



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 299 723**

51 Int. Cl.:
A01N 39/04 (2006.01)
C07C 235/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03758346 .5**
86 Fecha de presentación : **22.10.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1567005**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **31.08.2005**

54 Título: **Fungicidas.**

30 Prioridad: **26.11.2002 GB 0227558**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2008

73 Titular/es: **Syngenta Limited**
European Regional Centre
Priestley Road Surrey Research Park
Guildford, Surrey GU2 7YH, GB

72 Inventor/es: **Salmon, Roger**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 299 723 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

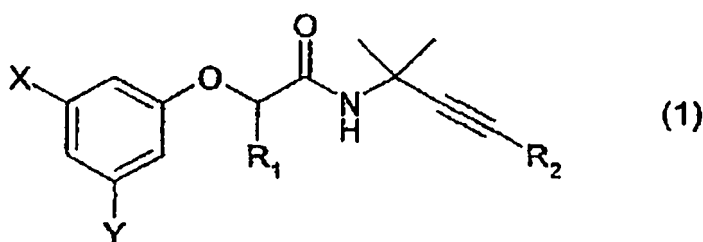
Fungicidas.

5 Esta invención se refiere al uso, como fungicidas para plantas, de *N*-alquínil-2-(sustituido con fenoxi)alquilamidas particulares. También se refiere a composiciones fungicidas para plantas que contienen estos compuestos y a algunos de estos propios compuestos.

10 Ciertas *N*-alquínil-2-(sustituido con fenoxi)alquilamidas son descritas en la patente de EE.UU. N°. 4.116.677 y la patente de EE.UU. N°. 4.070.486, útiles como herbicidas o miticidas. Otras son descritas en la patente de EE.UU. N°. 4.168.319 útiles como productos anti-moho.

15 La presente invención se ocupa de la provisión de *N*-alquínil-2-(sustituido con fenoxi)alquilamidas particulares para uso como fungicidas para plantas.

20 Así, de acuerdo con la presente invención, se proporciona el uso, como un fungicida para plantas, de un compuesto de fórmula general (1):



30 en el que X y Y son ambos cloro, bromo o metilo o X es metoxi e Y es ciano; R₁ es etilo o *n*-propilo y R₂ es metilo o etilo.

35 Los compuestos de la fórmula general (1) contienen un átomo de carbono asimétrico y pueden existir como enantiómeros o como sus mezclas. Sin embargo, estas mezclas pueden ser separadas en isómeros individuales, y esta invención comprende tales isómeros y sus mezclas en todas las proporciones. Debe ser esperado que para cualquier compuesto dado, un isómero pueda ser más fungicidamente activo que otro.

40 De interés particular como fungicidas para plantas son los compuestos en los que R₁ es etilo y R₂ es metilo y los compuestos en los que R₁ y R₂ son ambos etilo.

45 La invención también incluye aquellos compuestos de fórmula general (1). Así, en otro aspecto la invención proporciona un compuesto de la fórmula general (1) en el que X y Y son ambos cloro, bromo o metilo o X es metoxi e Y es ciano; R₁ es etilo o *n*-propilo y R₂ es metilo o etilo; a condición de que X y Y no sean ambos cloro o metilo cuando R₁ es etilo.

En otro aspecto más, la invención proporciona un compuesto de la fórmula general (1) en el que X y Y son ambos cloro o metilo; R₁ es *n*-propilo y R₂ es metilo o etilo.

50 En otro aspecto más, la invención proporciona un compuesto de la fórmula general (1) en el que X y Y son ambos bromo o X es metoxi e Y es ciano; R₁ es etilo o *n*-propilo y R₂ es metilo o etilo.

55 Los compuestos que pueden ser usados en la invención son ilustrados en la Tabla 1 más abajo. Los compuestos tienen la fórmula general (1) con los valores de X, Y, R₁ y R₂ dados en la tabla.

60

65

ES 2 299 723 T3

Los compuestos 2, de 4 a 8, 10 y de 12 a 16 en la Tabla 1 forman parte de la invención.

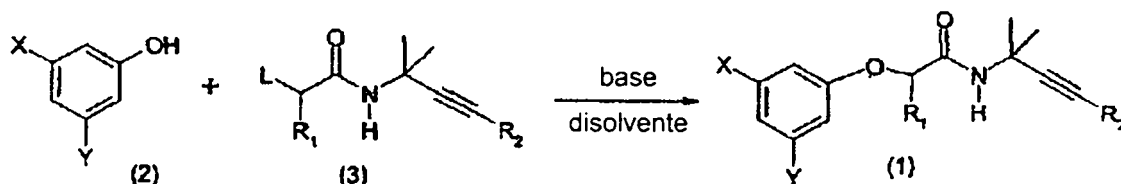
TABLA 1

Nº. de compuesto	X	Y	R ₁	R ₂	Punto de fusión (°C)
1	Cl	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	99-103
2	Br	Br	C ₂ H ₅	CH ₃	115-117
3	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	68-71
4	CH ₃ O	CN	C ₂ H ₅	CH ₃	
5	Cl	Cl	n-C ₃ H ₇	CH ₃	
6	Br	Br	n-C ₃ H ₇	CH ₃	
7	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₃	
8	CH ₃ O	CN	n-C ₃ H ₇	CH ₃	
9	Cl	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	112,5-115
10	Br	Br	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
11	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	94-96
12	CH ₃ O	CN	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
13	Cl	Cl	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	
14	Br	Br	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	
15	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	
16	CH ₃ O	CN	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	

Los compuestos de fórmula (1) pueden prepararse como se explica en los Esquemas de 1 a 6 más abajo en los que X, Y, R₁ y R₂ tienen los significados dados anteriormente, L es un grupo saliente tal como haluro, por ejemplo, yoduro, o un grupo alquil- o aril-sulfoniloxi, por ejemplo, metilsulfoniloxi y tosiloxi, Hal es halógeno y R tiene el significado atribuido a ello en el texto.

Como se muestra en el Esquema 1, los compuestos de la fórmula general (1) pueden prepararse haciendo reaccionar un fenol de la fórmula general (2) con un compuesto de la fórmula general (3) en presencia de una base en un disolvente adecuado. Los disolventes típicos incluyen *N,N*-dimetilformamida y *N*-metilpirrolidin-2-ona. Bases adecuadas incluyen carbonato de potasio, hidruro de sodio o *diisopropil*etilamina. Los fenoles de la fórmula general (2) están disponibles en el comercio o se conocen de la bibliografía o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos según procedimientos estándar.

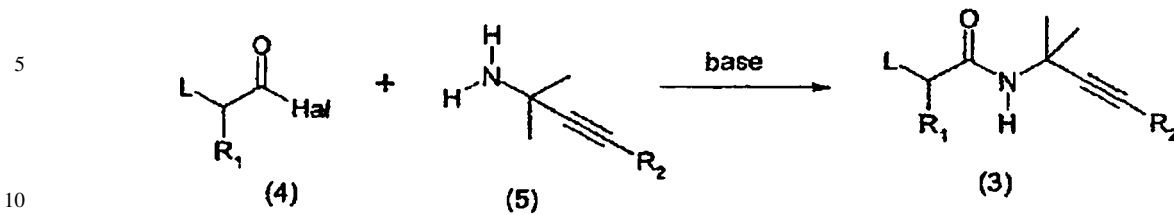
Esquema 1



Los compuestos de la fórmula general (3) pueden prepararse como se muestra en el Esquema 2 haciendo reaccionar una amina (5) con un haluro de ácido (4), o el anhídrido de ácido correspondiente, en presencia de una base inorgánica u orgánica adecuada, tal como carbonato de potasio o *diisopropil*etilamina y en un disolvente tal como diclorometano o tetrahidrofurano.

