

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C07D 231/16

(11) 공개번호 특2001-0022870
(43) 공개일자 2001년03월26일

(21) 출원번호	10-2000-7001472	(87) 국제공개번호	WO 1999/09013
(22) 출원일자	2000년02월14일	(87) 국제공개일자	1999년02월25일
번역문제출일자	2000년02월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1998/04663		
(86) 국제출원출원일자	1998년07월25일		
(81) 지정국	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄		
	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스		
	국내특허 : 알바니아 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 중국 체코 그루지아 헝가리 이스라엘 일본 대한민국 카자흐스탄 리투아니아 라트비아 마케도니아 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 터어키 우크라이나 미국 폴란드 루마니아 러시아 싱가포르 오스트레일리아 인도네시아		
(30) 우선권주장	19735224.3 1997년08월15일 독일(DE)		
(71) 출원인	바스프 악티엔게젤샤프트 스타르크, 카르크		
(72) 발명자	독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38 아익켄, 칼 독일데-67157바헨하임암취텐빈게르트12 락, 미카엘 독일데-69123하이델베르크산트빈게르트67 베테리히, 프랑크 독일데-67112무테르슈타트로베르트-코흐-스트라쎄4 암머만, 에버하르트 독일데-64646헤펜하임폰-가게른-스트라쎄2 로렌츠, 기젤라 독일데-67434노이슈타트에렌베크13 슈트라트만, 지그프리트 독일데-67117림부르거호프돈너스베르그스트라쎄9		
(74) 대리인	주성민, 김영		

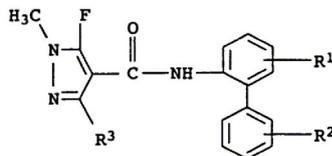
심사청구 : 없음

(54) 플루오로피라졸-비페닐아미드 살균제

요약

본 발명은 하기 화학식 I의 비페닐아민 및 그의 염에 관한 것이다. 본 발명은 또한 비페닐아미드를 함유하는 제제, 비페닐아미드의 제조 및 기생 균류를 박멸하기 위한 그들의 용도에 관한 것이다.

<화학식 I>



상기식에서,

R¹이 H 또는 F이고,

R²는 H, 할로겐, 알킬, 할로겐 메틸, 알콕시, 알킬티오이고,

R³은 CH₃, CHF₂, CF₃이다.

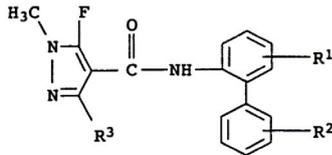
색인어

플루오로피라졸-비페닐아미드, 살균제, 균류

명세서

본 발명은 하기 화학식 I의 비페닐 아미드 및 그의 염에 관한 것이다.

화학식 I



상기식에서,

라디칼 R¹은 수소 또는 불소이고,

R²는 수소, 할로겐, C₁-C₄-알킬, 할로메틸, 특히, 예를 들면 트리플루오로메틸, 트리클로로메틸과 같은 플루오로- 또는 클로로메틸, C₁-C₄-알콕시 또는 C₁-C₄-알킬티오이고,

R³은 메틸, 디플루오로메틸 또는 트리플루오로메틸이다.

또한, 본 발명은 화합물 I의 제조 방법, 화합물 I을 포함하는 조성물 및 해로운 균류를 방제하는 방법, 및 이러한 목적을 위한 화합물 I, 그들의 염 또는 조성물의 용도에 관한 것이다.

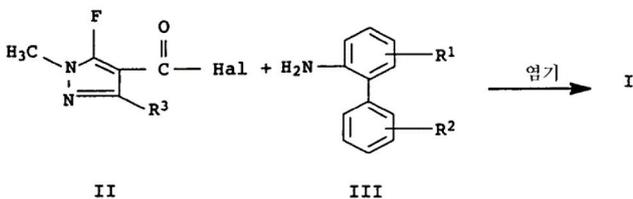
유형 I의 살균성 비페닐아미드는 US 5 438 070, DE-A 24 17 216, EP-A 545 099 및 EP-A 589 301과 같은 문헌에 개시되어 있다. 그러나, 이러한 문헌에 언급되어 있는 활성 화합물은 활성에 있어서 만족스럽지 않다.

본 발명의 목적은 해로운 균류에 대하여 보다 우수한 활성을 갖는 비페닐아미드를 제공하는 것이다.

본 발명자들은 상기 목적이 처음에 정의한 화합물 I에 의해서 달성됨을 발견하였다.

또한, 본 발명자들은 화합물 I 또는 그의 염을 포함하는 조성물, 및 화합물 I 및 상기 조성물의 제조 방법을 발견하였다. 또한, 본 발명자들은 해로운 균류를 방제하는 방법, 및 이러한 목적을 위한 화합물 I, 그들의 염 또는 상기 조성물의 용도를 발견하였다.

화합물 I은, 예를 들면 트리에탄올아민과 같은 염기의 존재하에 상응하는 아실 할라이드 II 및 비페닐아민 III으로부터 공지된 방법으로 얻을 수 있다.



식중,

Hal은 할로겐, 바람직하게는 염소 또는 브롬이고,

R¹은 수소 또는 불소이고,

R²는 수소, 할로겐, C₁-C₄-알킬, 할로메틸, 특히, 예를 들면 트리플루오로메틸, 트리클로로메틸과 같은 플루오로- 또는 클로로메틸, C₁-C₄-알콕시 또는 C₁-C₄-알킬티오이고,

R³은 메틸, 디플루오로메틸 또는 트리플루오로메틸이다.

