

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 53549 B1** (51) Cl. internationale : **C07D 231/38; A01N 43/56**

(43) Date de publication :
30.08.2024

(21) N° Dépôt :
53549

(22) Date de Dépôt :
06.09.2019

(30) Données de Priorité :
06.09.2018 US 201862727727 P

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:
PCT/US2019/049861 06.09.2019

(71) Demandeur(s) :
FMC Corporation, 2929 Walnut Street Philadelphia, Pennsylvania 19104 (US)

(72) Inventeur(s) :
CHITTABOINA, Srinivas ; LONG, Jeffrey Keith ; MCMAHON, Travis Chandler

(74) Mandataire :
ATLAS INTELLECTUAL PROPERTY

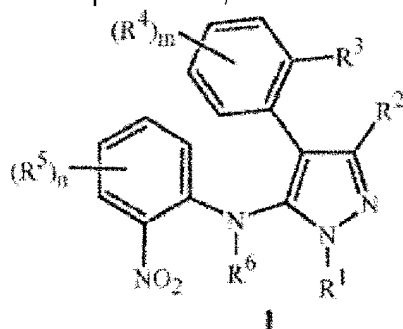
(86) N° de dépôt auprès de l'organisme de validation : 19770248.3

(54) Titre : **PYRAZOLES FONGICIDES SUBSTITUÉS PAR NITROANILINO**

(57) Abrégé : L'invention concerne des composés de formule 1, y compris tous les géométriques et stéréoisomères, tautomères, N-oxydes et sels de ceux-ci, dans la formule, R1, R2, R3, R4, R5, R6, m et n sont tels que définis dans la description. L'invention concerne également des compositions contenant les composés de formule 1 et des procédés permettant de lutter contre les maladies des plantes causées par un agent pathogène fongique, lesdits procédés consistant à appliquer une quantité efficace d'un composé ou d'une composition selon l'invention.

Revendications

1. Composé choisi parmi la formule 1, des formes tautomères, *N*-oxydes et des sels correspondants,



R¹ étant C₁-C₂ alkyle ;

R² étant cyano, halogène, C₁-C₂ alkyle ou C₁-C₂ halogénoalkyle ;

R³ étant halogène ou méthyle ;

chaque R⁴ étant indépendamment halogène, cyano, nitro, C₁-C₃ alkyle, C₁-C₃ alcoxy, C₁-C₃ halogénoalcoxy, C₂-C₆ alcényloxy, C₂-C₆ alcynyloxy, C₂-C₆ cyanoalcoxy, C₂-C₆ alcoxyalkyle ou C₂-C₆ alcoxyalcoxy ;

chaque R⁵ étant indépendamment halogène, C₁-C₃ alkyle, C₂-C₆ alcoxyalkyle, C₁-C₃ alcoxy, C₁-C₃ halogénoalcoxy, C₂-C₆ alcényloxy, C₂-C₆ alcynyloxy, C₂-C₆ cyanoalcoxy ou C₂-C₆ alcoxyalcoxy ;

m et n étant chacun indépendamment 0, 1, 2 ou 3 ;

R⁶ étant H ; ou C₁-C₃ alkyle ou C₁-C₃ halogénoalkyle, chacun éventuellement substitué par jusqu'à 2 substituants indépendamment choisis parmi R^{6a} ; ou amino, C₂-C₄ alcényle, C₂-C₄ alcynyle, C₃-C₆ cycloalkyle, CH(=O), S(=O)₂OM, S(=O)_uR⁷, (C=W)R⁸ ou OR⁹ ;

chaque R^{6a} étant indépendamment cyano, C₃-C₆ cycloalkyle, C₁-C₃ alcoxy, C₁-C₃ halogénoalcoxy, C₁-C₃ alkylthio, C₁-C₃ alkylsulfinyle ou C₁-C₃ alkylsulfonyle ;

M étant K ou Na ;

u étant 0, 1 ou 2 ;

R⁷ étant C₁-C₃ alkyle ou C₁-C₃ halogénoalkyle ;

W étant O ou S ;

R⁸ étant C₁-C₃ alkyle, C₂-C₄ alcoxyalkyle, C₂-C₄ alkylaminoalkyle, C₃-C₆ dialkylaminoalkyle, C₁-C₃ alcoxy, C₁-C₃ alkylthio ou C₂-C₄ alkylthioalkyle ;

