

nnnn1
766

Señora

Alix Carmenza Céspedes de Vergel

Jefe de División de Nuevas Creaciones

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COM

E. _____ S. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad 04-008465-00009-0000
Rec 2008/08/28 16:48:04 Dep 2020 NUEVCREACIONES
Tit 11 PATENTENY
Evo 379 FABENACIONALH
Act 440 RESPUESOROSICI Folios: 47

Referencia: Expediente No. 04.008.465

Solicitud de Patente de Invención titulada: "Método para controlar una plaga particular de insectos por medio de la aplicación de compuestos de antranilamida"

Solicitante: E.I. du Pont de Nemours and Company

RESPUESTA A LA OPOSICION PRESENTADA POR TECNOQUIMICAS S.A. CON
FUNDAMENTO EN LA PUBLICACION HECHA EN LA GACETA NO. 555
DEL 31 DE AGOSTO DE 2005

ÁLVARO CORREA ORDÓÑEZ, mayor de edad y vecino de Bogotá D.C., identificado tal como aparece al pie de mi firma, en mi carácter de apoderado de la sociedad E.I. du Pont de Nemours and Company, manifiesto que dentro del término de prórroga, doy respuesta al Oficio 3798, notificado por fijación en lista No. 130 del 31 de marzo de 2006, por medio del cual se me corre traslado de la oposición presentada contra la solicitud de patente referida.

1. SOLICITUD

Frente a la oposición presentada por la sociedad Tecnoquímicas S.A., contra la solicitud de patente ventilada en el expediente de la referencia, solicito que se desestimen por parte de la Superintendencia, los argumentos elevados por la opositora y que en consecuencia, se continúe con el trámite de la solicitud de patente en cuestión y se proceda a su concesión.

2. FRENTE A LOS FUNDAMENTOS DE LA OPOSICION

Acerca de los fundamentos invocados por la sociedad Tecnoquímicas S.A., estos serán tratados en el orden con que aparecen en el escrito de sustentación de oposición bajo el acápite titulado "I. Complemento de Información":

2.1. Los compuestos descritos en las reivindicaciones 1 a 5, al igual que su efecto, carecen de novedad y nivel inventivo.

La sociedad opositora manifiesta que *"si bien es cierto que a simple vista los compuestos definidos en la presente solicitud de patente aparentemente no son los mismos descritos en la anterioridad WO 01/70671 A2, titulada "INSECTICIDAL ANTHRANILAMIDES", presentada el 20 de marzo de 2001 y publicada el 27 de septiembre de 2001, -esto es, publicado antes de la fecha de la presentación internacional pero después de la fecha reclamada en la prioridad-, es evidente que unos y otros tienen básicamente la misma estructura o núcleo principal, y que en algunos casos se diferencian entre sí por los grupos constituyentes y en otros son exactamente los mismos"*.

A continuación presenta la opositora un cuadro comparativo de los compuestos de cada solicitud de patente en estudio.

Tecnoquímicas S.A. finaliza su argumento diciendo que si a pesar de sus comparaciones la sustancia de E.I. du Pont de Nemours and Company resultara novedosa, la misma no cumpliría con nivel inventivo considerando que su obtención es una derivación evidente del arte existente revelado en la anterioridad.

2.1.1. La publicación WO 01/70671 A2 no representa estado de la técnica que afecte la novedad ni el nivel inventivo de la solicitud de patente 04.008.465 a nombre de E.I. du Pont de Nemours and Company.

En respuesta al argumento de la sociedad opositora, respetuosamente manifiesto que la publicación WO 01/70671 A2 no puede ser tenida en cuenta como arte previo relevante para el análisis de patentabilidad de la solicitud 04.008.465 a la luz del artículo 16 de la Decisión 486, por cuanto, tal y como lo afirma la sociedad opositora, la publicación WO 01/70671 es del 27 de septiembre de 2001 lo cual es después del 13 de agosto de 2001 y del 21 de

septiembre de 2001, fechas correspondientes a las solicitudes 60/311,919 y 60/324,173 sobre las cuales se reclamó prioridad en la presente solicitud.

En virtud de lo anterior, el argumento de falta de novedad y nivel inventivo de la presente solicitud debido a las enseñanzas contenidas en WO 01/70671 A2 no es procedente.

2.2. Los compuestos descritos en las reivindicaciones 11 a 15, al igual que su efecto, carecen de novedad y nivel inventivo.

Afirma la opositora que la patente japonesa 2001019691 A, titulada "PYRAZOLEBENZOXAZINE OR PYRAZOLEBENZOTHIAZINE COMPOUND AND ANTIFUNGAL AGENT FOR AGRICULTURE AND HORTICULTURE", publicada el 23 de enero de 2001, revela compuestos del tipo benzoxazinona que comparten la misma estructura o núcleo principal con los compuestos de la solicitud de E.I. du Pont de Nemours and Company.

A continuación, la sociedad opositora presenta un cuadro comparativo de las fórmulas químicas de los compuestos bajo comparación y afirma que haciendo las respectivas sustituciones en X y Y de la Formula (I) se obtiene un compuesto del tipo benzoxazinona, y que al sustituir el núcleo principal con los sustituyentes relacionados en R1, R2, R3 y R4 coinciden con la estructura y sustituyentes de la solicitud colombiana en trámite.

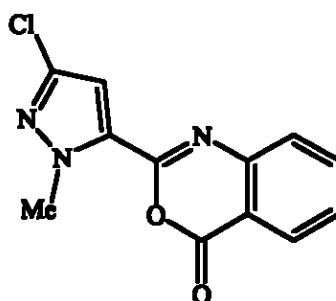
Finalmente, la opositora afirma que *"si se estuviera frente a una sustancia novedosa, la misma no cumpliría con el indispensable requisito de nivel inventivo, considerando que se obtención es una derivación evidente del arte existente, revelado en esta anterioridad"*.

2.2.1. La solicitante presenta una modificación a la reivindicación 11 para evitar un posible solapamiento de los compuestos de la solicitud colombiana frente a lo descrito en la solicitud japonesa citada por la opositora.

Frente a la objeción de falta de novedad y nivel inventivo de la solicitud colombiana con respecto a las enseñanzas de JP 2001019691 A, respetuosamente manifiesto que el documento JP 2001019691 A expone pirazol benzoxazinas o pirazol benzotiazinas de Formula I y su uso como fungicidas. Este hecho se puede evidenciar en la copia traducida al inglés de la patente japonesa en cuestión que adjunto a este escrito. Particularmente, en la Tabla 1 de la página 9 de la patente JP 2001019691 se presentan 65 compuestos con varias definiciones de X, Y y R⁴ para los compuestos de Formula 3 correspondientes a las

estructuras genéricas (a) a (i) de la página 8. Cuando X y Y son ambos O (compuestos 1 a 44 de la tabla 1) estos compuestos pueden solapar de manera genérica a los compuestos descritos en la reivindicación 11 de la solicitud bajo estudio No. 04.008.465.

Tal como se explicó anteriormente, los compuestos de JP 2001019691 son para uso como fungicidas, mientras que los compuestos de la presente solicitud tienen uso como insecticidas. Sin embargo, el único ejemplo que se presenta en JP 2001019691 (compuesto 1(a) de la página 20, ilustrado a continuación), si está contenido en el alcance de la reivindicación 11.



Compound 1(a)

Por lo anterior, la sociedad solicitante limita la reivindicación 11 de manera que su alcance no comprenda compuestos anteriormente protegidos por la patente JP 2001019691. En particular, se inserta en la reivindicación 11 la frase "R⁷ es diferente a metil etil o fenil no-sustituido."

Para que la anterior modificación tenga efecto, presento un Capítulo Reivindicatorio Modificado y el recibo correspondiente a la tasa por modificación voluntaria a solicitud pendiente.

2.3. Carece de nivel inventivo la composición farmacéutica revelada en las reivindicaciones 6 a 9, caracterizada porque comprende un compuesto como se define en la reivindicación 1, y un agente biológicamente activo adicional seleccionado de artropodocidas.

Tecnoquímicas S.A. argumenta que *"No hace falta ser un experto en la materia para saber que el efecto sinérgico pretendido está dado por el efecto combinado de los principios activos, orientado al logro de un resultado mayor al que produciría la suma del efecto de cada uno de ellos individualmente considerado"*.

Añade la opositora que *“La combinación de un compuesto como el descrito en la solicitud colombiana con otro tipo de agente como los mencionados en dicha reivindicación tiene la misma finalidad que en lo expuesto anteriormente, esto es, hacer que el efecto en el control de plagas de insectos sea mayor que aquel que se obtendría mediante la administración individual de componentes”*.

Concluye la opositora que teniendo en cuenta las propiedades y efectos, sumandos a la posibilidad de combinarlos con los compuestos de la solicitud 04.008.465, es obvio pensar que la finalidad tal cual es la de potenciar el efecto mencionado anteriormente, queda demostrada en virtud de que cada compuesto (por separado) es utilizado para el tratamiento de la misma patología.

2.3.1. Contrario a lo que expone la opositora, no es obvio mezclar compuestos novedosos y obtener un aumento en su efecto. Es un hecho que no siempre mezclas de compuestos resultan en un aumento exponencial de su actividad.

No desconozco que la mezcla de compuestos, con actividad biológica conocida, es una práctica común en el área de la agricultura. Sin embargo, dichas combinaciones son llevadas a cabo usualmente de la manera como se recomienda en el empaque del compuesto por cuanto la empresa fabricante ya ha hecho las pruebas para verificar la seguridad y efectividad de dichas mezclas.

Teniendo en cuenta que los compuestos de la presente invención son novedosos, no existen referencias que sugieran o enseñen la manera en que estos compuestos pueden ser mezclados con otro u otros compuestos biológicamente activos. En consecuencia, las reivindicaciones 6 a 9 son novedosas y también tienen nivel inventivo.