화합물 I을 제조하기 위한 반응 조건 및 출발 물질 II의 출처는, 예를 들면 WO 93/11117의 17-19페이지를 참고한다.

비페닐아민 III은 일반적으로 공지되어 있거나 공지된 방법으로 얻을 수 있다 (예를 들면, 문헌[Tetrahedron Letters 28 (1987), 5093-5096] 참고).

염기성 중심, 특히 염기성 질소 원자를 함유한 산-안정 화합물 I의 염 및 특히 황산 및 인산과 같은 무기산 또는 염화 아연과 같은 루이스산의 염도 또한 본 발명의 요지의 일부를 형성한다. 일반적으로, 염의 종류는 문제가 안된다. 본 발명의 목적을 위해서, 해로운 균류를 없애고자 하는 식물, 지역, 물질 또는 공간에 피해를 주지 않고, 화합물 I의 활성에 불리한 영향을 주지 않는 염이 바람직하다. 농업 목적에 적합한 종류의 염이 특히 중요하다.

화합물 I의 염은 공지된 방법, 특히 상응하는 비페닐아미드 I과 상기 언급한 산을 물 또는 불활성 유기 용매중에서 -80 내지 120°C, 바람직하게는 0 내지 60°C의 온도로 반응시켜서 얻을 수 있다.

처음에 주어진 화합물 I 내지 III의 정의에서, 사용된 총괄적 용어는 하기 치환체를 나타낸다.

할로겐 : 불소, 염소, 브롬 및 요오드;

알킬 : 탄소수가 1 내지 4인 직쇄 또는 분지된 알킬기, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, 1-메틸에틸, n-부틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-디메틸에틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸과 같은 C₁-C₄-알킬;

알콕시 : 탄소수가 1 내지 4인 직쇄 또는 분지된 알콕시기, 예를 들면 메틸옥시, 에틸옥시, 프로필옥시 및 1-메틸에틸옥시와 같은 C₁-C₃-알콕시;

알킬티오 : 황원자 (-S-)를 통해서 골격에 연결된 탄소수가 1 내지 4인 직쇄 또는 분지된 알킬기(상기 언급된 바와 같음), 예를 들면 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 1-메틸에틸티오, n-부틸티오 및 3급-부틸티오;

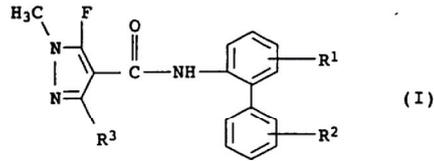
해로운 균류에 대한 생물학적 활성과 관련하여, R²가

- 할로겐, 특히 불소, 염소 또는 브롬이고,
- C₁-C₄-알킬, 특히 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 부틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필 또는 1,1-디메틸에틸이고,
- C₁-C₄-알콕시, 특히 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 1-메틸에톡시, 부톡시, 1-메틸프로폭시, 2-메틸프로폭시 또는 1,1-디메틸에톡시이고,
- 알킬티오, 특히 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오 또는 이소프로필티오

인 화합물 I이 바람직하다.

해로운 균류를 방제하기 위한 용도와 관련하여, 하기 표 1에 나타난 화합물 I이 매우 특별하게 바람직하다.

[표 1a]



No.	R ¹	R ²	R ³
1.1	H	H	CH ₃
1.2	H	3'-CH ₃	CH ₃
1.3	H	3'-F	CH ₃
1.4	H	3'-Cl	CH ₃
1.5	H	3'-CH ₃	CH ₃
1.6	H	3'-OCH ₃	CH ₃
1.7	H	3'-OCH(CH ₃) ₂	CH ₃
1.8	H	3'-Br	CH ₃
1.9	H	4'-F	CH ₃
1.10	H	4'-Cl	CH ₃
1.11	H	4'-CH ₃	CH ₃
1.12	H	4'-OCH ₃	CH ₃
1.13	H	4'-SCH ₃	CH ₃
1.14	H	4'-CF ₃	CH ₃
1.15	4-F	H	CH ₃
1.16	4-F	3'-CH ₃	CH ₃
1.17	4-F	3'-F	CH ₃
1.18	4-F	3'-Cl	CH ₃
1.19	4-F	3'-CH ₃	CH ₃
1.20	4-F	3'-OCH ₃	CH ₃
1.21	4-F	3'-OCH(CH ₃) ₂	CH ₃
1.22	4-F	3'-Br	CH ₃
1.23	4-F	4'-F	CH ₃
1.24	4-F	4'-Cl	CH ₃
1.25	4-F	4'-CH ₃	CH ₃
1.26	4-F	4'-OCH ₃	CH ₃
1.27	4-F	4'-SCH ₃	CH ₃
1.28	4-F	4'-CF ₃	CH ₃
1.29	5-F	H	CH ₃
1.30	5-F	3'-F	CH ₃
1.31	5-F	3'-Cl	CH ₃
1.32	5-F	3'-CH ₃	CH ₃
1.33	5-F	3'-OCH ₃	CH ₃
1.34	5-F	3'-OCH(CH ₃) ₂	CH ₃
1.35	5-F	3'-Br	CH ₃
1.36	5-F	4'-SCH ₃	CH ₃
1.37	5-F	4'-OCH ₃	CH ₃
1.38	5-F	4'-CF ₃	CH ₃
1.39	6-F	H	CH ₃
1.40	6-F	3'-F	CH ₃