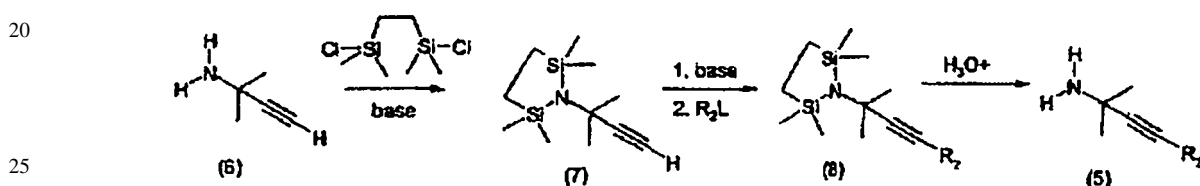
ES 2 299 723 T3

Esquema 2



15 Las aminas de la fórmula general (5), en las que R₂ es metilo o etilo, pueden prepararse como se muestra en el Esquema 3 por alquilación del aminoalquino protegido con sililo (7) usando una base adecuada, tal como *n*-butil-litio, seguido por la reacción con un reactivo de alquilación adecuado R₂L, por ejemplo yoduro de metilo o etilo, para formar los compuestos alquilados de fórmula general (8).

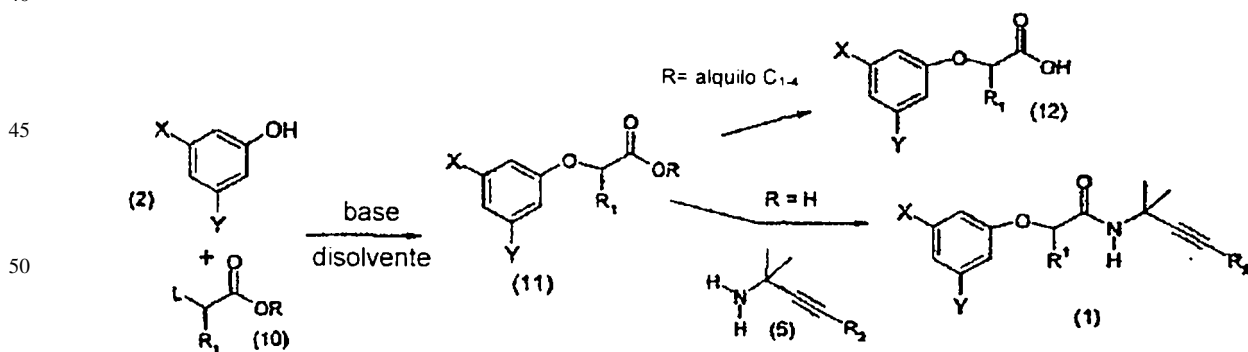
Esquema 3



30 El aminoalquino protegido con sililo (7) puede ser obtenido haciendo reaccionar la amina (6) con 1,2-*bis*-(clorodimetilsilil)etano en presencia de una base adecuada, tal como una base de amina orgánica terciaria, por ejemplo trietilamina, en un disolvente adecuado, tal como diclorometano. La amina (6) está disponible en el comercio o puede prepararse con métodos estándar de la bibliografía (véase, por ejemplo, el documento EP-A-0834498).

35 De forma alternativa, tal como se muestra en el Esquema 4, los compuestos de la fórmula general (1) pueden prepararse condensando un compuesto de la fórmula (11), en el que R es hidrógeno, con una amina de la fórmula general (5) usando reactivos de activación adecuados tal como 1-hidroxi-benzotriazol e hidrocloreuro de *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-etil-carbodiimida.

Esquema 4



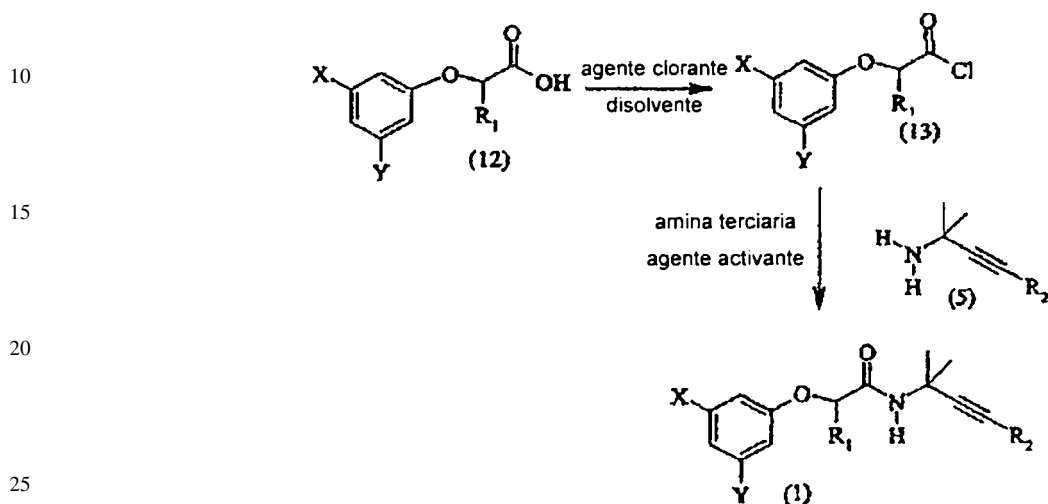
55 Los ácidos de la fórmula general (12) pueden prepararse por la hidrólisis de los ésteres correspondientes de la fórmula general (11), en los que R es alquilo C₁₋₄, usando técnicas conocidas. Los ésteres de la fórmula general (11), en los que R es alquilo C₁₋₄, y también los ácidos de la fórmula general (11), en los que R es hidrógeno, pueden prepararse haciendo reaccionar un fenol de la fórmula general (2) con un éster o ácido de la fórmula general (10) en presencia de una base adecuada, tal como carbonato de potasio o hidruro de sodio, en un disolvente adecuado, tal como *N,N*-dimetilformamida. El éster o ácido de la fórmula general (10) están disponibles en el comercio o pueden prepararse por métodos estándar de la bibliografía de los materiales disponibles en el comercio.

60 En otro método mostrado en el Esquema 5, los compuestos de la fórmula general (1) pueden prepararse haciendo reaccionar un haluro de ácido de la fórmula general (13) con la amina de la fórmula general (5) en un disolvente adecuado, tal como diclorometano, en presencia de una amina terciaria, tal como trietilamina, y un agente de activación, tal como 4-dimetilamino-piridina.

Los haluros de ácido de la fórmula general (13) pueden prepararse clorando un compuesto de la fórmula general (12) con un agente clorante adecuado, tal como cloruro de oxalilo, en un disolvente adecuado, tal como diclorometano, y en presencia de, por ejemplo, *N,N*-dimetilformamida. Los compuestos de la fórmula general (12) corresponden a los compuestos de fórmula (11) donde R es hidrógeno.

5

Esquema 5



De forma alternativa, tal como se muestra en el Esquema 6, los compuestos de la fórmula general (11), en los que R es alquilo C_{1-4} , pueden prepararse en las condiciones de Mitsunobu haciendo reaccionar un fenol de fórmula general (2) con un compuesto de la fórmula general (14) usando una fosfina, tal como trifenil-fosfina, y un azoester, tal como azodicarboxilato de dietilo.

