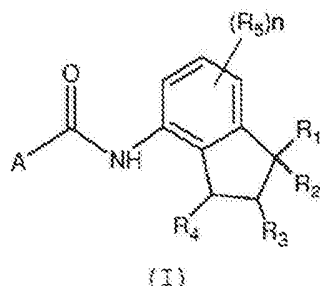
4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy a vegyület racém keverék, diasztereoizomer keverék, részben szétválasztott keverék, egyetlen optikai izomer és/vagy egyetlen diasztereoizomer formájában van.

5. Fungicid készítmények, amelyek az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti, egy vagy több (I) általános képletű vegyületet, oldószert és/vagy szilárd vagy folyékony hígítószert, adott esetben felületaktív anyagot tartalmaznak.

6. Az 5. igénypont szerinti készítmények, amelyek tartalmaznak továbbá az (I) általános képletű vegyületekkel kompatibilis, a következők közül választott hatóanyagokat: az (I) általános képletű vegyületektől eltérő fungicidok, növényi hormonok, antibiotikumok, herbicidok, inszekticidok, műtrágyák és/vagy keverékeik, fagyásgátló szerek, adhéziós szerek.

7. Az 5. vagy 6. igénypontok szerinti készítmények, ahol az (I) általános képletű vegyületek koncentrációja a készítmény teljes tömegére számítva 1-90 tömeg%, előnyösen 5-50% a készítmény teljes tömegére vonatkoztatva.

8. Az (I) szerkezeti képletű aminoindán-amidok alkalmazása



ahol:

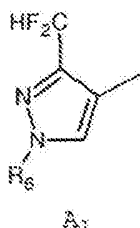
R_1 , R_2 és R_4 jelentése egymással azonosan vagy egymástól eltérően C_1 - C_3 alkilcsoport, C_1 - C_3 haloalkilcsoport, C_3 - C_6 cikloalkilcsoport, C_3 - C_6 halocikloalkilcsoport, R_1 és R_2 adott esetben összekapcsolódhatnak, miáltal indanillal spiro-kondenzált C_3 - C_6 cikloalkilcsoportot képezhetnek,

R_3 jelentése hidrogénatom, C_1 - C_3 alkilcsoport, C_1 - C_3 haloalkilcsoport, C_3 - C_6 cikloalkilcsoport, C_3 - C_6 halocikloalkilcsoport;

R_5 jelentése halogénatom, C_1 - C_4 alkilcsoport, C_1 - C_4 haloalkilcsoport, C_1 - C_4 alkoxycsoport, C_1 - C_4 haloalkoxi-csoport, SH csoport, C_1 - C_4 alkiltiocsoport, C_1 - C_4 haloalkiltio-csoport;

n értéke 1, 2 vagy 3;

A jelentése a következő A₁ heterociklusos csoport:



R₆ jelentése C₁-C₃ alkilcsoport, C₁-C₃ haloalkilcsoport, C₃-C₆ cikloalkilcsoport, C₃-C₆ haloalkilcsoport, C₁-C₄ alkoxycsoport, C₁-C₄ haloalkoxi-csoport, SH csoport, C₁-C₄ alkiltiocsoport, C₁-C₄ haloalkiltiocsoport.

mezőgazdasági haszonnövények fitopatogén gombáinak irtására.

9. A 2-4. igénypontok bármelyike szerinti vegyület alkalmazása mezőgazdasági haszonnövények fitopatogén gombáinak irtására.

10. Az 5-7. igénypontok bármelyike szerinti készítmény alkalmazása mezőgazdasági haszonnövények fitopatogén gombáinak irtására.

11. A 8-10. igénypontok bármelyike szerinti készítmény alkalmazása a következő csoportokba tartozó fitopatogén gombák irtására: Basidiomycetes, Ascomycetes, Deuteromycetes vagy konidiumos gombák, Oomycetes: *Puccinia* spp., *Ustilago* spp., *Tilletia* spp., *Uromyces* spp., *Phakopsora* spp., *Rhizoctonia* spp., *Erysiphe* spp., *Sphaerotheca* spp., *Podosphaera* spp., *Uncinula* spp., *Helminthosporium* spp., *Rhynchosporium* spp., *Pirenophora* spp., *Monilinia* spp., *Sclerotinia* spp., *Septoria* spp. (*Mycosphaerella* spp.), *Venturia* spp., *Botrytis* spp., *Alternaria* spp., *Fusarium* spp., *Cercospora* spp., *Cercospora herpotrichoides*, *Colletotrichum* spp., *Piricularia oryzae*, *Sclerotium* spp., *Phytophthora* spp., *Pythium* spp., *Plasmopara viticola*, *Peronospora* spp., *Pseudoperonospora cubensis*, *Bremia lactucae*.

12. A 8-10. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, ahol a mezőgazdasági haszonnövény gabonaféle, gyümölcsfa, citrusféle, hüvelyes, kertészeti növény, tökfélé, olajtartalmú növény, dohány, kávé, tea, kakaó, cukorrépa, cukornád, gyapot.

13. A 8-10. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás *Plasmopara viticola* irtására szőlőn, *Phytophthora infestans* és *Botrytis Cinerea* irtására paradicsomon, *Puccinia recondita*, *Erysiphe graminis*, *Helminthosporium teres*, *Septoria nodorum* és *Fusarium* spp. irtására gabonaféléken; *Phakopsora pachyrhizi* irtására szóján; *Uromyces appendiculatus* irtására babon; *Venturia inaequalis* irtására almán és *Sphaerotheca fuliginea* irtására uborkán.

14. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti vegyületek vagy az 5-7. igénypontok bármelyike szerinti készítmények alkalmazása fitopatogén baktériumok és vírusok irtására.

15. Eljárás fitopatogén gombák irtására mezőgazdasági haszonnövényben, mely eljárás az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti vegyület vagy az 5-7. igénypontok bármelyike szerinti fungicid készítmény hatásos dózisainak alkalmazásából áll, olyan mennyiségekben, ami egy hektár mezőgazdasági haszonnövényre számítva (I) képletű vegyület 10 g - 5 kg-jának felel meg.