[표 1b]

No.	R ¹	R ²	R ³
1.41	6-F	3'-Cl	CH ₃
1.42	6-F	3'-CH ₃	CH ₃
1.43	6-F	3'-OCH ₃	CH ₃
1.44	6-F	3'-OCH(CH ₃) ₂	CH ₃
1.45	6-F	3'-Br	CH ₃
1.46	6-F	4'-F	CH ₃
1.47	6-F	4'-Cl	CH ₃
1.48	6-F	4'-CH ₃	CH ₃
1.49	6-F	4'-OCH ₃	CH ₃
1.50	6-F	4'-SCH ₃	CH ₃
1.51	6-F	4'-CF ₃	CH ₃
1.52	H	H	CF ₃
1.53	H	3'-F	CF ₃
1.54	H	3'-Cl	CF ₃
1.55	H	3'-CH ₃	CF ₃
1.56	H	3'-OCH ₃	CF ₃
1.57	H	3'-OCH(CH ₃) ₂	CF ₃
1.58	H	3'-Br	CF ₃
1.59	H	4'-F	CF ₃
1.60	H	4'-Cl	CF ₃
1.61	H	4'-CH ₃	CF ₃
1.62	H	4'-OCH ₃	CF ₃
1.63	H	4'-SCH ₃	CF ₃
1.64	H	4'-CF ₃	CF ₃
1.65	4-F	H	CF ₃
1.66	4-F	3'-F	CF ₃
1.67	4-F	3'-Cl	CF ₃
1.68	4-F	3'-CH ₃	CF ₃
1.69	4-F	3'-OCH ₃	CF ₃
1.70	4-F	3'-OCH(CH ₃) ₂	CF ₃
1.71	4-F	3'-Br	CF ₃
1.72	4-F	4'-F	CF ₃
1.73	4-F	4'-Cl	CF ₃
1.74	4-F	4'-CH ₃	CF ₃
1.75	4-F	4'-OCH ₃	CF ₃
1.76	4-F	4'-SCH ₃	CF ₃
1.77	4-F	4'-CF ₃	CF ₃
1.78	5-F	H	CF ₃
1.79	5-F	3'-F	CF ₃
1.80	5-F	3'-Cl	CF ₃
1.81	5-F	3'-CH ₃	CF ₃
1.82	5-F	3'-OCH ₃	CF ₃
1.83	5-F	3'-OCH(CH ₃) ₂	CF ₃
1.84	5-F	3'-Br	CF ₃
1.85	5-F	4'-OCH ₃	CF ₃
1.86	5-F	4'-SCH ₃	CF ₃
1.87	5-F	4'-CF ₃	CF ₃
1.88	6-F	H	CF ₃
1.89	6-F	3'-F	CF ₃
1.90	6-F	3'-Cl	CF ₃
1.91	6-F	3'-CH ₃	CF ₃

[표 1c]

No.	R ¹	R ²	R ³
1.92	6-F	3'-OCH ₃	CF ₃
1.93	6-F	3'-OCH(CH ₃) ₂	CF ₃
1.94	6-F	3'-Br	CF ₃
1.95	6-F	4'-F	CF ₃
1.96	6-F	4'-Cl	CF ₃
1.97	6-F	4'-CH ₃	CF ₃
1.98	6-F	4'-OCH ₃	CF ₃
1.99	6-F	4'-SCH ₃	CF ₃
1.100	6-F	4'-CF ₃	CF ₃

살균적으로 활성인 화합물 I 및 그들의 염은, 예를 들면 즉시 분무되는 용액, 분말 또는 현탁액의 형태, 또는 고농축의 수성, 오일성 또는 다른 현탁액 또는 분산액, 에멀전, 오일 분산액, 페이스트, 분진, 산제 또는 입제용의 물질의 형태로 분무, 원자화, 살포, 분산 또는 살수에 의해 사용될 수 있다. 사용 형태는 의도된 목적에 좌우되며, 어떤 경우에서는 본 발명에 따른 활성 화합물은 가능한 미세하게 분포되

어야 한다.

보통, 식물에 활성 화합물을 분무 또는 살포하거나, 식물의 종자를 활성 화합물로 처리한다.

조성물은 하기 언급되는 통상적인 제형 보조물을 사용하여 공지된 방법, 예를 들면 활성 화합물을 용매 및(또는) 담체에 증량하고, 요구되는 경우 에멀전화제 및 분산제를 사용하여 제조된다. 사용된 희석제가 물인 경우, 다른 유기 용매가 보조 용매로서 사용될 수 있다. 적절한 보조물로는 본질적으로 방향족(예를 들면, 크실렌), 염화 방향족(예를 들면, 클로로벤젠), 파라핀(예를 들면, 석유 분획), 알콜(예를 들면, 메탄올, 부탄올), 케톤(예를 들면, 시클로헥사논), 아민(예를 들면, 에탄올아민, 디메틸포름아미드) 및 물과 같은 용매; 토양 천연 광물(예를 들면, 카올린, 점토, 활석, 호분) 및 합성 토양 광물(예를 들면, 미분된 실리카, 실리케이트)과 같은 담체; 비이온성 및 음이온성 에멀전화제(예를 들면, 폴리옥시에틸렌 지방 알콜 에테르, 알킬술포네이트 및 아릴 술포네이트)와 같은 에멀전화제 및 리그노솔파이트 페액 및 메틸셀룰로오스와 같은 분산제가 있다.