En la descripción de la solicitud 04.008.465 se presentan los métodos para utilizar combinaciones de un compuesto de Formula I con por lo menos un compuesto o agente activo biológicamente; particularmente, esta información se presenta en la página 216 y página 225 de la especificación de la presente solicitud. Las reivindicaciones 6 a 9 no son solamente novedosas e inventivas, sino que también ofrecen enseñanzas para futuros desarrollos en el área técnica de este invento, por cuanto la descripción de la presente solicitud suministra enseñanzas para que aquellos expertos en la técnica puedan utilizar estos métodos en sus invenciones.

Solamente cuando la presente invención se realizó y se probó que era exitosa (lo cual incluye el uso de un compuesto de Formula I para el control de pestes), se hizo posible postular que la combinación de un compuesto de Formula I con por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo pudiera ser útil para el control de pestes.

Por lo tanto, sin haber empezado a partir de la presente invención y particularmente, de los compuestos que se reclaman en las reivindicaciones 1 a 5, una persona experta en la técnica no podría haber contemplado las combinaciones de las reivindicaciones 6 a 9.

2.3.2. La patentabilidad de las reivindicaciones 6 a 9 no necesita estar sustentada en el sinergismo que estas combinaciones puedan tener, por cuanto las combinaciones cumplen con los requisitos de patentabilidad sin la necesidad de que se muestre su sinergismo.

Es importante aclarar que la patentabilidad de las reivindicaciones 6 a 9, es decir de combinaciones con el compuesto de Formula I de la presente invención, no necesita estar sustentada en el sinergismo que estas combinaciones puedan presentar para que sean patentables. Las combinaciones que se describen en las reivindicaciones 6 a 9 gozan de novedad y nivel inventivo por cuanto el compuesto de Formula I, objeto de esta invención, es nuevo y por ende, las combinaciones con dicho compuesto lo serán, y gozan de nivel inventivo en la medida en que no es evidente intentar la combinación que se pretende proteger.

Sobre este aspecto la solicitante considera que no existía una sugerencia clara en el estado de la técnica que llevara a pensar que era obvio intentar la combinación propuesta en las reivindicaciones 6 a 9, y que además se obtuvieran los resultados favorables. Aún más importante, un técnico versado en la materia no podría asegurar *a priori* cual sería el comportamiento de la utilización de compuestos biológicamente activos en combinación. De manera general considero que un experto en la técnica, frente al problema de desarrollar una combinación de agentes, podría enfrentarse a cualquiera de los siguientes tres panoramas:

- i- Que al combinar los compuestos, el control de las pestes fuera el mismo al control conseguido cuando se administran separadamente (o sea, no hay un efecto sinérgico); o
- ii- Que al combinar los compuestos, el efecto de uno de ellos produjera una alteración en la actividad del otro compuesto y llevara a un bloqueo en la actividad en el control de las pestes o a la producción de efectos adversos; o

iii- Que al combinar los compuestos los efectos de los mismos en el control de las plagas fueran mayores al efecto conseguido cuando se administran separadamente; es decir, se presentara sinergismo.

Sólo mediante la puesta en práctica de diferentes pruebas y ensayos, se puede llegar a determinar cual será la respuesta de la combinación entre las posibilidades propuestas.

Por todo lo anterior, considero que los fundamentos expuestos por el opositor no pueden desvirtuar la patentabilidad de la presente solicitud y por ende, se debe continuar con el trámite de la misma y proceder a su concesión.

3. NOTIFICACIONES

Recibiré notificaciones en mis oficinas ubicadas en la Avenida 82 No. 10-62, Piso 6, de Bogotá, D.C.

Atentamente,



ÁLVARO CORREA ORDÓÑEZ
C.C.No.79.143.366 de Usaquén
T.P.20.281

Anexos: Formato de Modificación de la Solicitud
Capítulo Reivindicatorio Modificado
Recibo
Traducción al inglés de la patente japonesa JP 2001019691 A

FORMULARIO UNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES

①

SOLICITUD DE

☐

Corrección de Error Material

☒

Modificación de una solicitud

②

SOLICITANTE

Nombre: E.I. Du Pont de Nemours and Company

Dirección: 1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898, Estados Unidos

Nacionalidad o Domicilio: Estadounidense

Lugar de Constitución:

Teléfono:

Fax:

E-Mail:

IDENTIFICACION

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: ALVARO CORREA ORDOÑEZ

Dirección: Avenida 82 No.10-62 Piso 6o.

Teléfono: 634 1500

Fax: 376 2211

E-Mail: patents.bogota@bakernet.com

IDENTIFICACION

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 79.143.366

TP 20.281

④

Numero de expediente

04.008.465

⑤

Descripción de la corrección o modificación solicitada

El solicitante presenta voluntariamente nuevo capítulo reivindicatorio

⑥

Comprobante de Pago No.

06-41698

Fecha 2-jun-06

⑦

Anexos

☒

Comprobante de pago de la tasa.

☐

Poderes, si fuere el caso.

☐

Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas.

⑧

NOMBRE ALVARO CORREA ORDOÑEZ

FIRMA

C.C. 79.143.366

T.P. 20.281

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

774

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 04-008485-00009-0000
Fec: 2008-09-29 16:08:04 Dep: 2020 NUECREACIONE
Tia: 11 PATENTEM
Eve: 379 FABENACIONALI
Act: 449 RESPUESOPOSICI Folios: 47

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 41,698
FECHA : JUNIO 2 DE 2006

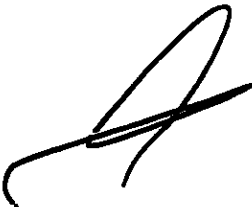
CONSIGNACION

POSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PGO
RAISBECK LARA RODRIGUEZ	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	36359816	02/06/2006	30,057,000.00

C O N C E P T O

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	
		12 MARCAS Y LENAS COMERCIALES	95,000.00
		TOTAL :	95,000.00

SON: NOVENTA Y CINCO MIL PESOS

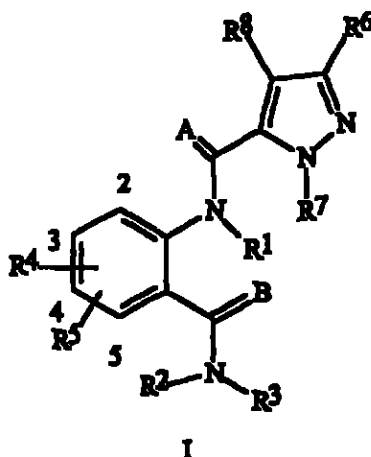


RESPONSABLE : _____

REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar plagas de insectos lepidópteros, homópteros, hemípteros, tisanópteros y coleópteros, que comprende:

Poner en contacto los insectos o su ambiente con una cantidad artropodícidamente efectiva de un compuesto de formula I, y un N-oxido de una sal agrícolamente adecuada de esta



En donde

A y B son independientemente O o S;

R¹ es H, alquilo C₁-C₆, alcoxycarbonilo C₂-C₆ o alquilcarbonil C₂-C₆;

R² es H o alquilo C₁-C₆;

R³ es H; alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, o cicloalquilo C₃-C₆, cada uno opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que

consiste de halógeno, CN, NO₂, hidroxil, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquiltio, C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, alcóxicarbonilo C₂-C₆, alquilcarbonilo C₂-C₆, trialquilsilil C₃-C₆, fenilo, fenoxi, anillos heteroaromáticos de 5 miembros, anillos heteroaromáticos de 6 miembros; cada fenilo, fenoxi, anillo heteroaromático de 5 miembros, y anillo heteroaromático de 6 miembros opcionalmente sustituido con 1 a 3 sustituyentes independientemente seleccionado del grupo que consiste de alquilo C₁-C₄, alqueno C₁-C₄, alquino C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, haloalquilo C₁-C₄, haloalqueno C₂-C₄, haloalquino C₂-C₄, halocicloalquilo C₃-C₆, halógeno, CN, NO₂, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, alquilamino C₂-C₆, cicloalquilamino C₃-C₆, (alquil) (cicloalquil) amino C₄-C₆, alquilcarbonilo C₂-C₄, alcóxicarbonilo C₂-C₆, alquilaminocarbonilo C₂-C₆, y alquilaminocarbonilo C₃-C₆ y trialquilsililo C₃-C₆; alcoxi C₁-C₄; alquilamino C₁-C₄; dialquilamino C₂-C₆; cicloalquilamino C₃-C₆; alcóxicarbonilo C₂-C₆ o alquilcarbonilo C₂-C₆;

R⁴ es H, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, haloalquilo C₁-C₆, CN, halógeno, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄ o NO₂;

R⁵ es H, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcóxicarbonilo C₁-C₄, Hidroxialquilo C₁-C₄, C(O)R¹⁰, CO₂R¹⁰, C(O)NR¹⁰R¹¹,

halógeno, alcoxí C_1-C_4 , haloalcoxí C_1-C_4 , $NR^{10}R^{11}$,
 $N(R^{11})C(O)R^{10}$, $N(R^{11})CO_2R^{10}$ o $S(O)NR^{12}$;

R^6 es H, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , halógeno, CN,
 alcoxí C_1-C_4 o haloalcoxí C_1-C_4 ;

R^7 es alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 ,
 cicloalquilo C_3-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 ,
 haloalquinilo C_2-C_6 o halocicloalquilo C_3-C_6 ; o

R^7 es un anillo fenilo, un anillo bencilo, un anillo
 heteroaromático de 5 o 6 miembros, un sistema de anillo
 naftilo o un sistema de anillo heterocíclico fusionado
 de 8,9 o 10 miembros, cada anillo o sistema de anillo
 opcionalmente sustituido con uno de estos sustituyentes
 independientemente seleccionado de R^9 ;

R^8 es H, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , halógeno,
 alcoxí C_1-C_4 o haloalcoxí C_1-C_4 ;

