

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 744**

51 Int. Cl.:
A01N 43/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10157585 .0**
96 Fecha de presentación: **23.04.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2229814**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2010**

54 Título: **Composiciones fungicidas**

30 Prioridad:
25.04.2007 EP 07008370

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.10.2012

73 Titular/es:
Syngenta Participations AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel, CH

72 Inventor/es:
Tobler, Hans;
Walter, Harald y
Haas, Ulrich Johannes

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 387 744 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

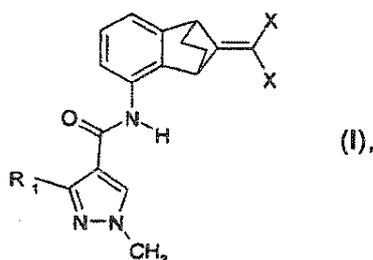
Composiciones fungicidas

La presente invención se refiere a un método para controlar enfermedades provocadas por roya en plantas de soja.

- 5 En WO 04/35589 y WO 06/37632 hay constancia de que ciertos derivados de aminas tricíclicas y mezclas que los comprenden presentan actividad biológica contra hongos fitopatógenos. Por otro lado, existen varios compuestos fungicidas de clases químicas diferentes ampliamente conocidos como fungicidas vegetales que se pueden aplicar a varios cultivos de plantas de cultivo. Sin embargo, la tolerancia y la actividad de los cultivos contra hongos vegetales fitopatógenos no siempre satisface las
- 10 necesidades de la práctica agrícola en muchas circunstancias y aspectos. Por ejemplo, antes no se conocía la existencia de fitopatógenos significativos desde un punto de vista económico en las regiones más importantes para los cultivos de soja. Sin embargo, recientemente ha habido un aumento de las infecciones graves por roya de cultivos de soja en Sudamérica provocadas por el hongo *Phakopsora pachyrhizi*, las cuales han producido pérdidas de productividad considerables. La mayoría de los
- 15 fungicidas habituales no son adecuados para controlar la roya en la soja o su acción contra *Phakopsora pachyrhizi* no es satisfactoria.

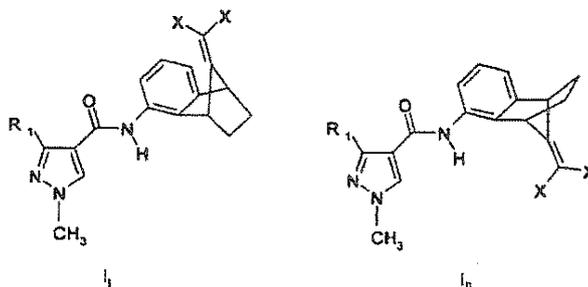
Por lo tanto, debido a las necesidades de la práctica agrícola mencionadas anteriormente referentes al aumento de la tolerancia y/o de la actividad de los cultivos contra hongos fitopatógenos, como *Phakopsora pachyrhizi*, se propone de acuerdo con la presente invención un método para controlar

20 enfermedades provocadas por roya en plantas de soja que comprende aplicar a las plantas útiles, al emplazamiento de estas o al material de propagación de estas una composición que comprende un compuesto de fórmula (I)



en la que R₁ es difluorometilo o trifluorometilo y X es cloro, fluoro o bromo.

- 25 Los compuestos de fórmula I se presentan como dos estereoisómeros diferentes, que se describen como los enantiómeros individuales de fórmulas I_I y I_{II}:



La invención contempla todos estos estereoisómeros y sus mezclas en cualquier proporción. De acuerdo con la invención, "compuesto racémico de fórmula (I)" quiere decir una mezcla racémica de compuestos de fórmulas I_I y I_{II}.

30

Una realización preferida de la invención es representada por aquellas composiciones que comprenden un compuesto de fórmula (I), en la que R₁ es difluorometilo. Otros compuestos preferidos de fórmula (I) son:

(9-diclorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.1); (9-difluorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.2); y (9-dibromometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.3).

5 La designación del sustituyente X como cloro, fluoro o bromo quiere decir que ambos sustituyentes X tienen el mismo significado.

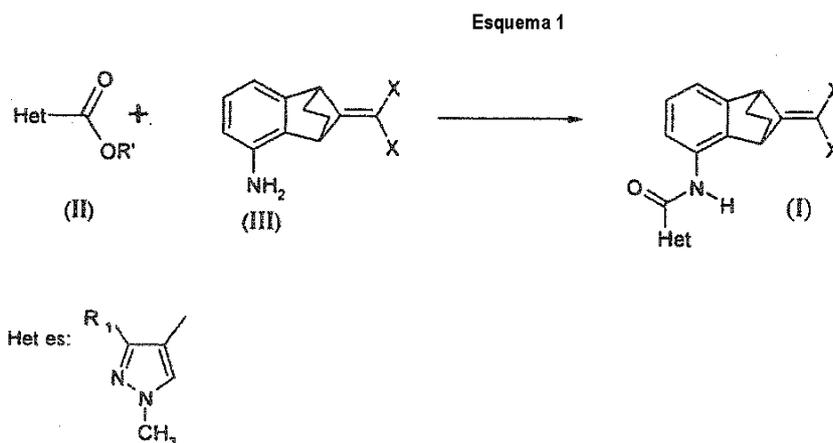
Una realización preferida de la invención es representada por aquellas composiciones que comprenden como componente (A) un compuesto de fórmula (I), en la que R₁ es trifluorometilo. Otros compuestos preferidos de fórmula (I) son:

10 (9-diclorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.4);

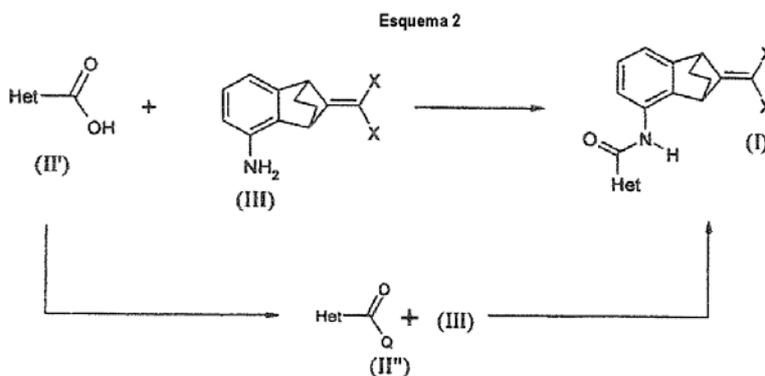
(9-difluorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.5);

15 (9-dibromometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.6).

Los compuestos de fórmula (I) se pueden preparar como se describe a continuación haciendo referencia a los Esquemas de reacción 1-3.

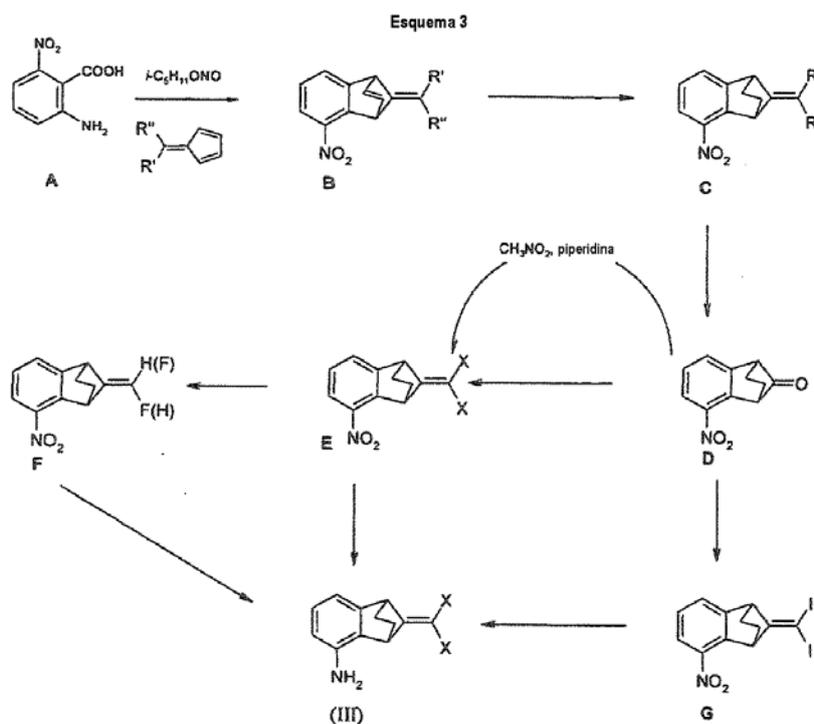


20 Como se muestra en el Esquema 1, un compuesto de fórmula (I), en la que R₁ y X son como los definidos anteriormente, se puede sintetizar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (II), R₁ es como el definido anteriormente y R' es alquilo C₁₋₅, con una anilina de fórmula (III), en la que X es como la definida anteriormente, en presencia de NaN(TMS)₂ de -10 °C hasta temperatura ambiente, preferentemente en THF seco, como se describe en *J. Wang et al. Synlett, 2001, 1485*.



Como alternativa, como se muestra en el Esquema 2, se puede preparar un compuesto de fórmula (I), en la que Het es como el definido en el Esquema 1, R₁ y X son como los definidos anteriormente, haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (II'), en la que Het es como el definido anteriormente, con una anilina de fórmula (III), donde X es como la definida anteriormente, en presencia de un agente activante, tal como BOP-Cl (ácido bis-(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfínico), y dos equivalentes de una base, como trietilamina, en un disolvente como diclorometano (como se describe, por ejemplo, en J. Cabré *et al.*, *Synthesis* **1984**, 413) o haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (II''), en la que Het es como el definido anteriormente y Q es cloro, fluoro o bromo, con una anilina de fórmula (III), en la que X es como la definida anteriormente, en presencia de un equivalente de una base, como trietilamina o carbonato o bicarbonato de sodio o potasio, en un disolvente como diclorometano, acetato de etilo o *N,N*-dimetilformamida, preferentemente de -10 a 30 °C. El compuesto de fórmula (II'') se obtiene a partir de un compuesto de fórmula (II') por tratamiento con un agente halogenante como cloruro de tionilo, bromuro de tionilo, cloruro de oxalilo, fosgeno, SF₄/HF, DAST (trifluoruro de (dietilamino)azufre) o Deoxo-Fluor[®] (trifluoruro de [bis(2-metoxietil)amino]azufre) en un disolvente como tolueno, diclorometano o acetonitrilo.