적합한 계면활성제는 방향족 술포산, 예를 들면 리그노-, 페놀-, 나프탈렌- 및 디부틸나프탈렌술포산, 및 지방산, 알킬 술포네이트 및 알킬아릴 술포네이트, 알킬 술페이트, 라우릴 에테르 술페이트 및 지방 알콜 술페이트의 알칼리 금속염, 알칼리토 금속염 및 암모늄 염, 및 술페이트화 핵사-, 헵타- 및 옥타데칸올, 또는 지방 알콜 글리콜 에테르, 술포네이트화 나프탈렌 및 그의 유도체와 포름알데히드의 축합물, 나프탈렌 또는 나프탈렌술포산과 페놀 및 포름알데히드의 축합물, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀 에테르, 에톡시화 이소옥틸-, 옥틸-, 또는 노닐페놀, 알킬페놀 또는 트리부틸페놀 폴리글리콜 에테르, 알킬아릴 폴리에테르 알콜, 이소트리데실 알콜, 지방 알콜/에틸렌 옥시드 축합물, 에톡시화 캐스터유, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 또는 폴리옥시프로필렌 알킬 에테르, 라우릴 알콜 폴리글리콜 에테르 아세테이트, 소르비톨 에스테르, 리그노솔파이트 페액 또는 메틸셀룰로오스의 염이 있다.

분말, 산재 또는 분진용 물질은 활성 화합물과 고체 담체를 혼합하거나 공동으로 분쇄하여 제조될 수 있다.

과립, 예를 들면 코팅 과립, 함침 과립 또는 균질 과립은 활성 화합물을 고체 담체에 결합시켜 제조될 수 있다. 고체 담체로는 실리카 겔, 실리카, 실리케이트, 활석, 카올린, 석회암, 석회, 호분, 교회 점토, 황토, 점토, 돌로마이트, 규조토, 황산 칼슘, 황산 마그네슘, 산화 마그네슘, 토양 합성 물질과 같은 광물 토류, 및 황산 암모늄, 인산 암모늄, 질산 암모늄, 우레아와 같은 비료, 및 곡물 분말, 수피 분말, 나무 분말 및 견과의 표피 분말과 같은 채소 원료의 생성물, 셀룰로오스 분말 또는 다른 고체 담체가 있다.

그러한 제법의 예는 다음과 같다.

- I. 본 발명에 따른 화합물 1이 90 중량부이고 N-메틸-2-피롤리돈 10 중량부인 용액, 이 용액은 극소점적의 형태로 사용하기에 적합하다.
- II. 본 발명에 따른 화합물 1이 10 중량부, 크실렌이 10 중량부, 올레산 N-모노에탄올아미드 1 mol에 대한 에틸렌 옥시드 8 내지 10 mol의 부가물이 10 중량부, 도데실벤젠술포산 칼슘이 5 중량부, 캐스터유 1 mol에 대한 에틸렌 옥시드 10 mol의 부가물이 5 중량부인 혼합물; 분산액은 용액을 물중에 미세하게 분포시킴으로써 얻어진다.
- III. 본 발명에 따른 화합물 1이 10 중량부, 시클로헥사논이 40 중량부, 이소부탄올이 30 중량부, 캐스터유 1 mol에 대한 에틸렌 옥시드 40 mol의 부가물이 20 중량부인 수성 분산액.
- IV. 본 발명에 따른 화합물 1이 10 중량부, 시클로헥사논이 25 중량부, 비등점이 210 내지 280°C인 석유 분류가 55 중량부, 캐스터유 1 mol에 대한 에틸렌 옥시드 40 mol의 부가물이 10 중량부인 수성 분산액.
- V. 본 발명에 따른 화합물 1이, 바람직하게는 고체 형태로 80 중량부, 디이소부틸나프탈렌-2-술포산 나트륨이 3 중량부, 솔파이트 페액으로부터의 리그노술포산의 나트륨염이 10 중량부 및 미분 실리카 겔이 7 중량부인 해머 밀에서 분쇄된 혼합물; 분무 혼합물은 혼합물을 물중에 미세하게 분포시킴으로써 얻어진다.
- VI. 본 발명에 따른 화합물 1이 3 중량부 및 미분된 카올린이 97 중량부인 균일한 혼합물; 이 분진은 활성 화합물의 3 중량%를 포함한다.
- VII. 본 발명에 따른 화합물 1 30 중량부, 미분 실리카 겔 62 중량부 및 실리카 겔의 표면 상에 분무되는 파라핀유 8 중량부의 균일한 혼합물; 이 제형물은 활성 화합물에 양호한 정착력을 부여한다.
- VIII. 본 발명에 따른 화합물 1 40 중량부, 페놀술포산/우레아/포름알데히드 축합물의 나트륨염 10 중량부, 실리카 겔 2 중량부, 물 48 중량부의 안정한 수성 분산액, 이 분산액은 추가로 희석될 수 있다.
- IX. 본 발명에 따른 화합물 1 20 중량부, 도데실벤젠술포산 칼슘 2 중량부, 지방 알콜 폴리글리콜 에테르 8 중량부, 페놀술포산/우레아/포름알데히드 축합물의 나트륨염 20 중량부 및 파라핀성 광물 오일 50 중량부의 안정한 오일 분산액.