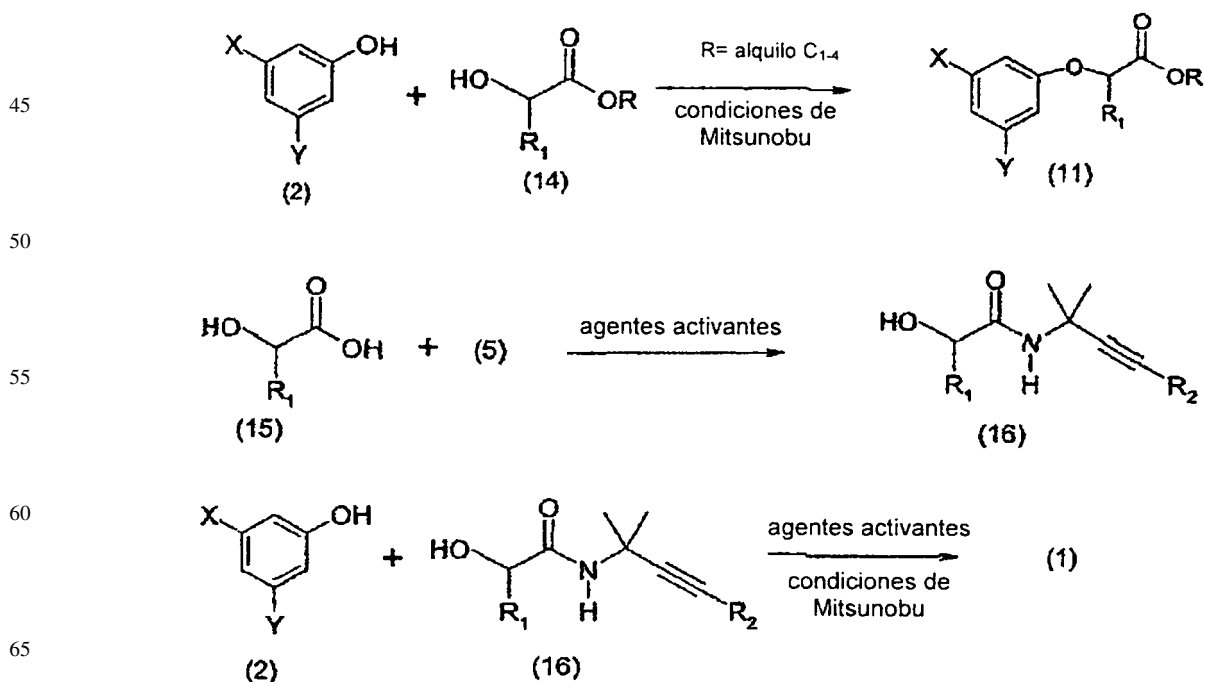
30

Asimismo, los compuestos de fórmula general (1) pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula general (16) con un fenol de fórmula general (2) en las condiciones de Mitsunobu usando una fosfina, tal como trifenil-fosfina, y un azoester, tal como azodicarboxilato de dietilo. Los compuestos de fórmula general (16) pueden prepararse a partir de un compuesto de fórmula general (15) y una amina de fórmula general (5) usando reactivos de activación adecuados tal como 1-hidroxibenzotriazol e hidrocloreuro de *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-etil-carbodiimida. Los compuestos (14) y (15) o se conocen o pueden hacerse a partir de compuestos conocidos.

35

40

Esquema 6



ES 2 299 723 T3

Los compuestos de fórmula (1) son fungicidas activos y pueden ser usados para controlar uno o varios de los patógenos siguientes: *Pyricularia oryzae* (*Magnaporthe grisea*) en arroz y trigo y otras *Pyricularia spp.* en otros huéspedes; *Puccinia triticina* (o *recondita*), *Puccinia striiformis* y otras royas en trigo, *Puccinia hordei*, *Puccinia striiformis* y otras royas en cebada, y royas en otros huéspedes (por ejemplo césped, centeno, café, peras, manzanas, cacahuetes, remolacha, verduras y plantas ornamentales); *Erysiphe cichoracearum* en cucurbitáceas (por ejemplo, el melón); *Blumeria* (o *Erysiphe*) *graminis* (moho pulverulento) en cebada, trigo, centeno y césped y otros mohos pulverulentos en varios huéspedes, tal como *Sphaerotheca macularis* en lúpulos, *Sphaerotheca fusca* (*Sphaerotheca fuliginea*) en cucurbitáceas (por ejemplo, el pepino), *Leveillula taurica* en tomates, berenjena y pimienta verde, *Podospaera leucotricha* en manzanas y *Uncinula necator* en vides; *Cochliobolus spp.*, *Helminthosporium spp.*, *Drechslera spp.* (*Pyrenophora spp.*), *Rhynchosporium spp.*, *Mycosphaerella graminicola* (*Septoria tritici*) y *Phaeosphaeria nodorum* (*Stagonospora nodorum* o *Septoria nodorum*), *Pseudocercospora herpotrichoides* y *Gaeumannomyces graminis* en cereales (por ejemplo trigo, cebada, centeno), césped y otros huéspedes; *Cercospora arachidicola* y *Cercosporidium personatum* en cacahuetes y otras *Cercospora spp.* en otros huéspedes, por ejemplo remolacha, plátanos, semillas de soja y arroz; *Botrytis cinerea* (moho gris) en tomates, fresas, verduras, vides y otros huéspedes y otras *Botrytis spp.* en otros huéspedes; *Alternaria spp.* en verduras (por ejemplo, zanahorias), planta de colza, manzanas, tomates, patatas, cereales (por ejemplo, trigo) y otros huéspedes; *Venturia spp.* (incluyendo *Venturia inaequalis* (sarna)) en manzanas, peras, frutos de hueso, frutos con cáscara y otros huéspedes; *Cladosporium spp.* en un rango de huéspedes incluyendo cereales (por ejemplo, trigo) y tomates; *Monilinia spp.* en frutos de hueso, frutos con cáscara y otros huéspedes; *Didymella spp.* en tomates, césped, trigo, cucurbitáceas y otros huéspedes; *Phoma spp.* en planta de colza, césped, arroz, patatas, trigo y otros huéspedes; *Aspergillus spp.* y *Aureobasidium spp.* en trigo, madera y otros huéspedes; *Ascochyta spp.* en guisantes, trigo, cebada y otros huéspedes; *Stemphylium spp.* (*Pleospora spp.*) en manzanas, peras, cebollas y otros huéspedes; enfermedades de verano (por ejemplo, podredumbre amarga (*Glomerella cingulata*), podredumbre negra o mancha ojo de rana (*Botryosphaeria obtusa*), mancha de fruta Brooks (*Mycosphaerella pomi*), roya de manzana de cedro (*Gymnosporangium juniperi-virginianae*), mancha fuliginosa (*Gloeodes pomigena*), mosqueado (*Schizothyrium pomi*) y podredumbre blanca (*Botryosphaeria dothidea*)) en manzanas y peras; *Plasmopara viticola* en vides; otros mohos blandos, tales como *Bremia lactucae* en lechuga, *Peronospora spp.* en sojas, tabaco, cebollas y otros huéspedes, *Pseudoperonospora humuli* en lúpulos y *Pseudoperonospora cubensis* en cucurbitáceas; *Pythium spp.* (incluyendo *Pythium ultimum*) en césped y otros huéspedes; *Phytophthora infestans* en patatas y tomates y otras *Phytophthora spp.* en verduras, fresas, aguacate, pimienta, ornamentales, tabaco, cacao y otros huéspedes; *Thanatephorus cucumeris* en arroz y césped y otras *Rhizoctonia spp.* en varios huéspedes tales como trigo y cebada, cacahuetes, verduras, algodón y césped; *Sclerotinia spp.* en césped, cacahuetes, patatas, planta de colza y otros huéspedes; *Sclerotium spp.* en césped, cacahuetes y otros huéspedes; *Gibberella fujikuroi* en arroz; *Colletotrichum spp.* en un rango de huéspedes incluyendo césped, café y verduras; *Laetisaria fuciformis* en césped; *Mycosphaerella spp.* en plátanos, cacahuetes, cítrico, pecanes, papaya y otros huéspedes; *Diaporthe spp.* en cítricos, soja, melón, peras, altramuz y otros huéspedes; *Elsinoe spp.* en cítricos, vides, aceitunas, pecanes, rosas y otros huéspedes; *Vericillium spp.* en un rango de huéspedes incluyendo lúpulos, patatas y tomates; *Pyrenopeziza spp.* en planta de colza y otros huéspedes; *Oncobasidium theobromae* en cacao que causa muerte descendente; *Fusarium spp.*, *Typhula spp.*, *Microdochium nivale*, *Ustilago spp.*, *Urocystis spp.*, *Tilletia spp.* y *Claviceps purpurea* en una variedad de huéspedes pero particularmente trigo, cebada, césped y maíz; *Ramularia spp.* en remolacha, cebada y otros huéspedes; enfermedades postcosecha particularmente de la fruta (por ejemplo, *Penicillium digitatum*, *Penicillium italicum* y *Trichoderma viride* en naranjas, *Colletotrichum musae* y *Gloeosporium musarum* en plátanos y *Botrytis cinerea* en uvas); otros patógenos en vides, especialmente *Eutypa lata*, *Guignardia bidwellii*, *Phellinus igniarius*, *Phomopsis viticola*, *Pseudopeziza tracheiphila* y *Stereum hirsutum*; otros patógenos en árboles (por ejemplo, *Lophodermium seeditiosum*) o madera, especialmente *Cephaloscytus fragrans*, *Ceratocystis spp.*, *Ophiostoma piceae*, *Penicillium spp.*, *Trichoderma pseudokoningii*, *Trichoderma viride*, *Trichoderma harzianum*, *Aspergillus Niger*, *Leptographium lindbergi* y *Aureobasidium pullulans*; y los vectores micóticos de enfermedades virales (por ejemplo, *Polymyxa graminis* en cereales tal como el vector del virus del mosaico amarillo de cebada BYMV, en sus siglas en inglés) y *Polymyxa betae* en remolacha tal como el vector de rizomanía).