Los compuestos (II) y (II') son generalmente compuestos conocidos y se pueden preparar como se describe en la bibliografía química o se pueden obtener de fuentes comerciales. El compuesto (III) es un compuesto nuevo y se puede preparar como se describe haciendo referencia al Esquema 3.



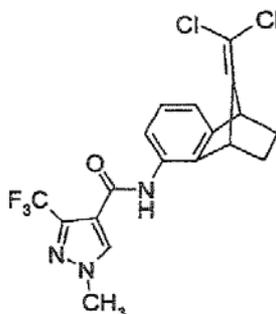
Como se muestra en el Esquema 3, el compuesto de fórmula (III) se puede preparar por reducción de *Bechamp* o mediante otros métodos establecidos, por ejemplo, por hidrogenación catalítica selectiva, de los nitrocompuestos (E), (F) y (G).

Los 9-dihalometiliden-5-nitrobenzonorbornenos (E), en los que X es cloro, bromo o fluoro, se pueden obtener mediante la olefinación de *Wittig* de cetonas (D) con dihalometilidenfosforanos R'''₃P=C(R⁴)R⁵ generados in situ, en los que R''' es trifenilo, trialquilo C₁₋₄ o tridimetilamina y X es halo, por analogía o de acuerdo con los procedimientos descritos en H-D. Martin *et al.*, *Chem. Ber.* 118, 2514 (1985), S. Hayashi *et al.*, *Chem. Lett.* **1979**, 983 o M. Suda, *Tetrahedron Letters*, 22, 1421 (1981).

Los compuestos de fórmula (I) se pueden obtener como se describe en los Ejemplos H1-H7.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación de la (9-diclorometilidenbenzonorbornen-5-il)amida del ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.4):



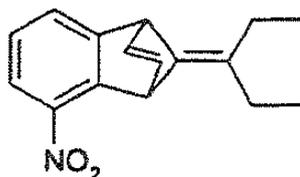
5

Se hizo reaccionar 9-diclorometilen-5-aminobenzonorborneno (175 mg, 0,729 mmol, preparado como se describe en el Ejemplo 6) en diclorometano (10 ml) con el ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazolcarboxílico (170 mg, 0,874 mmol, 1,2 eq) en presencia de cloruro del ácido bis-(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfínico (278 mg, 1,09 mmol, 1,5 eq) y trietilamina (184 mg, 1,821 mmol, 2,5 eq) a temperatura ambiente con agitación durante 23 horas. La mezcla de reacción se extrajo con solución saturada de bicarbonato sódico y solución acuosa saturada de cloruro sódico, se secó con Na₂SO₄ y se purificó sobre gel de sílice en acetato de etilo:hexano (1:1). Se obtuvieron 210 mg (69% teórico) de la (9-diclorometilidenbenzonorbornen-5-il)amida del ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.4, p. f. 179-181 °C).

15

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la preparación de 9-(3-pentiliden)-5-nitrobenzonorbornadieno:

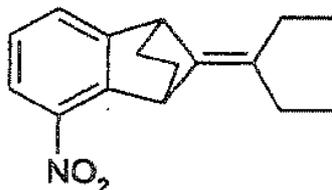


A una solución debidamente agitada de isopentilnitrito (2,31 ml, 1,3 eq) en dimetoxietano (50 ml) a 58 °C se agregó una mezcla de ácido 6-nitroantránico (2,76 g, 1 eq) y 6,6-dietilfulveno (6,45 g con una pureza del 79%, 2,5 eq) disueltos en 25 ml de dimetoxietano gota a gota en 8 minutos y la temperatura aumentó hasta 67 °C. Después de 30 minutos, la mezcla de reacción oscura se evaporó y se purificó sobre gel de sílice en hexano:acetato de etilo (20:1) para obtener 3,02 g (78%) del producto deseado como un aceite que solidificó a temperatura ambiente (p. f. 60-61 °C).

20

EJEMPLO 3

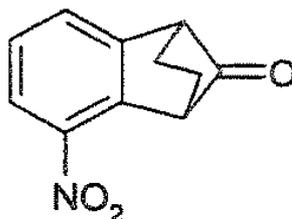
Este ejemplo ilustra la preparación de 9-(3-pentiliden)-5-nitrobenzonorborneno:



Se hidrogenó 9-(3-pentiliden)-5-nitrobenzonorbornadieno (7,97 g, preparado como se describe en el Ejemplo 2) en THF (70 ml) a 20 °C en presencia de Rh(PPh₃)₃Cl (catalizador de *Wilkinson*; 0,8 g). La reacción finalizó tras captar un equivalente de hidrógeno. Tras evaporar y filtrar el crudo sobre gel de sílice en acetato de etilo:hexano (100:2) se obtuvo el compuesto deseado como un aceite (7,90 g) que solidificó en reposo a temperatura ambiente (p. f. 69-56 °C).