신규 화합물은 광범위한 식물병원성 균류, 특히 불완전균류 (Deuteromycetes), 자양균류 (Ascomycetes), 조균류 (Phycomycetes) 및 단자균류 (Basidiomycetes)에 대한 현저한 활성을 갖는다. 그들 중 일부는 침투성으로 작용하고 잎 및 토양에 작용하는 살균제로서 사용될 수 있다.

신규 화합물은 특히 밀, 호밀, 보리, 귀리, 벼, 옥수수, 잔디, 면화, 콩, 커피, 사탕수수, 포도나무, 과일종과 같은 다양한 작물, 오이, 강낭콩 및 조롱박과 같은 풀치형 및 채소종 뿐만 아니라 이러한 식물의 종자에서 다수의 균류를 방제하는데 중요하다.

화합물은 유효량의 활성 화합물을 사용하여 없애고자 하는 균류, 그들의 서식지 또는 식물, 지역 또는

물질을 처리함으로써 사용된다.

사용은 균류에 의해 물질, 식물 또는 종자가 감염되기 이전 또는 이후에 수행된다.

구체적으로, 신규 화합물은 하기 식물 질병을 방제하는데 적절하다.

곡물에서 에리시페 그라미니스 (*Erysiphe graminis*) (온돈분병), 조롱박에서 에리시페 시코라세아룸 (*Erysiphe cichoracearum*) 및 스파에로테카 푸리지네아 (*Sphaerotheca fuliginea*), 사과에서 포도스파에라 류코트리차 (*Podosphaera leucotricha*), 포도나무에서 운시놀라 네케이터 (*Uncinula necator*), 곡물에서 푸치니아 (*Puccinia*)종, 면화 및 잔디에서 리족토니아 (*Rhizoctonia*)종, 곡물 및 사탕수수에서 우스틸라고 (*Ustilago*)종, 사과에서 벤투리아 인아큐알리스 (*Venturia inaequalis*) (반점병), 곡물에서 헬민토스포리움 (*Helminthosporium*)종, 밀에서 셉토리아 노도룸 (*Septoria nodorum*), 딸기, 포도나무, 풍치형 및 채소에서 보트리티스 시네레아 (*Botrytis cinerea*) (회색 곰팡이), 과일에서 모닐리니아 (*Monilinia*)종, 땅콩에서 세르코스포라 아라키디콜라 (*Cercospora arachidicola*)종, 밀 및 보리에서 슈도세르코스포렐라 헤르포트리코이데스 (*Pseudocercospora herpotrichoides*), 벼에서 파이리쿠라리아 오리자에 (*Pyricularia oryzae*), 감자 및 토마토에서 피토프토라 (*Phytophthora*) 기생동물, 다양한 식물에서 푸사리움 (*Fusarium*) 및 베르티실리움 (*Verticillium*)종, 포도나무에서 플라즈모파라 비티콜라 (*Plasmopara viticola*), 채소 및 과일에서 알터나리아 (*Alternaria*)종.

일반적으로, 살균 조성물은 0.1 내지 95, 바람직하게는 0.5 내지 90 중량%의 활성 화합물을 포함한다.

목적하는 효과의 특성에 따라서, 사용률은 ha 당 활성 화합물 0.025 내지 2 kg, 바람직하게는 0.1 내지 1 kg이다.

종자의 처리에서, 일반적으로 종자의 kg 당 0.001 내지 50 g, 바람직하게는 0.01 내지 10 g의 활성 화합물이 요구된다.

신규 화합물은 또한, 예를 들면 파에실로미세스 바리오티 (*Paecilomyces variotti*)에 대한 물질의 보호 (나무 보호)에 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 조성물은 살균제로서의 사용 형태로서 다른 활성 화합물, 예를 들면 제초제, 살충제, 성장 제한제, 살균제 또는 비료와 함께 존재할 수 있다.

많은 경우에, 살균제와의 혼합물은 확대된 살균 작용 범위를 나타낸다.

본 발명에 따른 화합물과 함께 사용될 수 있는 살균제의 하기 목록은 가능한 배합물을 예시하는 것으로, 임의의 제한을 두는 것은 아니다.

디메틸디티오카르밤산 철, 디메틸디티오카르밤산 아연, 에틸렌비스디티오카르밤산 아연, 에틸렌비스디티오카르밤산 망간, 에틸렌디아민-비스-디티오카르밤산 망간 아연, 테트라메틸티우람 디술파이드, (N,N-에틸렌-비스-디티오카르바메이트) 아연의 암모니아 복합체, (N,N'-프로필렌-비스-디티오카르바메이트) 아연의 암모니아 복합체, (N,N'-프로필렌-비스-디티오카르바메이트) 아연, N,N'-폴리프로필렌비스(티오카르바모일) 디술파이드와 같은 황, 디티오카르바메이트 및 그의 유도체.

디니트로-(1-메틸헵틸)페닐 크로토네이트, 2-2급-부틸-4,6-디니트로페닐-3,3-디메틸 아크릴레이트, 2-2급-부틸-4,6-디니트로페닐이소프로필 카르보네이트, 디이소프로필 5-니트로이소프탈레이트와 같은 니트로 유도체.