Cada R^9 es independientemente alquilo C_1-C_4 , alquenilo
 C_2-C_4 , alquinilo C_2-C_4 , cicloalquilo C_3-C_6 , haloalquilo
 C_1-C_4 , haloalquenilo C_2-C_4 , haloalquinilo C_2-C_4 ,
 halocicloalquilo C_3-C_6 , halógeno CN, NO_2 , alcoxí C_1-C_4 ,
 haloalcoxí C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_4 , alquilsulfinilo C_1-C_4 ,
 alquilsulfonilo C_1-C_4 , alquilamino C_1-C_4 , dialquilamino
 C_2-C_6 , cicloalquilamino C_3-C_6 , (alquil) (cicloalquil)
 amino C_4-C_8 , alquilcarbonilo C_2-C_4 , alcóxicarbonilo C_2-C_6 ,

alquilaminocarbonilo C_2-C_6 , dialquilaminocarbonilo C_3-C_6
o trialquisililo C_3-C_6 ;

R^{10} es H, alquilo C_1-C_4 o haloalquil C_1-C_4 ;

R^{11} es H o alquilo C_1-C_4 ;

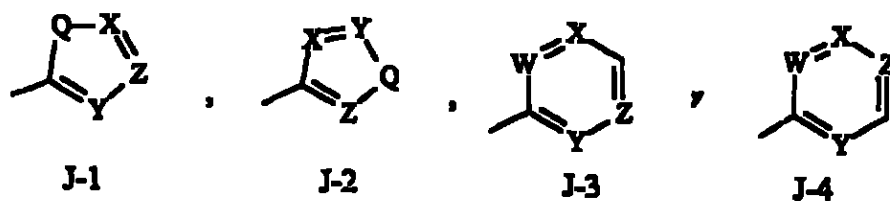
R^{12} es alquilo C_1-C_4 o haloalquilo C_1-C_4 ;

N es 0, 1 o 2.

2. El método de la Reivindicación 1 en donde

A y B son ambos 0;

R^7 es un anillo fenilo o un anillo heteroaromático de 5
o 6 miembros seleccionados del grupo que consiste de



Cada anillo opcionalmente sustituido a tres
sustituyentes independientemente seleccionados de R^9 ;

Q es O, S, NH o NR⁹; y

W, X, Y y Z son independientemente N, CH o CR⁹, siempre y cuando en J-3 y J-4 al menos uno de W,X,Y o Z sea N.

3. El método de la reivindicación 2 en donde

R¹, R² y R⁸ sean todos H;

R³ es alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituido con halógeno, CN, OCH₃ o s(O)_pCH₃;

El grupo R⁴ esta unido en la posición 2;

R⁴ es CH₃, CF₃, OCF₃, OCHF₂, CN o halógeno

R⁵ es H, CH₃ o halógeno;

R⁶ es CH₃, CF₃ o halógeno;

R⁷ es fenilo o 2-piridinilo, cada uno opcionalmente sustituido; y

P es 0,1 o 2.

4. El método de la reivindicación 3 en donde

R³ es alquilo C₁-C₄ y R⁶ es CF₃.

5. El método de la reivindicación 3 en donde R³ es alquilo C₁-C₄ y R⁶ es Cl o Br.

6 El método de la reivindicación 1 en donde el compuesto de fórmula 1 se incluye en una composición que comprende además una cantidad efectiva de al menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional.

7. El método de la reivindicación 6 en donde al menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional se selecciona de artropodocidas del grupo que consiste de piretroides, carbamatos, neonicotinoides, bloqueadores del canal de sodio neuronal, lactonas macrocíclicas insecticidas, antagonistas de ácido γ -aminobutírico (GABA), ureas insecticidas y miméticos de hormona juvenil.

8. El método de la reivindicación 6 en donde al menos un compuesto o agente biológicamente activo se selecciona del grupo que consiste de abamectina, acefato, acetamiprid, amido-flumet (S-1955), avermectina, azadiractin, azinfos-metil, bifentrin, binfenazato, buprofezin, carbofuran, clorfenapir, clorfluazuron, clorpirifos, clorpirifos-metil, cromafenozida, clotianidin, ciflutrin, beta-ciflutrin, cihalotrin, lambda-cihalotrin, cipermetrina, ciromazina,

deltametrin, diafentiuron, diazinon, diflubenzuron, dimetoato, diofenolan, emamectina, endosulfan, esfenvalerato, etiprol, fenoticar, fenoxicar, fenpropatrin, fenproximato, fenvalerato, fipronil, flonicamid, flucitrinato, tau-fluvalinato, flufenerim (ur-50701), flufenoxuron, fonofos, halofenozide, hexaflumuron, imidacloprid, indoxacar, isofenfos, lufenuron, malation, mataldehido, metamidofos, metidation, metil, metopreno, metoxiclor, menocrotofos, metoxifenozida, nitiazin, novaluron, noviflumuron (xde-007), oxamil, paration, paration-metil, permetrina, forato, fosalone, fosmet, fosfamidon, pirimicar, profenofos, pimetrozina, piridalylo, piriproxifen, rotenona, spinosad, spiromesifin (bsn 2060), sulprofos, tebufenozida, teflubenzuron, teflutrina, terbufos, tetraclorvinfos, tiacloprid, tiametoxam, tiodicar, tiosultap-sodio, tralometrina, triclorfon and triflumuron, aldicar, oxamil, fenamifos, amitraz, cinometionat, clorobenzilato, cihexatin, dicofol, dienoclor, etoxazol, fenazaquin, fenbutatin oxido, fenpropatrin, fenpiroximato, hexitiazox, propargita, piridabeno, tebufenpirad; and agentes biologicos tales como bacilos turingienses que incluyen ssp. aizawai and kurstaki, bacillus thuringieii delta endotoxina, baculovirus, y bacterias entomopatogenicas, virus y hongos.

9. El método de la reivindicación 6 en donde en almenos un compuesto o agente biológicamente activo adicional se selecciona del grupo que consiste de cipermetrina, cialotrina, ciflutrin y beta-ciflutrin, es fenvalerato, fenvalerato, tralometrina, fenoticar, metomil, oxamil, tiodicar, clotianidin, imidacloprid, tiacloprid, indoxacar, spinosad, abamectina, avermectina, emamectina, endosulfan, etiprol, fipronil, flufenoxuron, triflumuron, diofenolan, piriproxifeno, pimetozina, amitraz, bacilos turigienses, bacilos turigienses delta endotoxina y hongos entomofagos.

10. El método de la reivindicación 1 en donde al menos una de las plagas de insectos controlada se selecciona del grupo que consiste de *Alabama argillacea* Hübner, (gusano de hoja del algodón), *Archips argyrospila* Walker (enrollador de la hoja de árbol de frutas), *A. rosana* Linnaeus (enrollador de hoja europea) y otros species de *ArChips*, *Chilo suppressalis* Walker (perforador del tallo del arroz), *Cnaphalocrosis medinalis* Guenee (enrollador de la hoja del arroz), *Crambus caliginosellus* Clemens (gusano de red de la raíz del maíz), *Crambus teterrellus* Zincken (gusano de red de pasto azul), *Cydia pomonella* Linnaeus (mariposa de manzana), *Earias insulana* Boisduval, (gusano de cápsula giratorio), *Earias Vittella* Fabricius (gusano de cápsula manchado), *Helicoverpa armigera* Hübner (gusano de cápsula americano), *Helicoverpa zea* Boddie (gusano oreja del maíz), *Heliothis virescens* Fabricius, (gusano de

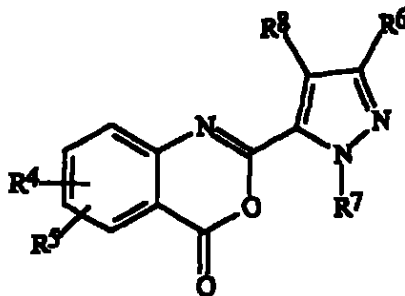
cápsula de tabaco), *Herpetogramma licarsisalis* Walker (gusano de red del césped), *Lobesia bots-ana* Denis & Schiffermuller (gusano de la uva), *Pectinophora gossypiella* Saunders (gusano de cápsula rosado), *Phyllocnistis citrella* Stainton (mirador de hoja cítrico), *Pieris brassicae* Linnaeus (mariposa blanca grande), *Pieris rapae* Linnaeus (mariposa blanca pequeña), *Plutella xylostella* Linnaeus (mariposa "diamondback"), *Spodoptera exigua* Hübner (gusano soldado de la remolacha, *Spodoptera litura* Fabricius (gusano de corte del tabaco, (oruga de enjambre), *Spodoptera frugiperda* J.E. Smith (gusano soldado de otoño), *Trichoplusia ni* Hübner (anillador del repollo) y *Tuta absoluta* Meyrick (mirador de la hoja del tomate), *Acyrtosiphon pisum* Harris (áfido del guisante), *Aphis craccivora* Koch (áfido del guisante vaca), *Aphis fabae* Scopoli (áfido del frijol negro), *Aphis gossypii* Glover (áfido del algodón, áfido del melon), *Aphis pomi* De Geer (áfido de la manzana), *Aphis spiraeicola* Patch (áfido spirea), *Aulacorthum solani* Kaltenbach (áfido guante de zorro), *Chaetosiphon fragaefolii* Cockerell (áfido de la fresa), *Diuraphis noxia* Kurdjumov/Mordvilko (áfido del trigo ruso) *Dysaphis plantaginea* Paaserini (áfido de la manzana rosa), *Eriosoma lanigerum* Asuman (áfido de la manzana lanosa), *Hyalopterus pruna* Geoffroy (áfido de la ciruela de harina), *Lipaphis erysimi* Kaltenbach (áfido del nabo), *Metopolophium dirrhodum* Walker (áfido del cereal), *Macrosiphum euphorbiae* Thomas (áfido de la papa), *Myzus persicae* Sulzer (áfido del melocotón -