EJEMPLO 4

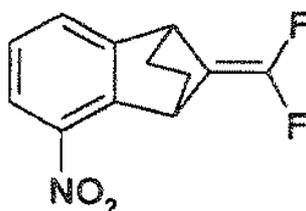
Este ejemplo ilustra la preparación de 9-oxo-5-nitrobenzonorborneno



9-(3-pentiliden)-5-nitrobenzonorborneno (7,0 g, 27,2 mmol; preparado como se describe en el Ejemplo 3) disuelto en diclorometano (300 ml) y metanol (5 ml) se ozonizó (2,8 l de O₂/min, 100 Watt, correspondientes a 9,7 g de O₃/h) a -70 °C hasta que se observó un color azul persistente (pasados aproximadamente 15 minutos). La mezcla de reacción se purgó con nitrógeno gas. Se agregó trifenilfosfina (8,4 g, 32,03 mmol, 1,18 eq) y se dejó que la temperatura aumentara hasta 20-25 °C. Tras evaporar el disolvente, el residuo se purificó sobre gel de sílice en hexano:EtOAc (3:1) para obtener 5,2 g del compuesto 36,01 (p. f. 112-114 °C).

EJEMPLO 5

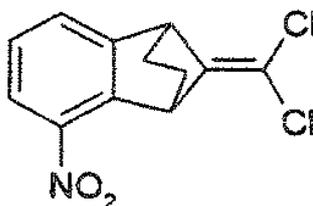
Este ejemplo ilustra la preparación de 9-difluorometiliden-5-nitrobenzonorborneno



A una solución de dibromodifluorometano (6,30 g, 30 mmol) a 0 °C en THF (50 ml) se agregó tris-(dimetilamino)fosfano (10,1 g al 97%, equivalentes a 11,2 ml, 60 mmol) en THF (30 ml) en 20 minutos. Tras agitar durante 1 hora a temperatura ambiente, se agregó a la suspensión resultante gota a gota una solución de 9-oxo-5-nitrobenzonorborneno (6,10 g, 30 mmol; preparado como se describe en el Ejemplo 4) en THF (20 ml) en 25 minutos seguida de agitación durante 21 horas. La suspensión se vertió sobre agua helada y se extrajo con acetato de etilo. Tras purificar sobre gel de sílice en acetato de etilo:hexano (1:4) se obtuvieron 4,675 g de 9-difluorometiliden-5-nitrobenzonorborneno (p. f. 99-101 °C).

EJEMPLO 6

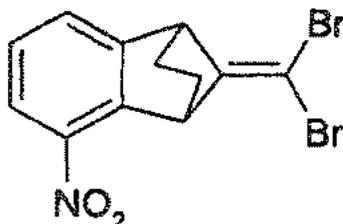
Este ejemplo ilustra la preparación de 9-diclorometiliden-5-nitrobenzonorborneno



- 5 Se hizo reaccionar tetracloruro de carbono seco (5,9 g, 33 mmol) con trifenilfosfina (14,46 g, 55,1 mmol) en diclorometano (30 ml) a temperatura ambiente durante 1 hora. Se agregó 9-oxo-5-nitrobenzonorborneno (5,60 g, 27,56 mmol; preparado como se describe en el Ejemplo 4) en diclorometano (10 ml) gota a gota y se agitó durante 20 horas a temperatura ambiente. Tras el tratamiento acuoso (agua helada) y la extracción con diclorometano, el producto bruto se purificó sobre gel de sílice en acetato de etilo:hexano (1:4) para obtener el 9-diclorometiliden-5-nitrobenzonorborneno deseado (1,83 g; p.f. 136-137 °C). Se recuperó parte del material de partida (4,06 g).

EJEMPLO 7

- 10 Este ejemplo ilustra la preparación de 9-dibromometiliden-5-nitrobenzonorborneno



- 15 Se hizo reaccionar tetrabromuro de carbono (4,66 g al 98%, 13,8 mmol) con agitación con trifenilfosfina (7,23 g, 27,6 mmol) en diclorometano (50 ml) durante 50 minutos a temperatura ambiente. Se agregó 9-oxo-5-nitrobenzonorborneno (2,8 g, 13,8 mmol; preparado como se describe en el Ejemplo 4) en diclorometano (10 ml) gota a gota y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Tras el tratamiento acuoso (agua helada) y la extracción con diclorometano, seguida de cromatografía en columna (acetato de etilo:hexano (1:9)) del producto bruto, se obtuvo el producto deseado 9-dibromometiliden-5-nitrobenzonorborneno (2,1 g; p. f. 153-155 °C).

Tabla 1

<p>La Tabla 1 muestra los puntos de ebullición y los datos de RMN, todos con CDCl₃ como disolvente, a menos que se indique lo contrario, para los compuestos de fórmula (I). En la tabla, las temperaturas se dan en grados Celsius, "RMN" quiere decir espectro de resonancia magnética nuclear y se emplearon las siguientes abreviaturas:</p>		
p.f. = punto de fusión	p. eb. = punto de ebullición	
s = singlete	a = ancho	
d = doblete	dd = doble doblete	
t = triplete	c = cuadruplete	
m = multiplete	ppm = partes por millón	
THF = tetrahidrofurano		
Compuesto	p. f. (°C)	Desplazamientos de ¹ H-RMN δ (ppm) (CDCl ₃)
A-1.1	179-181	8,06 (s, 1H), 7,69 (d solapado con una señal ancha, intercambiable con D ₂ O, 2H), 7,18 (t, 1H), 7,06 (d, 1H), 4,00 (s, 3H), 3,96 (m, 2H), 2,12 (m, 2H), 1,51 (m, 1H), 1,39 (m, 1H).
A-1.2	137-143	8,06 (s, 1H), 7,68 (a, intercambiable con D ₂ O, 1H), 7,67 (d, 1H), 7,14 (d, 1H), 4,00 (s, 3H), 3,94 (m, 2H), 2,06 (m, 2H), 1,48 (m, 1H), 1,36 (m, 1H).