Los compuestos de fórmula (1) muestran una actividad particularmente buena contra la clase oomicetos de patógenos tales como *Phytophthora infestans*, *Plasmopara spp.*, por ejemplo, *Plasmopara viticola* y *Pythium spp.*, por ejemplo, *Pythium ultimum*.

Un compuesto de fórmula (1) puede moverse en sentido acropetal y basipetal o localmente en el tejido de la planta para ser activo contra uno o varios hongos. Además, un compuesto de fórmula (1) puede ser lo suficiente volátil para ser activo en la fase de vapor contra uno o varios hongos en la planta.

La invención, por lo tanto, proporciona un método para combatir o controlar fitopatogénicamente hongos que comprende aplicar una cantidad fungicidamente eficaz de un compuesto de fórmula (1), o una composición que contiene un compuesto de fórmula (1), a una planta, a una semilla de una planta, al lugar de la planta o la simiente o al suelo o cualquier otro medio de crecimiento de plantas, por ejemplo, una solución nutritiva.

El término “planta”, como se usa en este documento, incluye plantones, arbustos y árboles. Además, el método fungicida de la invención incluye tratamientos protectores, curativos, sistémicos, profilácticos y antiesporulantes.

Los compuestos de fórmula (1) preferiblemente son usados con objetivos agrícolas, hortícolas y herbáceos en la forma de una composición.

ES 2 299 723 T3

Para aplicar un compuesto de fórmula (1) a una planta, a una semilla de una planta, al lugar de la planta o la simiente o al suelo o cualquier otro medio de crecimiento, se formula un compuesto de fórmula (1), por lo general, en una composición que incluye, además del compuesto de fórmula (1), un diluyente inerte adecuado o vehículo y, opcionalmente, un agente tensioactivo (ATA). Los ATA son sustancias químicas que son capaces de modificar las propiedades de una interfase (por ejemplo, interfases líquida/sólida, líquida/aire o líquida/líquida) rebajando la tensión interfacial y conduciendo así a cambios de otras propiedades (por ejemplo, la dispersión, la emulsificación y humectación). Es preferido que todas las composiciones (tanto las formulaciones sólidas como las líquidas) comprendan, en peso, de 0,0001 a 95%, más preferiblemente de 1 a 85%, por ejemplo de 5 a 60%, de un compuesto de fórmula (1). La composición es usada generalmente para el control de hongos tal que un compuesto de fórmula (1) es aplicado en una relación de 0,1 g a 10 kg por hectárea, preferiblemente de 1 g a 6 kg por hectárea, más preferiblemente de 1 g a 1 kg por hectárea.

Cuando se usa en una preparación para semillas, se usa un compuesto de fórmula (1) en una relación de 0,0001 g a 10 g (por ejemplo, 0,001 g o 0,05 g), preferiblemente de 0,005 g a 10 g, más preferiblemente de 0,005 g a 4 g, por kilogramo de semilla.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición fungicida que comprende una cantidad fungicidamente eficaz de un compuesto de fórmula (1) y un vehículo adecuado o su diluyente.

Las composiciones pueden ser escogidas a partir de un número de tipos de formulación, incluyendo polvos para espolvoreo (PE), polvos solubles (PS), gránulos solubles en agua (GS), gránulos dispersables en agua (GD), polvos humectables (PH), gránulos (GR) (de liberación lenta o rápida), concentrados solubles (CS), líquidos miscibles en aceite (LM), líquidos de volumen ultra-bajo (UB), concentrados emulsificables (CE), concentrados dispersables (CD), emulsiones (tanto de aceite en agua (EW) como de agua en aceite (EO)), microemulsiones (MI), concentrados de suspensión (SC), aerosoles, formulaciones de condensación/humo, suspensiones en cápsula (CS) y formulaciones de tratamiento de semillas. El tipo de formulación escogido en cualquier caso dependerá del objetivo particular previsto y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de fórmula (1).

Los polvos para espolvoreo (PE) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula (1) con uno o varios diluyentes sólidos (por ejemplo, arcillas naturales, caolín, pirofilita, bentonita, alúmina, montmorillonita, diatomita, yeso, tierras diatomeas, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros vehículos sólidos orgánicos e inorgánicos) y moliendo mecánicamente la mezcla en un polvo fino.

Los polvos solubles (PS) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula (1) con una o varias sales inorgánicas solubles en agua (tales como el bicarbonato de sodio, el carbonato de sodio o el sulfato de magnesio) o uno o varios sólidos orgánicos solubles en agua (tal como un polisacárido) y, opcionalmente, uno o varios agentes humectantes, uno o varios agentes de dispersión o una mezcla de dichos agentes para mejorar la capacidad de dispersión/solubilidad en agua. La mezcla entonces es molida en un polvo fino. También pueden ser granuladas composiciones similares para formar gránulos solubles en agua (GS).

Los polvos humectables (PH) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula (1) con uno o varios diluyentes sólidos o vehículos, uno o varios agentes humectantes y, preferiblemente, uno o varios agentes de dispersión y, opcionalmente, uno o varios agentes de suspensión para facilitar la dispersión en líquidos. La mezcla entonces es molida en un polvo fino. También pueden ser granuladas composiciones similares para formar gránulos dispersables en agua (GD).

Los gránulos (GR) pueden ser formados granulando una mezcla de un compuesto de fórmula (1) y uno o varios diluyentes sólidos pulverizados o vehículos, o a partir de gránulos inertes preformados absorbiendo un compuesto de fórmula (1) (o su solución, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como la piedra pómez, arcillas de attapulgite, tierra de fuller, diatomita, tierras diatomeas o raspas de maíz) o adsorbiendo un compuesto de fórmula (1) (o su solución, en un agente adecuado) en un material de núcleo duro (tales como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secando si fuera necesario. Los agentes que comúnmente son usados para ayudar a la absorción o la adsorción incluyen disolventes (tales como disolventes alifáticos y aromáticos de petróleo, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres) y agentes adherentes (tales como poli(acetatos de vinilo), poli(alcoholes de vinilo), dextrinas, azúcares y aceites vegetales). También pueden ser incluidos uno o varios otros aditivos en gránulos (por ejemplo, un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).

Los concentrados dispersables (CD) pueden prepararse disolviendo un compuesto de fórmula (1) en agua o un disolvente orgánico, tal como una cetona, alcohol o glicoléter. Estas soluciones pueden contener un agente tensioactivo (por ejemplo, para mejorar la dilución en agua o prevenir la cristalización en un tanque de pulverización).