papa, áfido del melocotón verde), *Nasonovia ribisnigfi* Mosley (áfido de la lechuga), *Pemphigus* spp. (áfidos de raíz y áfidos de agalla), *Rhopalosiphum maidis* Fitch (áfido de la hoja del maíz), *Rhopalosiphum padi* Linnaeus (áfido de hojuela de cereza pájaro), *Schizaplais graminum* Rondani (chinche verde), *Sitobion avenae* Fabricius (áfido de grano inglés), *Therioaphis maculata* Buckton (áfido de alfalfa manchada), *Toxoptera aurantii* Boyer de Fonscolombe (áfido cítrico negro), y *Toxoptera citricida* Kirkaldy (áfido cítrico café); *Adelges* spp. (adelgidos); *Phylloxera devastatrix* Pergande (filopsera pacana); *Bemisia tabaci* Gennadius (volador blanco del tabaco, volador blanco de la papa dulce), *Bemisia argentifolii* Bellows & Perring (volador blanco de hoja de plata), *Dialeurodes citri* Ashmead (volador blanco cítrico) y *Trialeurodes vaporariorum* Westwood (volador blanco de invernadero); *Empoasca fabae* Harris (saltador de hoja de la papa), *Laodelphax striatellus* Fallen (saltador de planta café pequeño), *Macrolestes quadrilineatus* Forbes (saltador de hoja aster), *Nephotettix cincticeps* Uhler (saltador de hoja verde), *Nephotettix nigropictus* Stal (saltador de hoja de arroz), *Nilaparvata lugens* Stal (saltador de planta café), *Peregrinus maidis* Ashmead (saltador de planta de maíz), *Sogatella furcifera* Horvath (saltador de planta reverso blanco), *Sogatodes orizicola* Muir (saltador de la hoja de arroz), *Typhlocyba pomaria* McAtee (saltador de la hoja de manzana blanca), *Erythroneura* spp. (saltador de hoja de uva); *Magicidada septendecim*

Linnaeus (cicada periódica); *Icerya purchasi* Maskell] (escamador de almohada algodонера), *Quadraspidiotus perniciosus* Comstock (escamador san Jose); *Planococcus citri* Risso (chinches harinero citrico); *Pseudococcus* spp. (otros complejos de chinche de harina); *Cacopsylla pyricola* Foerster (sila de la pera), *Trioza diospyri* Ashmead (sila del nispero), *Acrosternum hilare* Say (chinches hediondos verdes), *Anasa tristis* DE Geer (Chinche de calabaza), *Blissus leucopterus leucopterus* Say (chinche de cincha), *Corythuca gossypii* Fabricius (chinche del lazo del algodón), *Cyrtopeltis molesta* Distant (chinche de tomate), *Dysdercus suturellus* Herrich-Schaffer] (manchador de algodón), *Euchistus servus* Say (chinche hediondo café), *Euchistus variolarius* Palisot de Beauvois (chinche hediondo de una mancha), *Graptostethus* spp. (complejo de chinches de semilla), *Leptoglossus corculus* Say (chinches de semilla de pino pie de hoja), *Lygus lineolaris* Palisot de Beauvois (chinche de planta empañado), *Nezara viridula* Linnaeus (chinche hediondo verde del sur), *Oebalus pugnax* Fabricius (chinche hediondo del arroz), *Oncopeltus fasciatus* Dallas (chinche de maleza de leche larga), *Pseudatomoscelis seriatus* Reuter (saltador volador del algodón), *Frankliniella occidentalis* Pergande (chupador de la flor del oeste), *Scirtothrips citri* Moulton (chupador cítrico), *Sericothrips variabilis* Beach (chupador de la soya), y *Thrips tabaci* Lindeman (chupador de la cebolla), *Leptinotarsa decemlineata* Say (escarabajo de la papa colorada),

Epilachna varivestis Mulsant (escarabajo del frijol mexicano) y gusanos alambre del género *Agriotes*, *Athous* o *Limonius*).

11. Un compuesto benzoxazinona de fórmula 10



10

En donde

R^4 es H, alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , CN, halógeno, alcoxi C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 o NO_2 ;

R^5 es H, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alcoxialquilo C_1-C_4 , Hidroxialquilo C_1-C_4 , $C(O)R^{10}$, CO_2R^{10} , $C(O)NR^{10}R^{11}$, halógeno, alcoxi C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 , $NR^{10}R^{11}$, $N(R^{11})C(O)R^{10}$, $N(R^{11})CO_2R^{10}$ o $S(O)NR^{12}$;

R^6 es H, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , halógeno, CN, alcoxi C_1-C_4 o haloalcoxi C_1-C_4 ;

.....

737

R⁷ es alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalquenilo C₂-C₆, Haloalquinilo C₂-C₆ o halocicloalquilo C₃-C₆; o

R⁷ es un anillo fenilo, un anillo bencilo, un anillo heteroaromático de 5 o 6 miembros, un sistema de anillo naftilo o un sistema de anillo heterobicíclico fusionado de 8,9 o 10 miembros, cada anillo o sistema de anillo opcionalmente sustituido con uno a tres sustituyentes independientemente seleccionado de R⁸;

R⁸ es H, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, halógeno, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄;

Cada R⁹ es independientemente alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, haloalquilo C₁-C₄, haloalquenilo C₂-C₄, haloalquinilo C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, halógeno CN, NO₂, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, alquilamino C₁-C₄, dialquilamino C₂-C₈, cicloalquilamino C₃-C₆, (alquil) (cicloalquil) amino C₄-C₈, alquilcarbonilo C₂-C₄, alcoxycarbonilo C₂-C₆, alquilaminocarbonilo C₂-C₆, dialquilaminocarbonilo C₃-C₈ o trialquisililo C₃-C₆;

R¹⁰ es H, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄;

R¹¹ es H o alquilo C₁-C₄;

.....

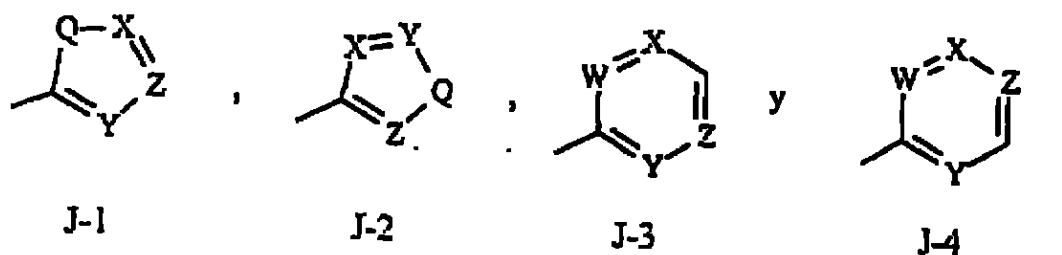
R^{12} es alquilo C_1-C_4 o haloalquilo C_1-C_4 ; y

n es 0, 1 o 2; y

siempre y cuando R^7 es diferente a metil etil o fenil no-sustituido.

12. El compuesto de la reivindicación 11 en donde

R^7 es un anillo fenilo o un anillo heteroaromático de 5 o 6 miembros seleccionado del grupo que consiste en



Cada anillo se puede sustituir opcionalmente con uno o tres sustituyentes seleccionados independientemente de R^9 ;

Q es O, S, NH o NR^9 ; y

W, X, Y y Z son independientemente, N, CH, o CR^9 , siempre y cuando en J-3 y J-4 al menos uno de W, X, Y o Z se N.

13. El compuesto de la reivindicación 12 en donde

.....

R⁸ es H;

El grupo R⁴ está unido en la Posición 2;

R⁴ es CH₃, CF₃, OCF₃, OCHR₃, CN o halógeno

R⁵ es H CH₃, o halógeno;

R⁶ es CH₃, CF₃, o halógeno; y

R⁷ es fenilo o 2-piridinilo, cada uno opcionalmente sustituido.

14. El compuesto de la reivindicación 13 en donde R⁶ es CF₃.

15. El compuesto de la reivindicación 13 en donde R₆ es Cl o Br.

16. Los compuestos de la reivindicación 11 en donde

R⁴ esta en la posición 2 y es CH₃, Cl o Br;

R⁵ esta en la posición 4 y es F, Cl, Br, I o CF₃;

R⁶ es CF₃, Cl o Br,

R⁷ es 3-Cl-2-piridinilo o 3-Br-2-piridinilo; y R⁸ es H.

.....

17. El método de la reivindicación 1, en donde una planta se pone en contacto con una composición que comprende el compuesto de Formula 1, el N-óxido del mismo, o la sal agrícolamente aceptable del mismo, la cual es aplicada como una formulación líquida de empapamiento del suelo.

.....

(19) JAPANESE PATENT OFFICE
(12) PATENT JOURNAL (A)
(11) KOKAI PATENT NO. 2001-19691

BA9286 D2¹
+translat. com 791

000025

(43) Publication Date: January 23, 2001

(51) Int. Cl.⁷: C 07 D 413/04
A 01 N 43/86
C 07 D 417/04

(21) Application No.: HEI 11[1999]-194734

(22) Application Date: July 8, 1999

No. of Inventions: 2 (Total of 10 pages; OL)

Examination Request: Not requested

(54) Title: PYRAZOLE BENZOXAZINE OR PYRAZOLE BENZOTHIAZINE
COMPOUND, ALONG WITH AGRICULTURAL AND HORTICULTURAL FUNGICIDES

(72) Inventor: Toshio Niki
Chuo Kenkyusho
Nissan Chem. Ind. Ltd.
722-1 Tsuboi
Funabashi, Chiba

(72) Inventor: Junichi Watanabe
Chuo Kenkyusho
Nissan Chem. Ind. Ltd.
722-1 Tsuboi
Funabashi, Chiba

(72) Inventor: Fumio Hayasaka
Seibutsu Kagaku Kenkyusho
Nissan Chem. Ind. Ltd.