A-1.3	198-200	8,06 (s, 1H), 7,71 (d, 1H), 7,68 (a, intercambiable con D ₂ O, 1H), 7,18 (t, 1H), 7,05 (d, 1H), 4,00 (s, 3H), 3,95 (m, 1H), 3,93 (m, 1H), 2,12 (m, 2H), 1,50 (m, 1H), 1,38 (m, 1H).
A-1.4	183-188	7,78 (d, 1H), 7,70 (a, intercambiable con D ₂ O, 1H), 7,39 (s a, 1H), 7,16 (t, 1H), 7,01 (d solapado con s a, 2H), 4,00 (m, 1H), 3,94 (m, 1H), 3,72 (s, 3H), 2,10 (m, 2H), 1,51 (m, 1H), 1,38 (m, 1H).
A-1.5	133-135	7,76 (d, 1H), 7,70 (a, intercambiable con D ₂ O, 1H), 7,39 (s a, 1H), 7,13 (t, 1H), 7,01 (s a, 1H), 7,00 (d, 1H), 3,98 (m, 1H), 3,93 (m, 1H), 3,72 (s, 3H), 2,04 (m, 2H), 1,49 (m, 1H), 1,36 (m, 1H).
A-1.6	155-158	7,79 (d, 1H), 7,70 (a, intercambiable con D ₂ O, 1H), 7,39 (s a, 1H), 7,17 (t, 1H), 7,02 (d, 1H), 7,01 (s a, 1H), 3,98 (m, 1H), 3,91 (m, 1H), 3,72 (s, 3H), 2,11 (m, 2H), 1,50 (m, 1H), 1,39 (m, 1H).

5 Se pretende que el término “emplazamiento” de una planta útil, como se emplea en la presente, incluya el lugar en el que se cultivan las plantas útiles, en el que se siembran los materiales de propagación vegetal de las plantas útiles o en el que se introducen los materiales de propagación vegetal de las plantas útiles en el suelo. Un ejemplo de este tipo de emplazamiento es un campo en el cual se cultivan plantas de cultivo.

10 Se sobreentenderá que el término “material de propagación vegetal” denota partes generativas de la plantas, como las semillas, que se pueden emplear para la multiplicación de estas últimas, y material vegetal como esquejes o tubérculos, por ejemplo, patatas. Pueden mencionarse, por ejemplo, semillas (en el sentido estricto de la palabra), raíces, frutos, tubérculos, bulbos, rizomas y partes de las plantas. También se pueden mencionar las plantas germinadas y las plantas jóvenes que se van a trasplantar después de que germinen o después de que emerjan del suelo. Estas plantas jóvenes se pueden proteger antes de trasplantarlas mediante un tratamiento parcial o total por inmersión. Preferentemente, se sobreentenderá que “material de propagación vegetal” denota semillas.

15 Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden aplicar a los microorganismos fitopatógenos, a las plantas útiles, al emplazamiento de estas o al material de propagación de estas. Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden aplicar antes o después de que los microorganismos infecten a las plantas útiles, el material de propagación de estas.

20 La cantidad de una composición de acuerdo con la invención que se debe aplicar dependerá de varios factores, como los compuestos empleados; el sujeto del tratamiento, como por ejemplo, plantas, suelo o semillas; el tipo de tratamiento, como por ejemplo, pulverización, espolvoreo o abono de las semillas; el objetivo del tratamiento, como por ejemplo, profiláctico o terapéutico; el tipo de hongos que se desea controlar o el tiempo de aplicación.

25 Cuando las composiciones de acuerdo con la invención se emplean para tratar semillas, las tasas de 0,001 a 50 g de un compuesto de fórmula I por kg de semilla, preferentemente de 0,01 a 10 g por kg de semilla, suelen ser suficientes.

30 La composición de la invención se puede emplear de cualquier forma convencional, por ejemplo, en forma de envase doble, un polvo para tratamiento de las semillas en seco (DS, por sus siglas en inglés), una emulsión para el tratamiento de las semillas (ES, por sus siglas en inglés), un concentrado fluido para el tratamiento de semillas (FS, por sus siglas en inglés), una solución para el tratamiento de semillas (LS, por sus siglas en inglés), un polvo hidrodispersable para el tratamiento de semillas (WS, por sus siglas en inglés), una suspensión de una cápsula para el tratamiento de semillas (CF, por sus siglas en inglés), un gel para el tratamiento de semillas (GF, por sus siglas en inglés), un concentrado en emulsión (EC, por sus siglas en inglés), un concentrado en suspensión (SC, por sus siglas en inglés),