R⁹ étant H ; ou C₁-C₃ alkyle ou C₁-C₃ halogénoalkyle, chacun éventuellement substitué par jusqu'à 2 substituants indépendamment choisis parmi R^{9a} ; ou CH(=O), C₃-C₆ cycloalkyle, S(=O)₂OM ou (C=W)R¹⁰ ;

chaque R^{9a} étant indépendamment cyano, C₃-C₆ cycloalkyle, C₁-C₃ alcoxy, C₁-C₃ halogénoalcoxy, C₁-C₃ alkylthio, C₁-C₃ alkylsulfinyle ou C₁-C₃ alkylsulfonyle ; et

R¹⁰ étant C₁-C₃ alkyle, C₂-C₄ alcoxyalkyle, C₂-C₄ alkylaminoalkyle, C₃-C₆ dialkylaminoalkyle, C₁-C₃ alcoxy, C₁-C₃ alkylthio ou C₂-C₄ alkylthioalkyle ;

à la condition que le composé de formule 1 ne soit pas :

4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-*N*-(2,4-difluoro-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;

4-(2-chloro-4-fluorophényl)-1,3-diméthyl-*N*-(2-nitrophényl)-1*H*-pyrazol-5-amine ;

4-(2-chloro-4-fluorophényl)-*N*-(2,4-difluoro-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2-chloro-4-fluorophényl)-3-éthyl-1-méthyl-*N*-(2-nitrophényl)-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2-chloro-4-fluorophényl)-1-méthyl-*N*-(2-nitrophényl)-3-(trifluorométhyl)-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-*N*-(2-méthoxy-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2-chloro-4-fluorophényl)-*N*-(2-méthoxy-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
N-(2-chloro-6-nitrophényl)-4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
N-(2-chloro-3-fluoro-6-nitrophényl)-4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2-chloro-4-fluorophényl)-1,3-diméthyl-*N*-(2-méthyl-6-nitrophényl)-1*H*-pyrazol-5-amine ;
N-(2-bromo-4-fluoro-6-nitrophényl)-4-(2-chloro-4-fluorophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2-chloro-4-fluorophényl)-*N*-(4-méthoxy-2-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-*N*-(4-fluoro-2-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-*N*-(4-méthoxy-2-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
N-(4-chloro-2-nitrophényl)-4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-*N*-[2-nitro-4-(2-propyn-1-yloxy)phényl]-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-*N*-[2-nitro-4-(2-propen-1-yloxy)phényl]-1*H*-pyrazol-5-amine ;
N-(4-bromo-2-nitrophényl)-4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
N-(4-chloro-2-fluoro-6-nitrophényl)-4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
3-chloro-4-(2-chloro-4-fluorophényl)-*N*-(2,4-difluoro-6-nitrophényl)-1-méthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-*N*-[4-méthyl-2-nitrophényl]-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2-chloro-4-fluorophényl)-1,3-diméthyl-*N*-(4-méthyl-2-nitrophényl)-1*H*-pyrazol-5-amine ; et
N-(4-bromo-2-fluoro-6-nitrophényl)-4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine.

2. Composé selon la revendication 1,

R¹ étant méthyle ;

R² étant cyano, halogène ou C₁-C₂ alkyle ;

R³ étant halogène ;

chaque R⁴ étant indépendamment halogène, cyano, méthyle, méthoxy, halogénométhoxy, C₂-C₄ alcényloxy, C₂-C₄ alcynyloxy ou C₂-C₄ cyanoalcoxy ;

chaque R⁵ étant indépendamment halogène, méthyle, méthoxy, halogénométhoxy, C₂-C₄ alcényloxy, C₂-C₄ alcynyloxy ou C₂-C₄ cyanoalcoxy ; R⁶ étant H ; ou C₁-C₂ alkyle ou C₁-C₂ halogénoalkyle, chacun éventuellement substitué par jusqu'à 1 substituant choisi parmi R^{6a} ; ou S(=O)uR⁷ ou OR⁹ ; R^{6a} étant cyano, C₃-C₆ cycloalkyle ou C₁-C₃ alcoxy ; R⁷ étant méthyle ou halogénométhyle ; R⁹ étant H ; ou C₁-C₂ alkyle ou C₁-C₂ halogénoalkyle, chacun éventuellement substitué par jusqu'à 1 substituant choisi parmi R^{9a} ; et R^{9a} étant cyano, C₃-C₆ cycloalkyle ou C₁-C₃ alcoxy.