1470 Oazashiraoka
Shiraoka, Minamisaitama
Saitama

(72) Inventor:

Hiroyuki Suzuki
Seibutsu Kagaku Kenkyusho
Nissan Chem. Ind. Ltd.
1470 Oazashiraoka
Shiraoka, Minamisaitama
Saitama

(72) Inventor:

Kazuhiro Yamagishi
Seibutsu Kagaku Kenkyusho
Nissan Chem. Ind. Ltd.
1470 Oazashiraoka
Shiraoka, Minamisaitama
Saitama

(71) Applicant:

000003986
Nissan Chem. Ind. Ltd.
3-7-1 Kandaniiki
Chiyoda-ku, Tokyo

[There are no amendments to this patent.]

(57) Abstract:

Task

To provide novel agricultural and horticultural fungicides.

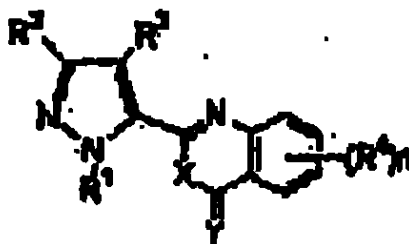
Means for solution

Pyrazole benzoxazine or pyrazole benzothiazine compound represented by general formula (I):

3
793

[Chemical formula 1]

nnn28

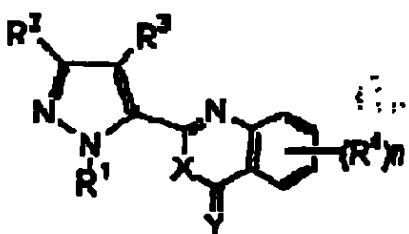


(In the formula, R^1 represents H, C_{1-6} alkyl, or R_a -substituted or unsubstituted phenyl; R^2 and R^3 independently represent H, halogen atom, or C_{1-6} alkyl; R^4 represents H, halogen atom, or CN; X and Y independently represent an oxygen atom or sulfur atom; R_a represents 1-5 substituents selected from H, CN, nitro, etc.; n is a whole number of 0-4.)

Claims

1. Pyrazole benzoxazine or pyrazole benzothiazine compound represented by general formula (I):

[Chemical formula 1]



(In the formula, R^1 represents H, C_{1-6} alkyl, or R_a -substituted or unsubstituted phenyl; R^2 and R^3 independently represent H, halogen atom, or C_{1-6} alkyl; R^4 represents H, halogen atom, CN, nitro, C_{1-6} alkyl, C_{1-6} alkoxy, C_{1-6} alkoxycarbonyl, C_{1-6} alkylcarbonyl, C_{1-6} haloalkyl, hydroxy, carboxy, R_a -substituted or unsubstituted phenyl, or R_a -substituted or unsubstituted phenoxy; X and Y independently represent an oxygen atom or sulfur atom; R_a represents 1-5 substituents selected from H, CN, nitro, halogen atom, C_{1-6} alkyl, C_{1-6} alkoxy, C_{1-6} alkylthio, C_{1-6} haloalkyl, C_{1-6} haloalkoxy, and C_{1-6} alkoxycarbonyl; and n is a whole number of 0-4.)

2. Agricultural and horticultural fungicides containing one or more of the pyrazole benzoxazine or pyrazole benzothiazine compounds described in Claim 1 as the effective component.

Detailed explanation of the invention

[0001]

Technological field of the invention

The present invention concerns novel pyrazole benzoxazine and pyrazole benzothiazine compounds along with agricultural and horticultural fungicides containing such compounds as the effective component, and especially concerns control agents for *Pyricularia oryzae* and wheat diseases and injury.

[0002]

Conventional technology

Certain pyrazole benzoxazine and pyrazole benzothiazine compounds have been reported in Japanese Kokai Patent No. HEI 9[1997]-48750, and their applications for agricultural and horticultural fungicides have been disclosed. However, the pyrazole benzoxazine and pyrazole benzothiazine compounds of the present invention are novel compounds that have not been reported in the literature.

[0003]

Problems to be solved by the invention

With an increasing level of resistance [by plants], conventional agricultural and horticultural fungicides are not very satisfactory in terms of effectiveness and in sustaining said effectiveness. Thus, development of safe agents for removal and prevention of plant diseases and injury, which are not toxic and provide high effectiveness at a low dosage, is desired.

[0004]

Means for solving the problems

As a result of various investigations for developing superior fungicides, we have discovered that novel pyrazole benzoxazine and pyrazole benzothiazine compounds show pronounced activity as plant disease and injury control agents, with light toxicity to crops. Thus, the present invention is attained.

[0005]

Namely, the present invention concerns the following [1] and [2].

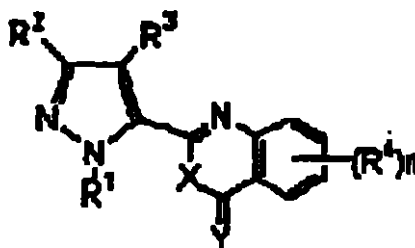
[0006]

[1] Pyrazole benzoxazine and pyrazole benzothiazine compounds represented by general formula (I):

[0007]

[Chemical formula 2]

5
215
nnn30



[0008]

(In the formula, R^1 represents H, C_{1-6} alkyl, or R_a -substituted or unsubstituted phenyl; R^2 and R^3 independently represent H, halogen atom, or C_{1-6} alkyl; R^4 represents H, halogen atom, CN, nitro, C_{1-6} alkyl, C_{1-6} alkoxy, C_{1-6} alkoxycarbonyl, C_{1-6} alkylcarbonyl, C_{1-6} haloalkyl, hydroxy, carboxy, R_a -substituted or unsubstituted phenyl, or R_a -substituted or unsubstituted phenoxy; X and Y independently represent an oxygen atom or sulfur atom; R_a represents 1-5 substituents selected from H, CN, nitro, halogen atom, C_{1-6} alkyl, C_{1-6} alkoxy, C_{1-6} alkylthio, C_{1-6} haloalkyl, C_{1-6} haloalkoxy, and C_{1-6} alkoxycarbonyl; n is a whole number of 0-4.)

[0009]

[2] Agricultural and horticultural fungicides containing one or more of the pyrazole benzoxazine or pyrazole benzothiazine compounds described in [1] as the effective component.

[0010]

Practical embodiments of the invention

Various substituents of the compounds of the present invention represented by general formula (I) are illustrated below, wherein n indicates normal, i indicates iso, s indicates secondary, and t indicates tertiary.

[0011]

The C_{1-6} alkyl group in R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , and R_a may be methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, s-butyl, t-butyl, pentyl, or hexyl.

[0012]

The halogen atom in R^2 , R^3 , R^4 , and R_a may be Cl, Br, F, or I.

[0013]

The C_{1-6} alkoxy in R^4 and R_a may be methoxy, ethoxy, n-propyloxy, i-propyloxy, n-butyloxy, i-butyloxy, s-butyloxy, t-butyloxy, pentyloxy, hexyloxy, etc.

[0014]

The C₁₋₆ alkoxy carbonyl in R⁴ and Ra may be methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, n-propyloxycarbonyl, i-propyloxycarbonyl, n-butyloxycarbonyl, i-butyloxycarbonyl, s-butyloxycarbonyl, t-butyloxycarbonyl, pentyloxycarbonyl, hexyloxycarbonyl, etc.

[0015]

The C₁₋₆ haloalkyl in R⁴ and Ra may be fluoromethyl, trifluoromethyl, difluoromethyl, trichloromethyl, dichloromethyl, chloromethyl, bromomethyl, dibromomethyl, iodomethyl, chlorodifluoromethyl, dichlorofluoromethyl, fluoroethyl, difluoroethyl, trifluoroethyl, pentafluoroethyl, chloroethyl, dichloroethyl, trichloroethyl, pentachloroethyl, bromoethyl, iodoethyl, fluoropropyl, difluoropropyl, trifluoropropyl, perfluoropropyl, chloropropyl, dichloropropyl, trichloropropyl, perchloropropyl, chlorobutyl, trichlorobutyl, perchlorobutyl, fluoropentyl, trifluoropentyl, perfluoropentyl, chloropentyl, trichloropentyl, perchloropentyl, fluorohexyl, chlorohexyl, etc.

[0016]

The C₁₋₆ alkyl carbonyl in R⁴ may be acetyl, ethyl carbonyl, n-propyl carbonyl, i-propyl carbonyl, n-butyl carbonyl, i-butyl carbonyl, s-butyl carbonyl, t-butyl carbonyl, pentyl carbonyl, hexyl carbonyl, etc.

[0017]

The C₁₋₆ haloalkoxy in Ra may be fluoromethyloxy, trifluoromethyloxy, difluoromethyloxy, trichloromethyloxy, dichloromethyloxy, chloromethyloxy, bromomethyloxy, dibromomethyloxy, iodomethyloxy, chlorodifluoromethyloxy, dichlorofluoromethyloxy, fluoroethyloxy, difluoroethyloxy, trifluoroethyloxy, pentafluoroethyloxy, chloroethyloxy, dichloroethyloxy, trichloroethyloxy, pentachloroethyloxy, bromoethyloxy, iodoethyloxy, fluoropropoxy, difluoropropoxy, trifluoropropoxy, perfluoropropoxy, chloropropoxy, dichloropropoxy, trichloropropoxy, perchloropropoxy, fluorobutoxy, trifluorobutoxy, perfluorobutoxy, chlorobutoxy, trichlorobutoxy, perchlorobutoxy, fluoropentyloxy, trifluoropentyloxy, perfluoropentyloxy, chloropentyloxy, trichloropentyloxy, perchloropentyloxy, fluorohexyloxy, chlorohexyloxy, etc.

[0018]

The C₁₋₄ alkylthio in Ra may be methylthio, ethylthio, propylthio, butylthio, etc.

[0019]

R¹ is preferably methyl, ethyl, or phenyl, more preferably methyl.