Los concentrados emulsificables (CE) o emulsiones de aceite-en-agua (EW) pueden prepararse disolviendo un compuesto de fórmula (1) en un disolvente orgánico (opcionalmente conteniendo a uno o varios agentes humectantes, uno o varios agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Los disolventes orgánicos adecuados para uso en los EC incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, ejemplificados por SOLVESCO 100, SOLVESCO 150 y SOLVESCO 200; SOLVESCO es una marca comercial registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona), alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfurílico o butanol), N-alquilpirrolidonas (tales como N-metilpirrolidona o N-octilpirrolidona), dimetil-amidas de ácidos grasos (tales como el

ES 2 299 723 T3

ácido graso C₈-C₁₀ de dimetilamida) e hidrocarburos clorados. Un producto del CE puede emulsionarse espontáneamente bajo la adición al agua, para producir una emulsión con una estabilidad suficiente para permitir la aplicación pulverizada mediante el equipo apropiado. La preparación de una EW implica la obtención de un compuesto de fórmula (1) como un líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente, puede ser fundido a una temperatura razonable, típicamente por debajo de 70°C) o en solución (disolviéndolo en un disolvente apropiado) y luego emulsionando el líquido resultante o la solución en agua que contiene uno o varios ATA, bajo alta cizalla, para producir una emulsión. Los disolventes adecuados para el uso en EW incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobencenos), disolventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros disolventes orgánicos apropiados que tienen una baja solubilidad en agua.

Las microemulsiones (MI) pueden prepararse mezclando agua con una mezcla de uno o varios disolventes con uno o varios ATA, para producir espontáneamente una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. El compuesto de fórmula (1) está presente al principio tanto en el agua como en la mezcla de disolvente/ATA. Los disolventes adecuados para el uso en las ME incluyen los descritos arriba para uso en las EC o en EW. Una MI puede ser un sistema de aceite-en-agua o agua-en-aceite (cuyo sistema presente puede ser determinado por medidas de conductividad) y puede ser adecuado para mezclar pesticidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Una MI es adecuada para la dilución en agua, quedando como una microemulsión o formando una emulsión de aceite-en-agua convencional.

Los concentrados de suspensión (CS) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de fórmula (1). Los CS pueden prepararse por trituración en molido de bola o esferas del compuesto sólido de fórmula (1) en un medio adecuado, opcionalmente con uno o varios agentes de dispersión, para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. Uno o varios agentes humectantes pueden ser incluidos en la composición y un agente de suspensión puede ser incluido para reducir la velocidad a la cual las partículas sedimentan. De forma alternativa, un compuesto de fórmula (1) puede ser molido en seco y añadido al agua, conteniendo a los agentes arriba descritos, para producir el producto final deseado.

Las formulaciones de aerosol comprenden un compuesto de fórmula (1) y un propulsor adecuado (por ejemplo n-butano). Un compuesto de fórmula (1) también puede ser disuelto o dispersado en un medio adecuado (por ejemplo agua o un líquido miscible en agua, tal como n-propanol) para proporcionar composiciones para uso en bombas de pulverización no presurizadas accionadas a mano.

Un compuesto de fórmula (1) puede ser mezclado en el estado seco con una mezcla pirotécnica para formar una composición adecuada para la generación, en un espacio incluido, de un humo que contiene el compuesto.

Las suspensiones de cápsula (SC) pueden prepararse de una manera similar a la preparación de formulaciones EW pero con una etapa de polimerización adicional tal que sea obtenida una dispersión acuosa de gotitas de aceite, en la cual cada gotita de aceite está encapsulada por una cáscara polimérica y contiene un compuesto de fórmula (1), y, opcionalmente, su vehículo o diluyente. La cáscara polimérica puede ser producida mediante una reacción de policondensación interfacial o mediante un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden proporcionar la liberación controlada del compuesto de fórmula (1) y pueden ser usadas para el tratamiento para semillas. Un compuesto de fórmula (1) también puede ser formulado en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación lenta y controlada del compuesto.

Una composición puede incluir uno o varios aditivos para mejorar el funcionamiento biológico de la composición (por ejemplo, mejorando la humectación, retención o distribución sobre las superficies; la resistencia a la lluvia sobre las superficies tratadas; o la respuesta o movilidad de un compuesto de fórmula (1)). Tales aditivos incluyen agentes tensioactivos, aditivos pulverizantes basados en aceites, por ejemplo, ciertos aceites minerales o aceites de planta naturales (tales como el aceite de semilla de soja y semilla de colza), y las mezclas de estos con otros adyuvantes biopotenciadores (ingredientes que pueden ayudar o modificar la acción de un compuesto de fórmula (1)).

Un compuesto de fórmula (1) también puede ser formulado para uso como un tratamiento para semillas, por ejemplo como una composición en polvo, incluyendo un polvo para el tratamiento para semillas en seco (SS), un polvo soluble en agua (SA) o un polvo dispersable en agua para el tratamiento de mezcla (TM), o como una composición líquida, incluyendo un concentrado fluidificable (CF), una solución (LS) o una suspensión de cápsula (SC). Las preparaciones de las composiciones de SS, SA, TM, CF y LS son muy similares a, respectivamente, las composiciones de PE, PS, PH, CS y CD descritas anteriormente. Las composiciones para tratar la semilla pueden incluir a un agente para ayudar a la adherencia de la composición a la semilla (por ejemplo, un aceite mineral o una barrera formadora de una película).

Los agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes emulsionantes pueden ser ATA del tipo catiónico, aniónico, anfótero o no iónico.

Los ATA adecuados del tipo catiónico incluyen compuestos de amonio cuaternarios (por ejemplo, bromuro de cetiltrimetil-amonio), imidazolininas y sales de amina.

Los ATA aniónicos adecuados incluyen las sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo lauril-sulfato de sodio), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo,

ES 2 299 723 T3

dodecibencenosulfonato de sodio, dodecibencenosulfonato de calcio, sulfonato de butilnaftaleno y las mezclas de di-*isopropil*- y tri-*isopropil*-naftaleno sulfonatos de sodio), sulfatos de éter, sulfatos de éter de alcohol (por ejemplo, lauret-3-sulfato de sodio), carboxilatos de éter (por ejemplo, lauret-3-carboxilato de sodio), ésteres de fosfato (productos de reacción entre uno o varios alcoholes grasos y ácido fosfórico (predominantemente monoésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente diésteres), por ejemplo la reacción entre alcohol de laurilo y ácido tetrafosfórico; además estos productos pueden ser etoxilados), sulfosuccinamatos, sulfonatos de parafina u olefina, tauratos y lignosulfonatos.

Los ATA adecuados del tipo anfótero incluyen betaínas, propionatos y glicinatos.

Los ATA adecuados del tipo no iónico incluyen productos de condensación de óxidos de alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, con alcoholes grasos (tales como alcohol oleico o alcohol cetílico) o con alquifenoles (tales como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; polímeros de bloque (que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo, ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos); óxidos de amina (por ejemplo, óxido de lauril-dimetil-amina); y lecitinas.

Los agentes de suspensión adecuados incluyen coloides hidrófilos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa de sodio) y arcillas hinchables (tales como bentonita o attapulgita).

Un compuesto de fórmula (1) puede ser aplicado por cualquiera de los medios conocidos para aplicar compuestos fungicidas. Por ejemplo, puede ser aplicado, formulado o no formulado, a cualquier parte de la planta, incluyendo el follaje, los tallos, las ramas o las raíces, a la semilla antes de que sea plantada o a otro medio en el cual las plantas crecen o sean para ser plantadas (tales como el suelo que rodea las raíces, el suelo de forma general, el agua del arroz o sistemas de cultivo hidropónicos), directamente o puede ser pulverizado, espolvoreado, aplicado por baño, aplicado como una crema o en una formulación de una pasta, aplicado como un vapor o aplicado mediante distribución o incorporación de una composición (tal como una composición granular o una composición envasada en una bolsa soluble en agua) en el suelo o en un ambiente acuoso.