una suspoemulsión (SE, por sus siglas en inglés), una suspensión de una cápsula (CS, por sus siglas en inglés), un gránulo hidrodispersable (WG, por sus siglas en inglés), un grano emulsionable (EG, por sus siglas en inglés), una emulsión de agua en aceite (EO, por sus siglas en inglés), una emulsión de aceite en agua (EW, por sus siglas de inglés), una microemulsión (ME, por sus siglas de inglés), una dispersión oleosa (OD, por sus siglas en inglés), un fluido miscible en aceite (OF, por sus siglas en inglés), un líquido miscible en aceite (OL, por sus siglas en inglés), un concentrado soluble (SL, por sus siglas en inglés), una suspensión de volumen ultrareducido (SU, por sus siglas en inglés), un líquido de volumen ultrareducido (UL, por sus siglas en inglés), un concentrado técnico (TK, por sus siglas en inglés), un concentrado dispersable (DC, por sus siglas en inglés), un polvo humectable (WP, por sus siglas en inglés) o cualquier formulación viable desde un punto de vista técnico en combinación con adyuvantes agrícolamente aceptables.

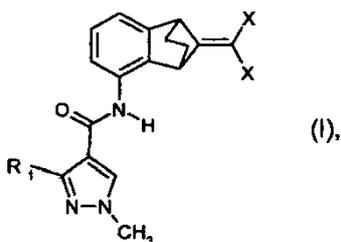
Estas composiciones se pueden elaborar de forma convencional, p. ej., mezclando los principios activos con al menos un adyuvante de formulación inerte apropiado (por ejemplo, diluyentes, disolventes, rellenos y opcionalmente otros ingredientes de formulación como surfactantes, biocidas, anticongelante, adhesivos, espesantes y compuestos que proporcionan efectos adyuvantes). También se pueden emplear formulaciones de liberación lenta convencionales en las que se busca una eficacia de duración prolongada. Concretamente, las formulaciones para aplicación en formas de pulverización, tales como concentrados hidrodispersables (p. ej., EC, SC, DC, OD, SE, EW, EO y análogos), polvos y gránulos humectables, pueden contener surfactantes, tales como agentes humectantes y dispersantes, y otros compuestos que proporcionen efectos adyuvantes, p. ej., el producto de condensación de formaldehído con un naftalenosulfonato, un alquilarilsulfonato, un ligninsulfonato, un alquilsulfonato graso, y alquilfenol etoxilado y alcohol graso etoxilado.

Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden comprender otros pesticidas, como por ejemplo, fungicidas, insecticidas o herbicidas.

Una formulación de abono de semillas se aplica de una forma conocida *per se* a las semillas empleando las composiciones de acuerdo con la invención y un diluyente en una forma de formulación de abono de semillas adecuada, p. ej., como una suspensión acuosa o en forma de un polvo seco con una buena adherencia a las semillas. Estas formulaciones de abono de semillas se conocen en la técnica. Las formulaciones de abono de semillas pueden contener los principios activos individuales o la combinación de principios activos en forma encapsulada, p. ej., como cápsulas o microcápsulas de liberación lenta.

En general, las formulaciones incluyen de un 0,01 a un 90% en peso de principio activo, de un 0 a un 20% de surfactante agrícolamente aceptable y de un 10 a un 99,99% de uno o más adyuvantes o aditivos inertes de formulación sólidos o líquidos, estando el principio activo compuesto por al menos un compuesto de fórmula I y, opcionalmente, otros agentes activos, particularmente microbicidas o conservantes o análogos. Las formas concentradas de las composiciones generalmente contienen entre aproximadamente un 2 y 80%, preferentemente entre aproximadamente un 5 y un 70% en peso de principio activo. Las formas de aplicación de la formulación pueden contener, por ejemplo, de un 0,01 a un 20% en peso, preferentemente de un 0,01 a un 5% en peso de principio activo. A pesar de que los productos comerciales se formularán preferentemente como concentrados, el usuario final empleará normalmente formulaciones diluidas.

Sorprendentemente, se ha descubierto que los compuestos de fórmula (I)



en la que R₁ es difluorometilo o trifluorometilo y X es cloro, fluoro o bromo; presentan una buena actividad contra las enfermedades de la soja provocadas por roya, tales como las enfermedades provocadas por *Phakopsora pachyrhizi* y/o *Phakopsora meibomia*.

Por consiguiente, un aspecto de la presente invención es un método para controlar enfermedades provocadas por roya en plantas de soja, que comprende aplicar a las plantas de soja, al emplazamiento de estas o al material de propagación de estas una composición que comprende un compuesto de fórmula (I).

- 5 Se prefiere un método que comprende aplicar a las plantas de soja o al emplazamiento de estas una composición que comprende un compuesto de fórmula (I), preferentemente a las plantas de soja.

Se prefiere además un método que comprende aplicar al material de propagación de las plantas de soja una composición que comprende un compuesto de fórmula (I).

- 10 Los métodos de acuerdo con la invención, también permiten un buen control de otros hongos dañinos que suelen atacar a las plantas de soja. Las enfermedades fúngicas más importantes de la soja son *Phakopsora pachyrhizi*, *Microsphaera diffusa*, *Cercospora kikuchi*, *Cercospora sojina*, *Septoria glycines* y *Colletotrichum truncatum*, algunas de las cuales comprenden el denominado "complejo de la enfermedad de fin de ciclo" y además *Rhizoctonia solani*, *Corynespora cassiicola*, *Sclerotinia sclerotiorum* y *Sclerosium rolfsii*.