[0020]

R² is preferably H, Cl, Br, methyl, or ethyl, more preferably Cl or methyl.

[0021]

R³ is preferably H, Cl, Br, methyl, or ethyl, more preferably H, Cl, or methyl.

[0022]

R^4 is preferably H, halogen atom, C_{1-4} alkyl, C_{1-2} haloalkyl, CN, nitro, C_{1-4} alkoxy carbonyl, C_{1-4} alkyl carbonyl, hydroxy, carboxy, or phenyl, more preferably H, Cl, F, CN, nitro, methyl, trifluoromethyl, methyloxy, acetyl, or methoxy carbonyl.

[0023]

R_a is preferably H, halogen atom, C_{1-4} alkyl, C_{1-2} haloalkyl, CN, nitro, or C_{1-4} alkoxy carbonyl, more preferably H, Cl, F, trifluoromethyl, or methyl.

[0024]

The n is preferably 0 or 1.

[0025]

Next, the compounds of the present invention represented by formula (I) are illustrated in Table 1. However, the compounds of the present invention are not limited to those illustrated.

[0026]

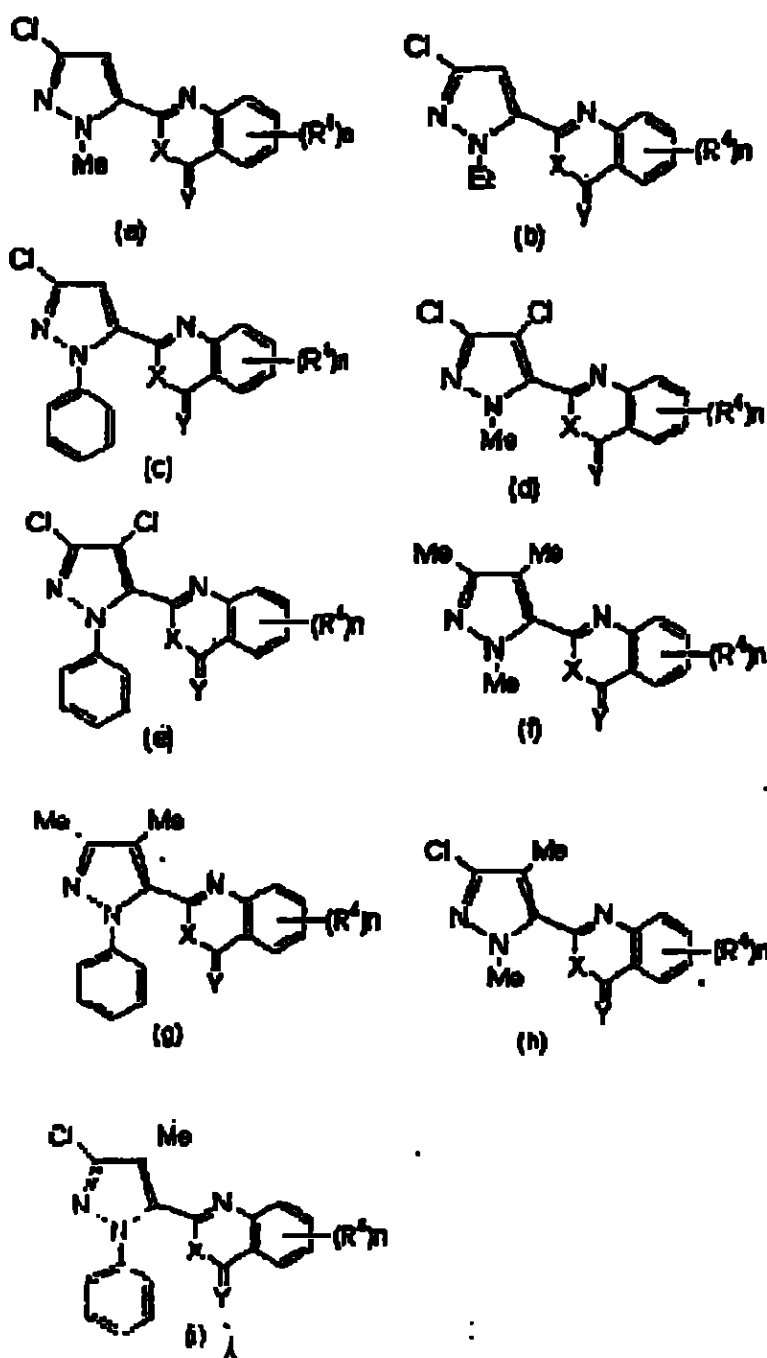
In the table, Me represents a methyl group.

[0027]

Table 1 [sic; out of order in Japanese text.]

[0028]

[Chemical formula 3]



17-4318

749
00024

[0029]
[Table 1]

Compound No.	X	Y	(R ⁴)
1	0	0	H
2	0	0	5-Me
3	0	0	6-Me
4	0	0	7-Me
5	0	0	8-Me
6	0	0	5-Cl
7	0	0	6-Cl
8	0	0	7-Cl
9	0	0	8-Cl
10	0	0	5-F
11	0	0	6-F
12	0	0	7-F
13	0	0	8-F
14	0	0	5-Br
15	0	0	6-Br
16	0	0	7-Br
17	0	0	8-Br
18	0	0	5-I
19	0	0	6-I
20	0	0	7-I
21	0	0	8-I
22	0	0	5-NO ₂
23	0	0	6-NO ₂

[0030]

[Table 2] [second table; not necessarily "Table 2".]

Table 1

Compound No.	X	Y	(R ⁴)
24	0	0	6-NO ₂
25	0	0	7-NO ₂
26	0	0	8-NO ₂
27	0	0	5-OH
28	0	0	6-OH
29	0	0	7-OH
30	0	0	8-OH
31	0	0	5-OMe
32	0	0	6-OMe
33	0	0	7-OMe
34	0	0	8-OMe
35	0	0	5-Ph
36	0	0	6-Ph
37	0	0	7-Ph
38	0	0	8-Ph
39	0	0	5-CF ₃
40	0	0	6-CF ₃
41	0	0	7-CF ₃
42	0	0	8-CF ₃
43	0	0	6,7-(OMe) ₂
44	0	0	6,7-Cl ₂

[0031]

[Table 3]

Table 1

Compound No.	X	Y	(R')
45	S	S	H
46	S	S	5-Me
47	S	S	6-Me
48	S	S	7-Me
49	S	S	8-Me
50	S	S	5-Cl
51	S	S	6-Cl
52	S	S	7-Cl
53	S	S	8-Cl
54	S	S	5-F
55	S	S	6-F
56	S	S	7-F
57	S	S	8-F
58	S	S	5-Br
59	S	S	5-I
60	S	S	5-NO ₂
61	S	S	5-OH
62	S	S	5-OMe
63	S	S	5-Ph
64	S	S	5-CF ₃
65	S	S	6, 7-(OMe) ₂

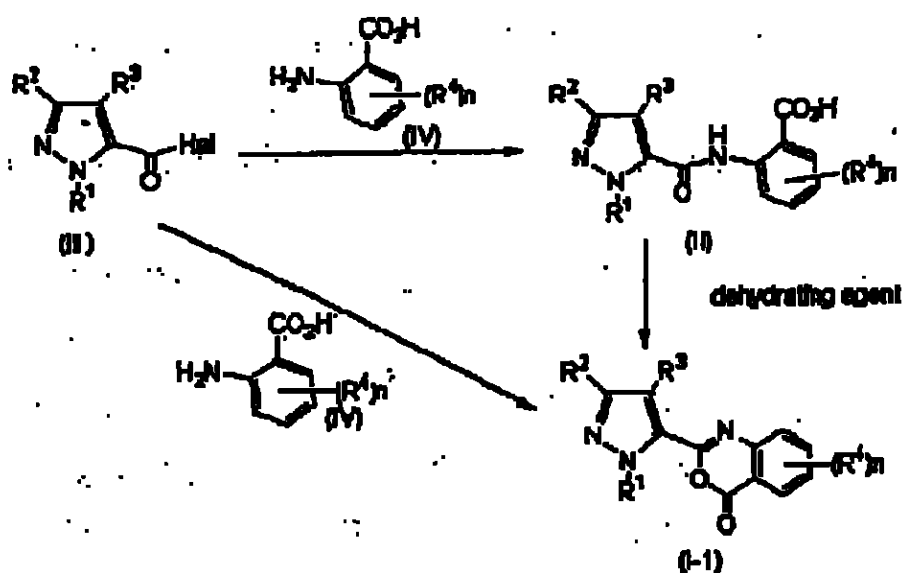
[0032]

Next, methods for making the compounds of the present invention represented by general formula (I) are explained below.

Preparation method 1

[0033]

[Chemical formula 4]



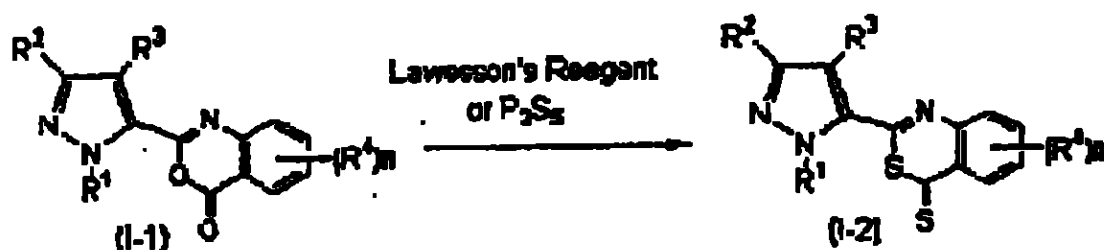
[0034]

(R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , and n are the same as defined above; Hal represents a halogen atom.)

Preparation method 2

[0035]

[Chemical formula 5]



[0036]

(R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , and n are the same as defined above; Hal represents a halogen atom.)