2-헵타데실-2-이미다졸린 아세테이트, 2,4-디클로로-6-(o-클로로아닐리노)-s-트리아진, o,o-디에틸 프탈이미도포스포티오에이트, 5-아미노-1-[비스(디메틸아미노)-포스피닐]-3-페닐-1,2,4-트리아졸, 2,3-디시아노-1,4-디티오-안트라퀴논, 2-티오-1,3-디티올로[4,5-b]퀴놀살린, 메틸 1-(부틸카르바모일)-2-벤즈이미다졸카르바메이트, 2-메톡시카르보닐-아미노벤즈이미다졸, 2-(푸릴-(2))벤즈이미다졸카르바메이트, 2-(티아졸릴-(4))벤즈이미다졸, N-(1,1,2,2-테트라클로로에틸티오)테트라히드로프탈이미드, N-트리클로로메틸티오테트라히드로프탈이미드, N-트리클로로메틸티오프탈이미드,

N-디클로로플루오로메틸티오-N',N'-디메틸-N-페닐술폴릭 디아미드, 5-에톡시-3-트리클로로메틸-1,2,3-티아디아졸, 2-티오시아네이트메틸티오벤조티아졸, 1,4-디클로로-2,5-디메톡시벤젠, 4-(2-클로로페닐히드라조노)-3-메틸-5-이속사졸론, 피리딘-2-티온 1-옥시드, 8-히드록시퀴놀린 또는 그의 구리염, 2,3-디히드로-5-카르복시아닐리도-6-메틸-1,4-옥사티인, 2,3-디히드로-5-카르복시아닐리도-6-메틸-1,4-옥사티인, 4,4-디옥시드, 2-메틸-5,6-디히드로-4H-피란-3-카르복시아닐리드, 2-메틸푸란-3-카르복시아닐리드, 2,5-디메틸푸란-3-카르복시아닐리드, 2,4,5-트리메틸푸란-3-카르복시아닐리드, N-시클로헥실-2,5-디메틸푸란-3-카르복시아미드, N-시클로헥실-N-메톡시-2,5-디메틸푸란-3-카르복시아미드, 2-메틸벤즈아닐리드, 2-요오도벤즈아닐리드, N-포르밀-N-모르폴린 2,2,2-트리클로로에틸 아세탈, 피페라진-1,4-디일비스-1-(2,2,2-트리클로로에틸)포름아미드, 1-(3,4-디클로로아닐리노)-1-포르밀아미노-2,2,2-트리클로로에탄,

2,6-디메틸-N-트리데실-모르폴린 또는 그의 염, 2,6-디메틸-N-시클로도데실모르폴린 또는 그의 염, N-[3-(p-3급-부틸페닐)-2-메틸프로필]-cis-2,6-디메틸모르폴린, N-[3-(p-3급-부틸페닐)-2-메틸-프로필]피페리딘, 1-[2-(2,4-디클로로페닐)-4-에틸-1,3-디옥솔란-2-일메틸]-1H-1,2,4-트리아졸, 1-[2-(2,4-디클로로페닐)-4-n-프로필-1,3-디옥솔란-2-일메틸]-1H-1,2,4-트리아졸, N-(n-프로필)-N-(2,4,6-트리클로로페닐시메틸)-N'-이미다졸릴우레아, 1-(4-클로로페닐)-3,3-디메틸-1-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-2-부탄온, (2-클로로페닐)-(4-클로로페닐)-5-피리미딘-메탄올, 5-부틸-2-디메틸아미노-4-히드록시-6-메틸피리미딘, 비스(p-클로로페닐)-3-피리디네탄올, 1,2-비스(3-에톡시카르보닐-2-티오우레이도)벤젠, 1,2-비스(3-메톡시카르보닐-2-티오우레이도)벤젠, [2-(4-클로로페닐)에틸]-(1,1-디메틸에틸)-1H-1,2,4-트리아졸-1-에탄올, 1-[3-(2-클로로페닐)-1-(4-플루오로페닐)-옥시란-2-일메틸]-1H-1,2,4-트리아졸과 같은 헤테로시클릭 물질, 및

도데실구아니딘 아세테이트, 3-[3-(3,5-디메틸-2-옥시시클로헥실)-2-히드록시에틸]글루타르이미드, 헥사클로로벤젠, 메틸 N-(2,6-디메틸페닐)-N-(2-푸로일)-DL-알라니네이트, DL-N-(2,6-디메틸페닐)-N-(2'-메톡시아세틸)-알라닌 메틸 에스테르, N-(2,6-디메틸페닐)-N-클로로아세틸-D,L-2-아미노부티로락톤, DL-N-(2,6-디메틸페닐)-N-(페닐아세틸)알라닌 메틸 에스테르, 5-메틸-5-비닐-3-(3,5-디클로로페닐)-2,4-디옥소-1,3-옥사졸리딘, 3-(3,5-디클로로페닐)-5-메틸-5-메톡시에틸-1,3-옥사졸리딘, 3-(3,5-디클로로페닐)-5-메틸-5-메톡시에틸-1,3-옥사졸리딘-2,4-디온, 3-(3,5-디클로로페닐)-1-이소-프로필카르바모일히단토인, N-(3,5-디클로로페닐)-1,2-디메틸시클로프로판-1,2-디카르복시미드, 2-시아노-[N-(메틸아미노카르보닐)-2-메톡시미노]-아세트아미드, 1-[2-(2,4-디클로로페닐)펜틸]-1H-1,2,4-트리아졸, 2,4-디플루오로- α -(1H-1,2,4-트리아졸릴-1-메틸)벤즈히드릴 알콜, N-(3-클로로-2,6-디니트로-4-트리플루오로메틸페닐)-5-트리플루오로메틸-3-클로로-2-아미노피리딘, 1-((비스-(4-플루오로페닐)메틸실릴)메틸)-1H-1,2,4-트리아졸과 같은 다양한 살균제.