Un compuesto de fórmula (1) también puede ser inyectado en plantas o pulverizado en la vegetación usando técnicas de pulverización electrodinámicas u otros métodos de bajo volumen, o puede ser aplicado por sistemas de irrigación terrestres o aéreos.

Las composiciones para uso como preparaciones acuosas (soluciones acuosas o dispersiones) generalmente son suministradas en forma de un concentrado que contiene una alta proporción del ingrediente activo, siendo añadido el concentrado al agua antes de su uso. A menudo se requiere que estos concentrados, puedan incluir CD, CS, CE, EW, ME, GS, PS, PH, GD y SC, resistan el almacenaje durante períodos prolongados y, después de tal almacenaje, sean capaces de mezclarse con agua para formar las preparaciones acuosas que permanecen homogéneas durante un tiempo suficiente para permitirles ser aplicados mediante el equipo de pulverización convencional. Tales preparaciones acuosas pueden contener cantidades variables de un compuesto de fórmula (1) (por ejemplo de 0,0001 a 10%, en peso) dependiendo del objetivo para el cual deban ser usadas.

Un compuesto de fórmula (1) puede ser usado en mezclas con fertilizantes (por ejemplo, fertilizantes que contienen nitrógeno, potasio o fósforo). Tipos de formulación adecuados incluyen gránulos de fertilizantes. Las mezclas contienen adecuadamente hasta 25% en peso del compuesto de fórmula (1).

La invención, por lo tanto, también proporciona una composición fertilizante que comprende un fertilizante y un compuesto de fórmula (1).

Las composiciones de esta invención pueden contener otros compuestos que tengan actividad biológica, por ejemplo, microsustancias nutritivas o compuestos que tengan una actividad fungicida similar o complementaria o que posean una actividad de regulación del crecimiento de la planta, herbicida, insecticida, nematocida o acaricida.

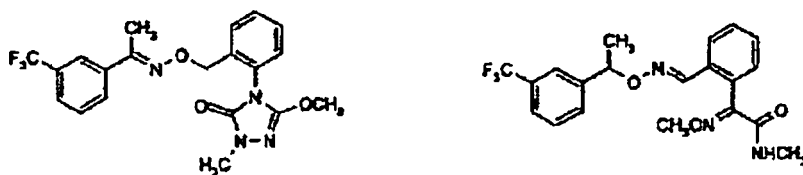
Por la inclusión de otro fungicida, la composición resultante puede tener un espectro de actividad más amplio o mayor nivel de actividad intrínseca que el compuesto de fórmula (1) solo. Además, el otro fungicida puede tener un efecto sinérgico sobre la actividad fungicida del compuesto de fórmula (1).

El compuesto de fórmula (1) puede ser el único ingrediente activo de la composición o puede ser mezclado con uno o varios ingredientes activos adicionales tales como un pesticida, fungicida, agente sinérgico, herbicida o regulador del crecimiento de la planta cuando sea apropiado. Un ingrediente activo adicional puede proporcionar una composición que tenga un espectro de actividad más amplio o persistencia aumentada en un lugar; una actividad sinérgica o actividad complementaria (por ejemplo, aumentando la velocidad del efecto o superando la repelencia) del compuesto de fórmula (1); o para ayuda a superar o prevenir el desarrollo de la resistencia a los componentes individuales. El ingrediente activo adicional particular dependerá de la utilidad intencionada de la composición.

Los ejemplos de compuestos fungicidas que pueden ser incluidos en la composición de la invención son AC 382042 (*N*-(1-ciano-1,2-dimetilpropil)-2-(2,4-diclorofenoxi)propionamida), acibenzolar-*S*-metilo, alanycarb, aldimorph, anilazina, azaconazol, azafenidin, azoxistrobin, benalaxil, benomil, bentiavalicarb, biloxazol, bitertanol, blasticidina S,

ES 2 299 723 T3

boscalid (nuevo nombre para nicobifen), bromuconazol, bupirinato, captafol, captan, carbendazima, clorhidrato de carbendazima, carboxina, carpropamida, carvone, CGA 41396, CGA 41397, chinometionato, clorbenziazona, clorotalonil, clorozolinato, clozilacon, compuestos que contienen cobre tales como el oxiclورو de cobre, oxiquinolato de cobre, sulfato de cobre, talato de cobre y la mezcla de Burdeos, ciamidazosulfamida, ciazofamida (IKF-916), ciflufenamid, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, debacarb, 1,1'-dióxido de disulfuro de di-2-piridilo, diclofluanid, diclocimet, diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, difenzoquat, diflumetorim, tiofosfato de *O,O*-di-isopropil-*S*-bencilo, dimefluazol, dimetconazol, dimetirimol, dimetomorf, dimoxistrobin, diniconazol, dinocap, ditianon, cloruro de dodecil-dimetil-amonio, dodemorf, dodina, doguadina, edifenfos, epoxiconazol, etaboxam, etiritol, (*Z*)-*N*-bencil-*N*-([metil(metil-tioetilidenaminooxicarbonil)amino]tio)- β -alaninato de etilo, etridiazol, famoxadone, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamid, fenoxanil (AC 382042), fenciclonil, fenpropidin, fenpropimorf, acetato de fention, hidróxido de fention, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumetover, flumorf, fluoroimida, fluoxastrobin, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanil, flutriafol, folpet, fosetil-Al, fuberidazol, furalaxil, furametpir, guazatina, hexaconazol, hidroxisoxazol, himexazol, imazalil, imibenconazole, iminocadina, triacetato de iminocadina, ipconazole, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb, butil-carbamato de isopropanilo, isoprotiolan, kasugamicina, kresoxim-metil, LY186054, LY211795, LY 248908, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanipirim, mepromil, metalaxil, metalaxil-M, metconazol, metiram, metiram-cinc, metominostrobin, metrafenona, MON65500 (*N*-alil-4,5-dimetil-2-trimetilsililtiofen-3-carboxamida), miclobutanil, NTNO301, neoasozina, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, nuarimol, ofurace, compuestos de organomercurio, orisastrobina, oxadixil, oxasulfurona, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxina, pefurazoato, penconazol, pencicuron, óxido de fenazina, ácidos de fóforo, ftaluro, picoxistrobin, polioxina D, poliram, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, hidrocloreto de propamocarb, propiconazol, propineb, ácido propiónico, proquinazid, protioconazol, piraclostrobin, pirasofos, pirifenox, pirinetanil, piroquilon, piroxifur, pirrolnitrin, compuestos de amonio cuaternario, quinometionato, quinoxifen, quintozen, siltiofam (MON 65500), *S*-imazalil, simeconazol, sipconazol, pentaclorofenato de sodio, espiroxamina, estreptomycin, azufre, tebuconazol, tecloftalam, tecnazen, tetraconazol, tiabendazol, tifulzamid, 2-benzotiazol (tiocianometilto), tiofanato-metil, tiram, tiadinilo, timibenconazol, tolclofos-metilo, tolilfluanid, triadimefon, triadimenol, triazbutil, triazóxido, triciclazol, tridemorf, trifloxistrobin, triflumizol, triforine, triticonazol, validamycin A, vavam, vinclozolin, XRD-563, zineb, ziram, zoxamida y los compuestos de las fórmulas:



Los compuestos de fórmula (1) pueden ser mezclados con suelo, turba u otro medio radicular para la protección de plantas contra enfermedades que padecen las semillas, llevadas por el suelo o micótico foliares.

Algunas mezclas pueden comprender ingredientes activos que tienen propiedades físicas, químicas o biológicas considerablemente diferentes tal que no se presten fácilmente por sí misma al mismo tipo de formulación convencional. En estas circunstancias, pueden prepararse otros tipos de formulación. Por ejemplo, cuando un ingrediente activo es un sólido insoluble en agua y el otro un líquido insoluble en agua, puede ser posible, sin embargo, dispersar cada ingrediente activo en la misma fase acuosa continua dispersando el ingrediente activo sólido como una suspensión (usando una preparación análoga a la de una CS) pero dispersando el ingrediente activo líquido como una emulsión (usando una preparación análoga a la de una EW). La composición resultante es una formulación de suspoemulsión (SE).