232

In preparation method 1, the pyrazole benzoxazine compounds (I-1) of the present invention can be obtained by reacting a pyrazole carboxylic acid halide (III) and an anthranilic acid derivative (IV) in a solvent in the presence of a base and a catalyst, if needed, to form compounds represented by general formula (II), followed by reacting compound (II) with an acid anhydride such as acetic anhydride, benzoic acid anhydride, trifluoroacetic acid anhydride, anhydrous trifluoromethanesulfonic acid, etc., polyphosphoric acid, concentrated sulfuric acid, etc., for dehydration. Alternatively, in the reaction of pyrazole carboxylic acid halide (III) and anthranilic acid derivative (IV) in a solvent in the presence of a base and a catalyst, if needed, the reaction time may be extended without isolation of the compounds (II) to directly obtain pyrazole benzoxazine compounds (I-1) of the present invention. The solvents, which should be inert to the reactants, may be, e.g., ethers such as diethyl ether, tetrahydrofuran, dimethoxyethane, etc.; aromatic hydrocarbons such as toluene, xylene, etc.; halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, 1,2-dichloroethane, etc.; esters such as ethyl acetate, etc.; ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, etc.; nitriles such as acetonitrile, propionitrile, etc. The bases may be organic bases such as triethylamine, tributylamine, pyridine, N-methylpyridine, etc.; inorganic bases such as potassium carbonate, sodium carbonate, sodium bicarbonate, sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium hydride, etc. The catalyst may be 4-dimethylaminopyridine, etc. The reaction temperature is in the range of 0°C to the boiling point of the solvent.

[0037]

In preparation method 2, the pyrazole benzothiazine compounds (I-2) of the present invention can be synthesized by reacting the compounds represented by general formula (I-1), obtained in preparation method 1, with a sulfiding agent in a solvent. Carboxylic acid compound (2) is treated with thionyl chloride to obtain carboxylic acid chloride (4), then compound (4) is reacted with aminoacetonitrile compound (3) in a solvent in the presence of a base. The solvents, which should be inert to the reactants, are, e.g., ethers such as tetrahydrofuran, dioxane, dimethoxyethane, etc.; halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, 1,2-dichloroethane, etc.; nitriles such as acetonitrile, propionitrile, etc.; ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, etc.; aromatic hydrocarbons such as toluene, xylene, etc.; esters such as ethyl acetate, etc.; amides such as N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, etc. The sulfiding agent may be Lawesson's reagent, phosphorus pentasulfide, etc. The sulfiding agent may be used in an equimolar amount or in excess, while a large excess is preferred. The reaction temperature is in the range of -50°C to the boiling point of the solvent.

[0038]

The pyrazole carboxylic acid chlorides represented by general formula (III) can be synthesized by the method described in Japanese Kokai Patent No. HEI 8[1996]-12510.

[0039]

The plant diseases that can be controlled by the compounds of the present invention are rice blast (*Pyricularia oryzae*), helminthosporium leaf spot (*Cochliobolus miyabeanus*), sheath blight (*Rhizoctonia solani*, *Erysiphe graminis* f.sp. *hordei*, f.sp. *tritici*), wheat: stripe (*Pyrenophora graminea*), net blotch (*Pyrenophora teres*), scab (*Gibberella zeae*), rust (*Puccinia striiformis*, *P. graminis*, *P. recondita*, *P. hordei*), snow blight (*Tipula* sp., *Micronectria nivalis*), loose smut (*Ustilago tritici*, *U. nuda*), eyespot (*Pseudocercospora herpotrichoides*), scald (*Rhynchosporium secalis*), speckled leaf blotch (*Septoria tritici*), and glume blotch (*Leptosphaeria nodorum*).

[0040]

Citrus: melanose (*Diaporthe citri*), scab (*Elsinoe fawcetti*), green mold and blue mold (*Penicillium digitatum*, *P. italicum*), apple: blossom blight (*Sclerotinia mali*), canker (*Valsa mali*), powdery mildew (*Podosphaera leucotricha*), *Alternaria* leaf spot (*Alternaria mali*), and scab (*Venturia inaequalis*).

[0041]

Pear: scab (*Venturia nashicola*), black spot (*Alternaria kikuchiana*), rust (*Gymnosporangium haraenum*), peach: brown rot (*Sclerotinia cinerea*), scab (*Cladosporium carpophilum*), phomopsis rot (*Phomopsis* sp.), grape: downy mildew (*Plasmopara viticola*), anthracnose (*Elsinoe ampelina*), ripe rot (*Glomerella cingulate*), powdery mildew (*Uncinula necator*), and rust (*Phakopsora ampelopsidis*).

[0042]

Kaki: anthracnose (*Gloeosporium kaki*), angular leaf spot and circular leaf spot (*Cercospora kaki*, *Mycosphaerella hawae*), melons: downy mildew (*Pseudoperonospora cubensis*), anthracnose (*Colletotrichum lagenarium*), powdery mildew (*Sphaerotheca fuliginea*), gummy stem blight (*Mycosphaerella melonis*), tomato: late blight (*Phytophthora infestans*), early blight (*Alternaria solani*), leaf mold (*Cladosporium fulvum*), eggplant: brown spot (*Phomopsis vexans*), and powdery mildew (*Erysiphe cichoracoarum*).

[0043]

Rape: black rot (*Alternaria japonica*), white rot (*Cercospora brassicae*), onion: rust (*Puccinia allii*), soybean: purple stain of seed (*Cercospora kikuchii*), sphaceloma scab (*Elsinoe glycines*), black spot (*Diaporthe phaseololum*), kidney bean: anthracnose (*Colletotrichum lindemuthianum*), peanut: leaf spot (*Mycosphaerella personatum*), brown leaf spot (*Cercospora arachidicola*), pea: powdery mildew (*Erysiphe pisi*), potato: late blight (*Alternaria solani*),

035

strawberry: powdery mildew (*Sphaerotheca humuli*), tea plant: net blister blast (*Exobasidium reticulatum*), and white scab (*Elsinoe leucospila*).

[0044]

Tobacco: brown spot (*Alternaria lingipes*), powdery mildew (*Erysiphe cichoracearum*), anthracnose (*Colletotrichum tabacum*), beet: cercospora leaf (*Cercospora beticola*), rose: black spot (*Diplocarbon rosae*), powdery mildew (*Sphaerotheca pannosa*), chrysanthemum: leaf spot (*Septoria chrysanthemiindici*), rust (*Puccinia horiana*), various crops: gray mold (*Botrytis cinerea*), various crops: sclerotinia rot (*Sclerotinia sclerotiorum*), etc.

[0045]

For applications in agricultural and horticultural fungicides, the compounds of the present invention may be mixed with common solid carriers or liquid carriers, as well as mixed with surfactants, penetrating agents, spreading agents, thickeners, freeze preventers, binders, caking preventers, disintegrating agents, decomposition preventers, etc., and if desired made into preparations such as liquids, emulsions, suspensions, suspension-emulsions, microemulsions, powders, granules, gels, etc., for practical applications. Also, for conservation and safety enhancement, such preparations may be sealed into water-soluble packages.

[0046]

Solid carriers may be, e.g., natural minerals such as quartz, kaolinite, pyrophyllite, sericite, talc, bentonite, acid clay, attapulgite, zeolite, kieselguhr, etc.; inorganic salts such as calcium carbonate, ammonium sulfate, sodium sulfate, potassium chloride, etc.; synthetic silicates, synthetic silicic acid, etc.

[0047]

Liquid carriers may be, e.g., alcohols such as ethylene glycol, propylene glycol, isopropanol, etc.; aromatic hydrocarbons such as xylene, alkylbenzene, alkylnaphthalene, etc.; ethers such as butyl Cellosolve, etc.; ketones such as cyclohexanone, etc.; esters such as γ -butyrolactone, etc.; amides such as N-methylpyrrolidone, N-octylpyrrolidone, etc.; vegetable oils such as soya oil, rapeseed oil, cottonseed oil, castor oil, etc., or water.

[0048]

Such solid and liquid carriers may be used alone or as mixtures thereof.

[0049]

Surfactants may be, e.g., nonionic surfactants such as polyoxyethylene alkyl ethers, polyoxyethylene alkylaryl ethers, polyoxyethylene styrylphenyl ethers, polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymers, polyoxyethylene fatty acid esters, sorbitan fatty acid esters, polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters, etc.; anionic surfactants such as alkyl sulfate salts, alkylbenzenesulfonic acid salts, ligninsulfonic acid salts, alkyl sulfosuccinate salts, naphthalenesulfonic acid salts, alkylnaphthalenesulfonic acid salts, naphthalenesulfonic acid-

886

formalin condensate salts, alkyl naphthalenesulfonic acid-formalin condensate salts, polyoxyethylene alkylaryl ether sulfate salts and phosphate salts, polyoxyethylene styrylphenyl ether sulfate salts and phosphate salts, polycarboxylic acid salts, polystyrenesulfonic acid salts; cationic surfactants such as alkylamine salts, alkyl quaternary ammonium salts, etc., and amino acid and betaine amphoteric surfactants.

[0050]

The surfactant content is usually, but not limited to, 0.05-20 parts by weight to 100 parts by weight of the preparations of the present invention. Such surfactants may be used alone or as mixtures thereof.

[0051]

Next, compounding examples of the preparations using the compounds of the present invention are illustrated. However, the compounding examples of the present invention are not limited to those given. In the compounding examples, parts are by weight.

Wettable powder

Compound of the present invention	0.1-80 parts
Solid carrier	5-98.9 parts
Surfactant	1-10 parts
Others	0-5 parts

Others may be, e.g., caking preventers, decomposition preventers, etc.

Emulsion

Compound of the present invention	0.1-30 parts
Liquid carrier	45-95 parts
Surfactant	4.9-15 parts
Others	0-10 parts

Others may be, e.g., spreading agents, decomposition preventers, etc.