메틸 E-메톡시미노-[α -(*o*-톨릴옥시)-*o*-톨릴]아세테이트, 메틸 E-2-[2-[6-(2-시아노페녹시)피리디민-4-일-옥시]페닐]-3-메톡시아크릴레이트, N-메틸-E-메톡시미노-[α -(2,5-디메틸옥시)-*o*-톨릴]아세트아미드와 같은 스테로빌루린.

N-(4,6-디메틸피리미딘-2-일)-아닐린, N-[4-메틸-6-(1-프로필)피리미딘-2-일]아닐린, N-(4-메틸-6-시클로프로필피리미딘-2-일)아닐린과 같은 아닐리노피리미딘.

4-(2,2-디플루오로-1,3-벤조디옥솔-4-일)-피롤-3-카르보니트릴과 같은 페닐피롤.

3-(4-클로로페닐)-3-(3,4-디메톡시페닐)-아크릴로일모르폴리드와 같은 신남아미드.

실시에

<합성>

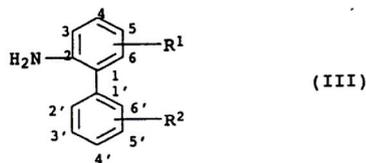
하기 합성에에 나타난 화합물 I 및 III의 제조 방법은 출발 물질을 변경함으로써 화학식 I 또는 III의 전형을 추가로 얻을 수 있다. 또한, 이러한 방법으로 제조된 생성물의 물리적 데이터의 일부를 하기 표 2 및 3에 나타낸다.

<실시에 1> (III 형의 중간체)

2-아미노-5,4'-디플루오로비페닐 (표 2중 번호 2.3)

질소하에, 2.4 g의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐, 15.1 g (0.108 mol)의 4-플루오로페닐보론산 및 120 ml의 물중 30 g (0.282 mol)의 탄산 나트륨 용액을 120 ml의 1,2-디메톡시에탄중 11.4 g (0.060 mol)의 2-브로모-4-플루오로아닐린의 용액에 가하고, 혼합물을 환류하에 8시간 동안 가열하였다. 냉각시킨 후, 200 ml의 메틸 3급-부틸 에테르 및 100 ml의 물을 가했다. 유기상을 물로 세척하고, 건조 및 농축시켰다. 용출액으로 시클로헥산을 사용하는 50 g의 실리카 겔 위에서 잔류물을 크로마토그래피하여 12.4 g의 표제 화합물을 얻었다 (용점 : 67 - 69°C).

[표 2]



No.	R ¹	R ²	M.p. [°C]
2.1	5-F	H	Oil
2.2	5-F	4'-Cl	75-80
2.3	5-F	4'-F	67-69
2.4	5-F	4'-CH ₃	73-76
2.5	3-F	H	
2.6	3-F	4'-Cl	
2.7	3-F	4'-F	
2.8	3-F	4'-CH ₃	
2.9	4-F	H	
2.10 *	4-F	4'-F	
2.11	4-F	4'-Cl	
2.12	4-F	4'-CH ₃	
2.13	6-F	H	
2.14	6-F	4'-F	
2.15	6-F	4'-Cl	
2.16	6-F	4'-CH ₃	

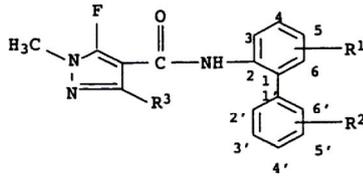
* 별법의 합성 : 상응하는 니트로 화합물의 환원 (Chem. Ber. 64 (1931), p. 1332 ff.; J. Chem. Soc. (1930), p. 1159 ff.; Chem. Ber. 61 (1928), p. 1407 ff. 참조)

<실시예 2> (I형의 활성 화합물)

N-(4'-클로로비페닐)-1,3-디메틸-5-플루오로피라졸-4-카르복사미드

+ 5°C에서, 3 ml의 테트라히드로푸란중 1.15 g (7 mmol)의 1,3-디메틸-5-플루오로피라졸-4-카르보닐 클로라이드 용액을 7 ml의 테트라히드로푸란중 1.42 g (7 mmol)의 2-아미노-4'-클로로비페닐 및 0.71 g (7 mmol)의 트리에틸아민의 용액에 적가하고, 이어서 혼합물을 + 5°C에서 20분 동안 및 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 혼합물을 140 ml의 물에서 교반하고, 침전물을 흡입에 의해 여과 제거하였다. 디이소프로필 에테르 및 시클로헥산 (1:2)의 혼합물로 침지하여 1.5 g의 표제 화합물을 얻었다 (용점 : 146 - 150°C, 하기 표중 번호 1.10).