- 15 Otras características de las composiciones que comprenden compuestos de fórmula (I), sus métodos de aplicación a sojas y sus índices de empleo son como los descritos para las composiciones que comprenden compuestos de fórmula (I) como los descritos anteriormente. Su aplicación puede ser tanto antes como después de que los hongos infecten a las plantas de soja o a partes de estas. El tratamiento se lleva a cabo preferentemente antes de la infección. Cuando un compuesto de fórmula (I) se emplea solo, las tasas de aplicación en el método de acuerdo con la invención son como las descritas anteriormente, p. ej., las tasas típicas son de 5 a 2000 g de p.a./ha, particularmente de 10 a 1000 g de p.a./ha, p. ej., 50, 75, 100 ó 200 g de p.a./ha. Los compuestos de fórmula (I) se pueden aplicar a las plantas de soja una vez o más de una vez durante un ciclo de crecimiento. Para emplear en el método de acuerdo con la invención, los compuestos de fórmula (I) se pueden convertir en las formulaciones habituales descritas anteriormente, p. ej., soluciones, emulsiones, suspensiones, compuestos pulverizados, polvos, pastas y gránulos. La forma de uso dependerá de la finalidad particular deseada; en cada caso, debería garantizar una distribución fina y uniforme del compuesto de fórmula (I).

El término "planta de soja" incluye todas las plantas de soja y todas las variedades, incluidas las plantas transgénicas. El término "planta de soja" incluye especialmente plantas de soja tolerantes a glifosato.

- 30 "Tolerante a glifosato" quiere decir que las plantas para emplear en los métodos son resistentes a la aplicación de glifosato o tolerantes a glifosato. Las plantas tolerantes a glifosato se transforman en tolerantes a glifosato mediante técnicas de cultivo selectivo convencionales o con un suceso transgénico que proporciona resistencia a glifosato. Algunos ejemplos de estas plantas transgénicas preferidas con eventos transgénicos que confieren resistencia a glifosato se describen en las Patentes de EE. UU. N.^{os} 5.914.451, 5.866.775, 5.804.425, 5.776.760, 5.633.435, 5.627.061, 5.463.175, 5.312.910, 5.310.667, 5.188.642, 5.145.783, 4.971.908 y 4.940.835. También se contempla el uso de sucesos transgénicos "agrupados" en la planta.

- 40 Los sucesos transgénicos que incluyen rasgos resistentes a herbicidas adicionales tales como la resistencia a inhibidores HPPD, sulfonilureas, glufosinato y bromoxinilo son de uso común y están descritos en fuentes de fácil acceso. Los eventos transgénicos agrupados también se pueden referir a otros rasgos resistentes a pesticidas, tales como la resistencia a insecticidas, nematocidas, fungicidas, etc., que pueden obtenerse por cultivo selectivo o por introducción de un suceso transgénico. Las líneas de plantas de cultivo transgénicas tolerantes a glifosato contempladas para emplear en los métodos de la presente invención incluyen, por ejemplo, la soja Roundup Ready[®] 40-3-2.

- 45 Una "planta transgénica" se refiere a una planta que contiene material genético que no pertenece (es decir, "exógeno") a la planta natural de la misma especie, variedad o cultivo. El material genético puede incluir un transgen, un suceso de mutagénesis insercional (tal como por mutagénesis insercional de un transposón o ADN-T), una secuencia marcadora de la activación, una secuencia mutada, un suceso de recombinación homóloga o un secuencia modificada por quimeroplastia. Normalmente, el material genético exógeno ha sido introducido en la planta por manipulación humana, pero se puede emplear cualquier método como reconocerá un experto en la materia. Una planta transgénica puede contener un vector o un casete de expresión. El casete de expresión normalmente comprende una secuencia que

codifica un polipéptido enlazada operablemente a (es decir, bajo el control regulador de) secuencias reguladoras constitutivas o inducibles apropiadas que permiten la expresión del polipéptido. El casete de expresión se puede introducir en una planta por transformación o por cultivo selectivo después de transformar una planta original. Como se describe previamente, una planta se refiere a una planta entera, incluidas las plántulas y las plantas maduras, así como también a una parte de la planta, como la semilla, fruto, hoja o raíz, tejido de la planta, células de la planta o cualquier otro material de la planta, p. ej., un explante de la planta, así como también a su progenie, y a sistemas *in vitro* que imitan los componentes o los procesos celulares o bioquímicos en una célula.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención, "principio activo" denota un compuesto de fórmula I.

Ejemplos de formulaciones

Polvos humectantes

	a)	b)
Principio activo	25%	75%
Lignosulfonato de sodio	5%	-
Laurilsulfato de sodio	3%	5%
Diisobutilnaftalenosulfonato de sodio	-	10%
(7-8 mol de óxido de etileno)		
Ácido silícico altamente disperso	5%	10%
Caolín	62%	-

El principio activo se mezcla minuciosamente con los otros componentes de la formulación y la mezcla se muele minuciosamente en un molino adecuado para obtener polvos humectables que se pueden diluir con agua para obtener suspensiones de la concentración deseada.