La invención es ilustrada mediante los Ejemplos siguientes en los cuales son usadas las abreviaturas siguientes:

ml = mililitros	DMSO = dimetilsulfóxido
g = gramos	RMN = resonancia magnética nuclear
ppm = partes por millón	d = doblete
p.f. = punto de fusión	t = triplete
p.e. = punto de ebullición	q = cuatriplete
s = singlete	m = multiplete

Ejemplo 1

Este Ejemplo ilustra la preparación de 2-(3-ciano-5-metoxifenoxi)-*N*-(4-metilpent-2-in-4-il)butiramide (Compuesto N° 4 en la Tabla 1).

ES 2 299 723 T3

3-Ciano-5-metoxifenol (preparado como se describe en *J. Med. Chem.* (1993), 36, N° 16, 2367; 0,149 g) en *N,N*-dimetilformamida seca (5 ml) conteniendo carbonato de potasio anhidro (0,140 g) y 2-bromo-*N*-(4-metilpent-2-in-4-il)butiramida (0,246 g) fueron agitados y calentados a 80°C durante 7 horas. La mezcla fue enfriada a temperatura ambiente, fue almacenada durante 18 horas y después fue neutralizada con ácido clorhídrico acuoso diluido. La mezcla de reacción fue diluida con agua, fue extraída con dietil-éter y la fase orgánica fue separada, lavada con salmuera, secada en sulfato de magnesio, después evaporada bajo presión reducida para dar una goma marrón. La goma fue sometida a fraccionamiento por cromatografía (sílice; hexano/acetato de etilo, 5-50%) para dar una goma incolora que fue triturada con dietil-éter/hexano para dar el producto requerido como un sólido incoloro (0,134 g) p.f. 97-98°C.

¹H RMN (CDCl₃) δ: 0,94 (3H, s); 1,52 (6H, s); 1,72 (3H, s); 1,89 (2H, m); 3,74 (3H, s); 4,32 (1H, t); 6,22 (1H, s); 6,61 (1H, m); 6,72 (1H, m); 6,76 (1H, m).

Preparación de 2-bromo-*N*-(4-metilpent-2-in-4-il)butiramida.

Fue disuelto hidrocloreuro de 4-amino-4-metilpent-2-ino (5,0 g) en diclorometano seco (200 ml) y fue enfriado a 3°C con agitación. A la mezcla fue añadido bromuro de 2-bromobutirilo (6,25 g) seguido de la adición gota a gota de trietilamina seca (10,93 ml), manteniendo la reacción a 5°C durante la adición por enfriamiento. La suspensión, que se había formado durante la reacción, fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora y después fue añadida agua. La fase orgánica fue separada, lavada con agua, secada en sulfato de magnesio y después evaporada bajo presión reducida. El residuo fue sometido a fraccionamiento por cromatografía (sílice; hexano/dietil-éter, 3:1 por volumen) para dar el producto requerido (5,2 g) como un sólido incoloro.

¹H RMN (CDCl₃) δ: 1,04 (3H, t); 1,64 (6H, s); 1,84 (3H, s); 2,04-2,18 (2H, m); 4,20-4,24 (1H, m); 6,46 (1H, ancho).

Preparación de hidrocloreuro de 4-amino-4-metilpent-2-ino

Etapla 1

Fue disuelto 3-amino-3-metilbutino (disponible en el comercio como una solución acuosa del 90%) en diclorometano (150 ml), fue secado en sulfato de sodio y fue filtrado para dar una solución que contiene 16,6 g de amina. A la solución agitada de amina bajo una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente fue añadida trietilamina seca (48,4 ml). Entonces, fue añadido gota a gota 1,2-*bis*-(clorodimetilsilil)etano (38,98 g) en diclorometano (100 ml), siendo mantenida la temperatura de reacción a 15°C enfriando. La mezcla fue agitada durante 3 horas, el sólido incoloro, que se había formado durante la reacción, fue filtrado de la solución y el filtrado fue evaporado bajo presión reducida para dar una pasta. La pasta fue extraída en hexano y fue filtrada de nuevo. El filtrado fue evaporado bajo presión reducida y el aceite obtenido fue destilado para dar 1-(1,1-dimetil-2-propinil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano (21,5 g), p.e. 41°C a 0,06 mm Hg.

¹H RMN (CDCl₃) δ: 0,16 (12H, s); 0,60 (4H, s); 1,48 (6H, s); 2,24 (1H, s).

Etapla 2

El producto de la Etapla 1 (13,0 g) en tetrahidrofurano seco (140 ml) fue enfriado a -70°C bajo una atmósfera de nitrógeno con agitación y una solución de *n*-butil-litio (23,1 ml de solución 2,5 M en hexano) fue añadida a -(65-70)°C durante 5 minutos. Se permitió a la mezcla calentarse a -5°C y fue añadido gota a gota yoduro de metilo (3,93 ml) en 10 minutos. Se permitió a la mezcla de reacción calentarse a 10°C cuando ocurrió una reacción exotérmica. La mezcla fue mantenida a 20°C enfriando durante 2 horas, después fue evaporada bajo presión reducida a un pequeño volumen. El residuo fue disuelto en hexano, fue filtrado para eliminar el material insoluble y fue evaporado bajo presión reducida para dar 1-(1,1-dimetil-2-butynil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano como un aceite amarillo (13,0 g).

¹H RMN (CDCl₃) δ: 0,10 (12H, s); 0,56 (4H, s); 1,40 (6H, s); 1,72 (3H, s).

Etapla 3

El producto de la Etapla 2 (13,0 g) fue añadido despacio a ácido clorhídrico acuoso (35 ml, 4 M) a 0°C con agitación. La emulsión formada fue agitada durante 0,5 horas, después fue ajustada a pH 14 con hidróxido de sodio acuoso (4 M) manteniendo la mezcla de reacción a 0°C enfriando en hielo. La mezcla acuosa fue extraída en diclorometano (tres veces). Los extractos fueron combinados, secados (sulfato de sodio) y filtrados. El filtrado fue hecho ácido añadiendo un exceso de una solución saturada de cloruro de hidrógeno en 1,4-dioxano. La mezcla fue concentrada bajo presión reducida hasta que un precipitado incoloro fue formado. Fue añadido hexano a la suspensión y después el sólido fue filtrado de la solución. El sólido fue lavado con dietil-éter seco y fue colocado bajo vacío para eliminar cualquier disolvente residual para dar el producto requerido como un sólido incoloro (5,0 g).

¹H RMN (d₆-DMSO) δ: 1,74 (6H, s); 1,82 (3H, s); 8,74 (3H, ancho).

ES 2 299 723 T3

Ejemplo 2

Para la preparación de los Compuestos 9 a 16 en la Tabla fue preparado hidrocloreto de 1, 5-amino-5-metilhex-3-ino de un modo similar al hidrocloreto de 4-aminometilpent-2-ino, tal como se describe en el Ejemplo 1, pero fue usado yoduro de etilo en lugar de yoduro de metilo en la Etapa 2.

¹H RMN (d₆-DMSO) δ: 1,10-1,16 (3H, t); 1,74 (6H, s); 2,16-2,20 (2H, q); 8,70 (3H, s ancho).

Ejemplo 3

Preparación de (3,5-dibromofenoxi)-N-(4-metilpent-2-in-4-il)butiramida (Compuesto N° 2 en la Tabla 1)

Puede prepararse (3,5-dibromofenoxi)-N-(4-metilpent-2-in-4-il)butiramida de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo II del documento US-A-4.116.677 para (3,5-diclorofenoxi)-N-(4-metilpent-2-in-4-il)butiramida (Compuesto N° 1 en la Tabla 1) pero se usa 3,5-dibromofenol en lugar de 3,5-diclorofenol.