[표 3]



(I)

No.	R ¹	R ²	R ³	M.p. [°C]
1.1	H	H	CH ₃	147 - 150
1.9	H	4'-F	CH ₃	138 - 139
1.10	H	4'-Cl	CH ₃	135 - 139
1.11	H	4'-CH ₃	CH ₃	113 - 114
1.59	H	4'-F	CF ₃	-
1.60	H	4'-Cl	CF ₃	-
1.61	H	4'-CH ₃	CF ₃	-

<용도에>

화합물 I의 살균 활성에 대한 시험은 10 중량%의 활성 화합물 및 90 중량%의 70 중량%의 시클로헥산올,

20 중량%의 네카닐 (Nekanyl) (등록상표) LN (루텐솔 (Lutensol) (등록상표) AP6, 에톡실레이트화 알킬 페놀 기재의 에멀전화 및 분산화 활성을 갖는 습윤제), 및

10 중량%의 에멀포아 (Emulphor) (등록상표) EL (에멀란 (Emulan) (등록상표) EL, 에톡실레이트화 지방 알콜 기재의 에멀전화제)의 혼합물

을 포함하는 에멀전을 사용하여 수행되었다.

목적하는 활성 화합물 농도는 이 에멀전을 물로 희석시킴으로써 얻어졌다.

2'-에틸-2-클로로니코틴아닐리드는 비교 화합물 "A"로서 사용되고, 2'-페닐-2-클로로니코틴아닐리드는 비교 화합물 "B"로서 사용되었다. 두 화합물은 DE-A-24 17 216에 개시되어 있다.

<용도에 1>

보트리티스 시네레아

각각의 경우 250 ppm의 단일 활성 화합물을 포함하며 상기 방법에 따라 제조되는 수성 제제를 그린 벨 후추 열매의 화반에 흘러내릴 때까지 분무하였다. 사용된 활성 화합물은 본 발명에 따른 화합물 1.10이었다.

분무 코팅 2시간 후 건조하고, 열매 화반에 2% 농도의 비오말즈 (Biomalz) 용액 ml 당 1.7 x 10⁶ 포자를 함유하는 균류 보트리티스 시네레아의 포자 현탁액을 접종하였다. 이어서 열매 화반을 4일 동안 18°C로 높은 대기 습도의 챔버에서 배양하였다.

시각적 검사에 의해 상기 언급된 화합물의 경우 화반 표면의 0 내지 15%에 균류 감염이 관찰되었다.

동일한 시험 조건하에서, 화합물 "A"의 경우 균류 감염이 100%였다.

화합물 I 또는 화합물 "A"로 처리되지 않은 화반은 100% 감염을 나타냈다.

<용도에 2>

에리시페 그라미니스 변종 트리티시 (tritici)

각각의 경우에 250 ppm의 단일 활성 화합물을 포함하고 상기 방법에 따라 제조된 수성 제제를 화반에서

성장시킨 밀 묘종 (품종 "프뤼골드 (Freuhgold))의 잎에 분무하였다. 사용된 활성 화합물은 본 발명에 따른 화합물 1.10이었다.

분무 코팅 24시간후 건조하고, 잎에 밀 온돈분병 (에리시페 그라미니스 변종 트리티시)의 분열자 (포자)를 살포하였다. 이어서, 식물을 7일 동안 20 내지 22℃ 및 75 내지 80%의 상대 대기 습도에서 배양하였다.

시각적 검사에 의해 상기 언급된 화합물의 경우 잎 표면의 5 내지 25%의 균류 감염이 관찰되었다.

동일한 시험 조건하에서, 화합물 "A"의 경우 균류 감염이 60%였다. "B"는 80% 감염을 나타냈다.

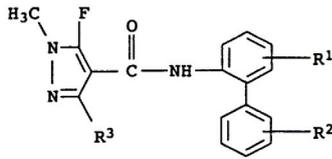
화합물 1, "A" 또는 "B"로 처리되지 않은 잎은 80% 감염을 나타냈다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

화학식 I의 비페닐 아마이드 및 그의 염.

<화학식 I>



상기식에서,

R¹은 수소 또는 불소이고,

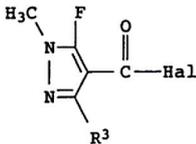
R²은 수소, 할로겐, C₁-C₄-알킬, 할로메틸, C₁-C₄-알콕시 또는 C₁-C₄-알킬티오이고,

R³은 메틸, 디플루오로메틸 또는 트리플루오로메틸이다.

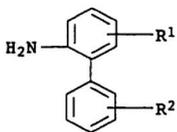
청구항 2

염기의 존재하에 하기 화학식 II의 아실 할라이드를 하기 화학식 III의 비페닐아민과 반응시키는 것을 포함하는 제1항에 따른 화학식 I의 비페닐 아마이드의 제조 방법.

화학식 II



화학식 III



식중, Hal은 할로겐이다.

청구항 3

제1항에 따른 하나 이상의 화학식 I의 화합물 또는 그의 염의 유효량 및 하나 이상의 통상적인 제형 보조물을 포함하는 해로운 균류를 방제하는데 적합한 조성물.

청구항 4

제1항에 따른 하나 이상의 화학식 I의 화합물 또는 그의 염의 살균적 유효량과 하나 이상의 통상적인 제형 보조물을 공지된 방법으로 함께 가공하는 것을 포함하는 제3항에 따른 조성물의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 따른 하나 이상의 화학식 1의 화합물 또는 그의 염, 또는 제3항에 따른 화학식 1의 화합물 또는 그의 염을 포함하는 조성물을 사용하여 없애고자 하는 해로운 균류, 그들의 서식지 또는 식물, 공간, 지역 또는 물질을 처리하는 것을 포함하는 해로운 균류를 방제하는 방법.

청구항 6

해로운 균류를 방제하기 위한 제1항에 따른 화학식 1의 화합물 또는 그의 염, 또는 제3항에 따른 조성물의 용도.