Suspension

Compound of the present invention	0.1-70 parts
Liquid carrier	15-98.89 parts
Surfactant	1-12 parts
Others	0.01-30 parts

Others may be, e.g., antifreeze agents, thickeners, etc.

Granular wettable agent

Compound of the present invention	0.1-90 parts
Solid carrier	0-98.9 part
Surfactant	1-20 parts
Others	0-10 parts

Others may be, e.g., binders, decomposition preventers, etc.

Liquid

Compound of the present invention	0.01-70 parts
Liquid carrier	20-99.99 parts
Others	0-10 parts

Others may be, e.g., antifreeze agents, spreading agents, etc.

Granules

Compound of the present invention	0.01-80 parts
Solid carrier	10-99.99 parts
Others	0-10 parts

Others may be, e.g., binders, decomposition preventers, etc.

Powder

Compound of the present invention	0.01-30 parts
Solid carrier	65-99.99 parts
Others	0-5 parts

Others may be, e.g., drift preventers, decomposition preventers, etc.

[0052]

For application, the above preparations are sprayed with or without dilution in a 1-10000:1 ratio with water.

[0053]

Next, specific examples of preparations of agricultural and horticultural fungicides using the compounds of the present invention as the effective components are illustrated. In the preparations given below, parts are by weight.

Preparation Example 1: emulsion

Compound No. 1(a) of the present invention	20 parts
Methylnaphthalene	55 parts
Cyclohexanone	20 parts

Sorpol [transliteration] 2680 (tradename for a mixture of nonionic surfactant and anionic surfactant, product of Toho Kagaku Kogyo Co.) 5 parts

The above are mixed evenly to obtain an emulsion. When needed, the emulsion is diluted 50-20000 fold and sprayed with a coverage of 0.005-50 kg of effective component per hectare.

Preparation Example 2: Wettable powder

Compound No. 1(a) of the present invention	25 parts
Pyrophyllite	66 parts
Sorpol 5039 (tradename for anionic surfactant, product of Toho Kagaku Kogyo Co.)	4 parts



Carplex [transliteration] #80D (tradename for white carbon, product of Shionogi Seiyaku Co.) 2 parts

The above are mixed and pulverized to obtain a wettable powder.

[0054]

When needed, the emulsion is diluted 50-20000 fold and sprayed with a coverage of 0.005-50 kg of effective component per hectare.

Preparation Example 3: Powder

Compound No. 1(a) of the present invention	3 parts
Carplex #80D (tradename for white carbon, product of Shionogi Seiyaku Co.)	0.5 part
Kaolinite	95 parts
Diisopropyl phosphate	1.5 parts

The above are mixed and pulverized to obtain a powder preparation. When needed, the powder is sprayed with a coverage of 0.005-50 kg of effective component per hectare.

Preparation Example 4: Granules

Compound No. 1(a) of the present invention	5 parts
Bentonite	30 parts
Talc	64 parts
Calcium ligninsulfonate	1 part

The above are mixed and pulverized and mixed with a small amount of water, granulated using an extrusion granulator, and dried to obtain granules. When needed, the powder is sprayed with a coverage of 0.005-50 kg of effective component per hectare.

Preparation Example 5: Flowable agent

Compound No. 1(a) of the present invention	25 parts
Sorpol 3533 (tradename for nonionic surfactant, product of Toho Kagaku Kogyo Co.)	5 parts
Runox [transliteration] 1000C (tradename for anionic surfactant, product of Toho Kagaku Kogyo Co.)	0.5 part
Xanthan gum (natural polymer)	0.2 part
Sodium benzoate	0.4 part
Propylene glycol	10 parts
Water	58.9 parts

The above minus the effective component (the compound of the present invention) are mixed for uniform dissolution, stirred with the effective component, then wet-milled using a sand mill to obtain a flowable agent. When needed, the flowable agent is diluted 50-20000 fold and sprayed with a coverage of 0.005-50 kg of effective component per hectare.

829

Preparation Example 6: Granular wettable powder (dry flowable agent)

Compound No. 1(a) of the present invention	75 parts
Hitenol NB-15 (tradename for anionic surfactant, product of Daiichi Kogyo Seiyaku Co.)	5 parts
Vanillex N (tradename for anionic surfactant, product of Nippon Seishi Co.)	10 parts
Carplex #80D (tradename for white carbon, product of Shionogi Seiyaku Co.)	10 parts

The above are mixed and pulverized, then mixed with a small amount of water, granulated using an extrusion granulator, and dried to obtain a dry flowable agent. When needed, the powder is diluted 50-20000 fold with water and sprayed with a coverage of 0.005-50 kg of effective component per hectare.

[0055]

Application of the compounds of the present invention may be made by stem-leaf spray, soil treatment, seed treatment, etc. Any common method known to those in the art is effective.

[0056]

If needed, the preparations may be mixed or sprayed together with other herbicides, insecticides, fungicides, plant growth regulators, synergists, etc. The application coverage of the compounds of the present invention may vary according to the application area, timing, application method, disease and injury, type of crops, etc., while it is usually 0.005-50 kg of effective component per hectare.

[0057]

Examples

Synthesis examples of the compounds of the present invention are illustrated in detail. However, the present invention is not limited to those examples.

[0058]

Synthesis Example

Synthesis of 2-(3-chloro-1-methylpyrazol-5-yl)-4H-4-oxo-3,1-benzoxazine (Compound No. 1(a))

A solution of 1.6 g (5.7 mmol) of 2-(3-chloro-1-methylpyrazol-5-yl-carbonylamino)benzoic acid in acetic anhydride was heated and stirred under reflux for 2 h, then allowed to cool to room temperature; the precipitated crystals were filtered out and washed with methanol to obtain 1.07 g of the desired 2-(3-chloro-1-methylpyrazol-5-yl)-4H-4-oxo-3,1-benzoxazine as white crystals.

[0059]

Melting point: 147-148°C

[0060]

Reference Example

Synthesis of 2-(3-chloro-1-methylpyrazol-5-yl-carbonylamino)benzoic acid

A solution of 1.37 g (10 mmol) of anthranilic acid and 0.66 g (10 mmol) of sodium hydroxide in 16 mL of water was treated dropwise with 3-chloro-1-methylpyrazol-5-carbonyl chloride, then stirred at room temperature for 1 h; the precipitated crystals were filtered out and washed with methanol to obtain 1.6 g of the desired 2-(3-chloro-1-methylpyrazol-5-yl-carbonylamino)benzoic acid.

[0061]

Melting point: 238-240°C.

The effectiveness of the compounds of the present invention is explained in detail with the following experimental examples. However, the present invention is not limited to these examples.

[0062]

Experimental Example 1: Rice blast control experiment (application on water surface)

To 1.5-leaf-period rice (species: Nippon Haru) planted in 5000-are beaker pots, an emulsion of the compound of the present invention was diluted to 500 ppm with water and added at 10 m [sic] per pot. After 7 days, the treated rice was spray-innoculated with a spore suspension ($2 \times 10^5/\text{mL}$) [sic] of blast pathogen (*Pyricularia oryzae*). The inoculated rice was kept for 1 day in an inoculation box at 20-25°C and humidity of 95%. After being kept for 7 days at room temperature, the ratio of the disease-spot area in the inoculated leaf was measured, with the control value being calculated using the equation below.

[0063]

[Equation 1]

Control value = $[1 - (\text{disease-spot area in treated area})/(\text{disease-spot area in untreated area})] \times 100$

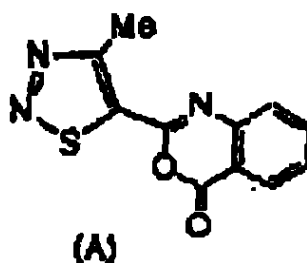
[0064]

Results are given in Table 2. Comparative compound (A) shown below is the compound disclosed in Japanese Kokai Patent No. HEI 9[1997]-48750.

311

[0065]

[Chemical formula 6]



[0066]

[Table 4]

Table 2

Treatment concentration (ppm)	Control value				
	500	100	10	5	1
Compound No. 1(a) of the present invention	—	—	99	85	0
Comparative compound (A)	98	82	0	—	—

[0067]

Experimental Example 2: Rice blast control experiment (spray test)

An emulsion of compound of the present invention was diluted with water to 500 ppm and sprayed using a spray gun to 20 mL/pot to 3-leaf-stage rice (species: Nippon Haru) grown in a 7-cm-diameter pot.

[0068]

On the next day, a spore suspension (2×10^5 /mL [sic; 2×10^5]) of rice blast pathogen (*Pyricularia oryzae*) was spray-inoculated. The inoculated rice was kept for 1 day in an inoculation box at 25°C and humidity of 95%. After being kept for 7 days at room temperature, the ratio of the disease-spot area in the inoculated leaf was measured; the control value was calculated using the equation below.

[0069]

[Equation 2]

Control value = $[1 - (\text{disease-spot area in treated area})/(\text{disease-spot area in untreated area})] \times 100$

[0070]

Results show the compound below having a control value of 70-100.

Compound of the present invention: No. 1(a)

[0071]

Experimental Example 3: Wheat powdery mildew control experiment

An emulsion of compound of the present invention was diluted with water to 500 ppm and sprayed using a spray gun to 20 mL/pot to 2.0-2.5-leaf-stage wheat (species: Norin No. 61) grown in pots with a diameter of 13.5 cm.

[0072]

Ten days after the spraying, spores of wheat powdery mildew pathogen (*Erysiphe graminis*) were directly inoculated. After being kept at room temperature for 10 days, the ratio of the disease-spot area to the inoculated leaves was measured; the control value was calculated using the equation shown below.

[0073]

[Equation 3]

Control value = $[1 - (\text{disease-spot area in treated area})/(\text{disease-spot area in untreated area})] \times 100$

[0074]

Results show a control value above 60 for the compound shown below.

Compound No. 1(a) of the present invention.

[0075]

Effects of the invention

The compounds of the present invention have excellent control effects for plant diseases and are safe to crops.