Ejemplo 4

Este Ejemplo ilustra las propiedades fungicidas de los compuestos de fórmula (1).

Los compuestos fueron analizados en un ensayo de disco de hoja, con los métodos descritos más abajo. Los compuestos de ensayo fueron disueltos en DMSO y fueron diluidos en agua a 200 ppm. En el caso de los ensayos en *Pythium ultimum*, fueron disueltos en DMSO y diluidos en agua a 20 ppm.

Erysiphe graminis f.sp. hordei (moho pulverulento de cebada): Los segmentos de hoja de cebada fueron colocados en agar en una placa de 24 pocillos y fueron pulverizados con una solución del compuesto de ensayo. Después de permitir el secado completamente, entre 12 y 24 horas, los discos de hoja fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Después de la incubación apropiada, la actividad de un compuesto fue evaluada cuatro días después de la inoculación como la actividad fungicida preventiva.

Erysiphe graminis f.sp. tritici (moho pulverulento de trigo): Los segmentos de hoja de trigo fueron colocados en agar en una placa de 24 pocillos y fueron pulverizados con una solución del compuesto de ensayo. Después de permitir el secado completamente, entre 12 y 24 horas, los discos de hoja fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Después de la incubación apropiada, la actividad de un compuesto fue evaluada cuatro días después de la inoculación como la actividad fungicida preventiva.

Puccinia recondita f.sp. tritici (roya marrón del trigo): Los segmentos de hoja de trigo fueron colocados en agar en una placa de 24 pocillos y fueron pulverizados con una solución del compuesto de ensayo. Después de permitir el secado completamente, entre 12 y 24 horas, los discos de hoja fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Después de la incubación apropiada, la actividad de un compuesto fue evaluada nueve días después de la inoculación como la actividad fungicida preventiva.

Septoria nodorum (mancha de la pluma del trigo): Los segmentos de hoja de trigo fueron colocados en agar en una placa de 24 pocillos y fueron pulverizados con una solución del compuesto de ensayo. Después de permitir el secado completamente, entre 12 y 24 horas, los discos de hoja fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Después de la incubación apropiada, la actividad de un compuesto fue evaluada cuatro días después de la inoculación como la actividad fungicida preventiva.

Pyrenophora teres (manchas de la hoja de la cebada): Los segmentos de hoja de cebada fueron colocados en agar en una placa de 24 pocillos y fueron pulverizados con una solución del compuesto de ensayo. Después de permitir el secado completamente, entre 12 y 24 horas, los discos de hoja fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Después de la incubación apropiada, la actividad de un compuesto fue evaluada cuatro días después de la inoculación como la actividad fungicida preventiva.

Pyricularia oryzae (quemado del arroz): Los segmentos de hoja de arroz fueron colocados en agar en una placa de 24 pocillos y fueron pulverizados con una solución del compuesto de ensayo. Después de permitir el secado completamente, entre 12 y 24 horas, los discos de hoja fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Después de la incubación apropiada, la actividad de un compuesto fue evaluada cuatro días después de la inoculación como la actividad fungicida preventiva.

Botrytis cinerea (moho gris): Los discos de hoja de semilla fueron colocados en agar en una placa de 24 pocillos y fueron pulverizados con una solución del compuesto de ensayo. Después de permitir el secado completamente, entre

ES 2 299 723 T3

12 y 24 horas, los discos de hoja fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Después de la incubación apropiada, la actividad de un compuesto fue evaluada cuatro días después de la inoculación como la actividad fungicida preventiva.

5

Phytophthora infestans (mildíu de la patata): Los discos de hoja de tomate fueron colocados en placas de 24 pocillos de agua y agar y fueron pulverizados con una solución del compuesto de ensayo. Después de permitir el secado completamente, entre 12 y 24 horas, los discos de hoja fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Después de la incubación apropiada, la actividad de un compuesto fue evaluada cuatro días después de la inoculación como la actividad fungicida preventiva.

10

Plasmopara viticola (moho blando de la vid): Los discos de hoja de vid fueron colocados en agar en una placa de 24 pocillos y fueron pulverizados con una solución del compuesto de ensayo. Después de permitir el secado completamente, entre 12 y 24 horas, los discos de hoja fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Después de la incubación apropiada, la actividad de un compuesto fue evaluada siete días después de la inoculación como la actividad fungicida preventiva.

15

Pythium ultimum (mal de los semilleros): Los fragmentos miceliales del hongo, preparado a partir de un cultivo líquido reciente, fueron mezclados en caldo de dextrosa de patatas. Una solución del compuesto de ensayo en dimetil-sulfóxido fue diluida con agua a 20 ppm, después fue colocada en una placa de microtítulo de 96 pocillos y el caldo nutritivo, que contenía las esporas micóticas, fue añadido. La placa de ensayo fue incubada a 24°C y la inhibición del crecimiento fue determinada fotométricamente, después de 48 horas.

20

Los compuestos siguientes (Compuesto N°. (Tabla N°)) dieron el control de más del 60% de las infecciones micóticas siguientes a 200 ppm:

Phytophthora infestans: 1 (1), 4 (1), 9 (1),

25

Plasmopara viticola: 1 (1), 2 (1), 3 (1); 4 (1), 9 (1), 11 (1)

30

Erysiphe graminis f.sp tritici: 1 (1), 4 (1).

35

Los compuestos siguientes dieron el control de más del 60% de la infección micótica siguiente a 20 ppm:

Pythium ultimum: 1 (1), 3 (1), 4 (1), 11 (1).

40

45

50

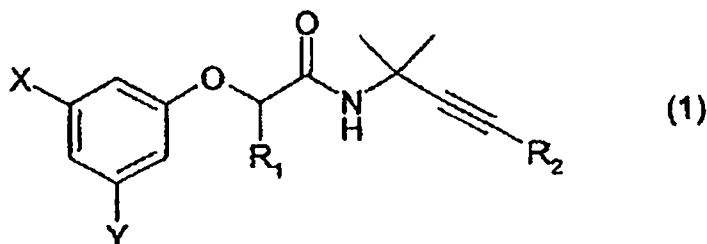
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. El uso como un fungicida para plantas de un compuesto de la fórmula general (1):



en el que X y Y son ambos cloro, bromo o metilo o X es metoxi e Y es ciano; R₁ es etilo o *n*-propilo y R₂ es metilo o etilo.

2. El uso como un fungicida para plantas de un compuesto de la fórmula general (1) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R₁ es etilo y R₂ es metilo.

3. El uso como un fungicida para plantas de un compuesto de la fórmula general (1) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R₁ y R₂ son ambos etilo.

4. Un compuesto de la fórmula general (1) como se define en la reivindicación 1, en el que X y Y son ambos cloro, bromo o metilo o X es metoxi e Y es ciano; R₁ es etilo o *n*-propilo y R₂ es metilo o etilo; a condición de que X y Y no sean ambos cloro o metilo cuando R₁ es etilo.

5. Un compuesto de la fórmula general (1) como se define en la reivindicación 1, en el que X y Y son ambos cloro o metilo; R₁ es *n*-propilo y R₂ es metilo o etilo.

6. Un compuesto de la fórmula general (1) como se define en la reivindicación 1, en el que X y Y son ambos bromo o X es metoxi e Y es ciano; R₁ es etilo o *n*-propilo y R₂ es metilo o etilo.

7. Una composición fungicida que comprende una cantidad fungicida eficaz de un compuesto de fórmula (1) como se define en la reivindicación 1 y su vehículo o diluyente adecuado.

8. Un método para combatir o controlar hongos fitopatógenos que comprende aplicar una cantidad fungicida eficaz de un compuesto de fórmula (1) como se define en la reivindicación 1 o una composición de acuerdo con la reivindicación 7 a una planta, a una semilla de una planta, al lugar de la planta o a la simiente o al suelo o a cualquier otro medio de crecimiento de la planta.