Polvos para el tratamiento de semillas secas

	a)	b)
Principio activo	25%	75%
Aceite mineral ligero	5%	5%
Ácido silícico altamente dispersado	5%	-
Caolín	85%	-
Talco	-	20

El principio activo se mezcla minuciosamente con los otros componentes de la formulación y la mezcla se muele minuciosamente en un molino adecuado para obtener polvos que se pueden emplear directamente para el tratamiento de semillas.

Concentrado emulsionable

Principio activo	10%
Éter octifenol polietilenglicólico	3%
(4-5 mol de óxido de etileno)	
Dodecibencenosulfonato de calcio	3%
Éter poliglicólico de aceite de ricino (35 mol de óxido de etileno)	4%
Ciclohexanona	30%

ES 2 387 744 T3

Mezcla de xileno 50%

Se pueden obtener emulsiones de cualquier dilución requerida, que se pueden emplear en la protección de plantas, a partir de este concentrado por dilución con agua.

Polvos espolvoreables a) b)

5	Principio activo	5%	6%
	Talco		95%
	Caolín	-	94%

Se obtienen polvos listos para usar mezclando el principio activo con los portadores y moliendo la mezcla en un molino adecuado. Estos polvos también se pueden emplear para abonos para semillas.

10	<u>Gránulos extrusados</u>	<u>% w/w</u>
	Principio	15%
	Lignosulfonato de sodio	2%
	Alquilnaftalenosulfonato de sodio	1%
	Caolín	82%

15 El principio activo se mezcla y muele con los otros componentes de la formulación y la mezcla se humedeció con agua. La mezcla se extruyó y se secó posteriormente en una corriente de aire.

Concentrado en suspensión

	Principio activo	40%
	Propilenglicol	10%
20	Éter nonilfenol polietilenglicólico (15 mol de óxido de etileno)	6%
	Lignosulfonato sódico	10%
	Carboximetilcelulosa	1%
	Aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75% en agua)	1%
	Agua	32%

25 El principio activo finamente molido se mezcla íntimamente con los otros componentes de la formulación para obtener un concentrado en suspensión que se puede diluir en agua en cualquier proporción deseada. Empleando estas diluciones, se pueden tratar y proteger plantas vivas así como también material de propagación de las plantas contra la infestación de microorganismos mediante pulverización, aplicación o inmersión.

30	Concentrado fluido para el tratamiento de semillas	
	Principio activo	40%
	Propilenglicol	5%
	Copolímero de butanol PO/EO	2%
	Etoxilato de tristirenofenol (con 10-20 moles de EO)	2%
35	1,2-Benzisotiazolin-3-ona	0,5%
	Sal cálcica de pigmento monoazo	5%

Aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75% en agua)	0,2%
Agua	45,3%

5 El principio activo finamente molido se mezcla íntimamente con los otros componentes de formulación para obtener un concentrado en suspensión que se puede diluir además en agua para aplicarlo a las semillas. Empleando estas diluciones, el material de propagación se puede tratar y proteger contra la infestación de microorganismos mediante pulverización, aplicación o inmersión.

Ejemplos biológicos

Ejemplo B-1: Acción contra la roya de la soja asiática (*Phakopsora pachyrhizi*) – Prueba de disco de hoja

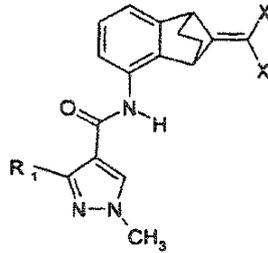
10 Se trataron plantas de soja enteras (variedad de marca Williams82) con los principios activomencionados 4 semanas después de plantarlas. Un día después de la pulverización, se cortan discos de hoja de la primera hoja trifoliada. Se llevan a cabo cinco repeticiones con cada tasa. Los discos de hoja se inoculan con *Phakopsora pachyrhizi* (roya de la soja asiática) un día después del tratamiento. La evaluación de los discos de hoja se lleva a cabo catorce días después de la inoculación y se calcula el porcentaje de infestación medio de las cinco repeticiones. Se utilizan formulaciones EC100 estándar. Las tasas de
15 ingredientes activos utilizadas se indican en la Tabla B1 como g de ingrediente activo (i.a.)/ha.

Tabla B1: Acción contra la roya de la soja asiática

% de control de <i>Phakopsora pachyrhizi</i>			
g de i.a./ha	Comp. A-1.1	Comp. A-1.2	Comp. A-1.3
250	87	94	93
125	82	44	54
62,5	36	54	36
31,25	36	39	36

REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar enfermedades provocadas por roya en plantas de soja que comprende aplicar a las plantas útiles, al emplazamiento de estas o al material de propagación de estas una composición que comprende un compuesto de fórmula (I)



(I).

en la que R₁ es difluorometilo o trifluorometilo y X es cloro, fluoro o bromo.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el fitopatógeno de roya es *Phakopsora pachyrhizi*.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente (A) es un compuesto de fórmula (I), en la que R₁ es difluorometilo.
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente (A) es un compuesto de fórmula (I), en la que R₁ es difluorometilo y X es cloro.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente (A) es un compuesto de fórmula (I), en la que R₁ es difluorometilo y X es fluoro.
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente (A) es un compuesto de fórmula (I), en la que R₁ es difluorometilo y X es bromo.