3. Composé selon la revendication 2,

R² étant méthyle ou éthyle ;

R³ étant Br, Cl ou F ;

chaque R⁴ étant indépendamment halogène, cyano, méthyle ou méthoxy ;

m étant 1 et R⁴ étant au niveau de la position para ; ou

m étant 1 et R⁴ étant au niveau de la position ortho ; ou

m étant 2 et un R⁴ étant au niveau de la position para, et l'autre étant au niveau de la position ortho ;

chaque R⁵ étant indépendamment halogène, méthyle ou méthoxy ;

n étant 1 et R⁵ étant au niveau de la position para ; ou

n étant 1 et R⁵ étant au niveau de la position ortho ; ou

n étant 2 et un R⁵ étant au niveau de la position para, et l'autre étant au niveau de la position ortho ; et

R⁶ étant H ou méthyle.

4. Composé selon la revendication 3,

R² étant méthyle ;

chaque R⁴ étant indépendamment Br, Cl, F, cyano ou méthoxy ;

chaque R⁵ étant indépendamment Br, Cl, F, méthyle ou méthoxy ; et

R⁶ étant H.

5. Composé selon la revendication 4,

chaque R⁴ étant indépendamment Br, Cl ou F ; et

m et n étant chacun 1 et R⁴ étant au niveau de la position para et R⁵ étant au

niveau de la position ortho ; ou m étant 1 et R⁴ étant au niveau de la position

para, et n étant 2 et un R⁵ étant au niveau de la position para et l'autre étant

au niveau de la position ortho ; ou m étant 2 et un R⁴ étant au niveau de la

position para et l'autre étant au niveau de la position ortho, et n étant 1 et

R⁵ étant au niveau de la position ortho.

6. Composé selon la revendication 5,

R⁴ étant Cl ou F ;

chaque R⁵ étant indépendamment Cl, F ou méthyle ; et

m et n étant chacun 1 et R⁴ étant au niveau de la position para et R⁵ étant au

niveau de la position ortho ; ou m étant 1 et R⁴ étant au niveau de la position

para, et n étant 2 et un R⁵ étant au niveau de la position para et l'autre étant au niveau de la position ortho.

7. Composé selon la revendication 1,

R¹ étant méthyle ;

R² étant méthyle ou éthyle ;

R³ étant halogène ;

chaque R⁴ étant indépendamment Br, Cl, F, cyano ou méthoxy ;

m étant 1 et R⁴ étant au niveau de la position para ; ou m étant 1 et R⁴ étant

au niveau de la position ortho ; ou m étant 2 et un R⁴ étant au niveau de la

position para, et l'autre étant au niveau de la position ortho ;

n étant 0 ; et

R⁶ étant H ou méthyle.

8. Composé selon la revendication 7,

R² étant méthyle ;

R³ étant Br, Cl ou F ;

chaque R⁴ étant indépendamment Br, Cl ou F ;

m étant 1 et R⁴ étant au niveau de la position para ; ou

m étant 1 et R⁴ étant au niveau de la position ortho ; ou

m étant 2 et un R⁴ étant au niveau de la position para, et l'autre étant au

niveau de la position ortho ; et

R⁶ étant H.

9. Composé selon la revendication 1 qui est choisi dans le groupe :

4-(2-bromo-4,6-difluorophényl)-N-(2-fluoro-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1H-pyrazol-5-amine,

3-chloro-4-[5-[(2-chloro-4-fluoro-6-nitrophényl)amino]-1,3-diméthyl-1H-pyrazol-4-yl]benzonnitrile,

N-(2-chloro-4-fluoro-6-nitrophényl)-4-(2-chloro-4-fluorophényl)-1,3-diméthyl-1H-pyrazol-5-amine,

4-(2-chloro-6-fluorophényl)-N-(2-fluoro-4-méthoxy-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1H-pyrazol-5-amine,

4-(2,4-difluorophényl)-N-(2-fluoro-4-méthoxy-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1H-pyrazol-5-amine,

4-(2-bromo-4-fluorophényl)-N-(2-fluoro-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1H-pyrazol-5-amine,

4-(2-chloro-4,6-difluorophényl)-N-(2-fluoro-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1H-pyrazol-5-amine,

4-(2-chloro-4-fluorophényl)-N-(2-fluoro-6-nitrophényl)-3-éthyl-1-méthyl-1H-pyrazol-5-amine,

N-(2-chloro-4-fluoro-6-nitrophényl)-4-(2-chloro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-1H-pyrazol-5-amine,

4-(2-chloro-4-fluorophényl)-N-(2-fluoro-4-méthyl-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1H-pyrazol-5-amine,

4-(2-chloro-4-fluorophényl)-N-(4-fluoro-2-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1H-pyrazol-5-amine,

4-(2-chloro-4-fluorophényl)-*N*-(2-fluoro-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine,
4-(2,4-difluorophényl)-*N*-(2-fluoro-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine,
N-(4-chloro-2-fluoro-6-nitrophényl)-4-(2-chloro-4-fluorophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine et
3-chloro-4-[5-[(2-fluoro-4-méthyl-6-nitrophényl)amino]-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-4-yl]benzonnitrile.

10. Composé selon la revendication 9 qui est choisi dans le groupe :

4-(2-bromo-4-fluorophényl)-*N*-(2-fluoro-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine,
4-(2-chloro-4,6-difluorophényl)-*N*-(2-fluoro-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine,
4-(2-chloro-4-fluorophényl)-*N*-(2-fluoro-6-nitrophényl)-3-éthyl-1-méthyl-1*H*-pyrazol-5-amine,
4-(2-chloro-4-fluorophényl)-*N*-(2-fluoro-4-méthyl-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine,
4-(2-chloro-4-fluorophényl)-*N*-(2-fluoro-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine et
4-(2,4-difluorophényl)-*N*-(2-fluoro-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine.

11. Composé selon la revendication 1 qui est :

4-(2-chloro-4,6-difluorophényl)-1,3-diméthyl-*N*-(4-méthyl-2-nitrophényl)-1*H*-pyrazol-5-amine.

12. Composé selon la revendication 1 qui est :

4-(2-chloro-4,6-difluorophényl)-1,3-diméthyl-*N*-(2-nitrophényl)-1*H*-pyrazol-5-amine.

13. Composé selon la revendication 1 qui est :

4-(2-chloro-4-fluorophényl)-*N*-(2-fluoro-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine.

14. Composé selon la revendication 1 qui est :

4-(2-chloro-4-fluorophényl)-*N*-(2-fluoro-4-méthyl-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine.

15. Composition fongicide comprenant (a) un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 ; et (b) au moins un autre fongicide.

16. Composition fongicide comprenant (a) un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 ; et (b) au moins un composant supplémentaire choisi dans le groupe constitué par des tensioactifs, des diluants solides et des diluants liquides.

17. Procédé pour la lutte contre des maladies végétales causées par des agents pathogènes de végétaux fongiques comprenant une application sur le végétal ou une partie de celui-ci, ou sur la graine de végétal, d'une quantité efficace sur le plan

fongicide d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 ou d'un composé choisi parmi

4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-*N*-(2,4-difluoro-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2-chloro-4-fluorophényl)-1,3-diméthyl-*N*-(2-nitrophényl)-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2-chloro-4-fluorophényl)-*N*-(2,4-difluoro-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2-chloro-4-fluorophényl)-3-éthyl-1-méthyl-*N*-(2-nitrophényl)-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2-chloro-4-fluorophényl)-1-méthyl-*N*-(2-nitrophényl)-3-(trifluorométhyl)-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-*N*-(2-méthoxy-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2-chloro-4-fluorophényl)-*N*-(2-méthoxy-6-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
N-(2-chloro-6-nitrophényl)-4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
N-(2-chloro-3-fluoro-6-nitrophényl)-4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2-chloro-4-fluorophényl)-1,3-diméthyl-*N*-(2-méthyl-6-nitrophényl)-1*H*-pyrazol-5-amine ;
N-(2-bromo-4-fluoro-6-nitrophényl)-4-(2-chloro-4-fluorophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2-chloro-4-fluorophényl)-*N*-(4-méthoxy-2-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-*N*-(4-fluoro-2-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-*N*-(4-méthoxy-2-nitrophényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
N-(4-chloro-2-nitrophényl)-4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-*N*-[2-nitro-4-(2-propyn-1-yloxy)phényl]-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-*N*-[2-nitro-4-(2-propen-1-yloxy)phényl]-1*H*-pyrazol-5-amine ;
N-(4-bromo-2-nitrophényl)-4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
N-(4-chloro-2-fluoro-6-nitrophényl)-4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
3-chloro-4-(2-chloro-4-fluorophényl)-*N*-(2,4-difluoro-6-nitrophényl)-1-méthyl-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-*N*-[4-méthyl-2-nitrophényl]-1*H*-pyrazol-5-amine ;
4-(2-chloro-4-fluorophényl)-1,3-diméthyl-*N*-(4-méthyl-2-nitrophényl)-1*H*-pyrazol-5-amine ; et
N-(4-bromo-2-fluoro-6-nitrophényl)-4-(2,6-difluoro-4-méthoxyphényl)-1,3-diméthyl-1*H*-pyrazol-5-amine.

18. Procédé pour la protection de végétal contre une maladie *Septoria* comprenant une application sur le végétal ou une partie de celui-ci, ou sur la graine de végétal, d'une quantité efficace sur le plan fongicide d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.