

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 606**

51 Int. Cl.:

**C07D 231/14** (2006.01)

**A01N 43/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2006 E 06708289 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 1856055**

54 Título: **Anilidas de ácido pirazolcarboxílico, procedimientos para su preparación y agentes que contienen las mismas para combatir hongos patógenos**

30 Prioridad:

**16.02.2005 DE 102005007160**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**10.12.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**GEWEHR, MARKUS;  
DIETZ, JOCHEN;  
GROTE, THOMAS;  
BLETTNER, CARSTEN;  
GRAMMENOS, WASSILIOS;  
HÜNGER, UDO;  
MÜLLER, BERND;  
SCHIEWECK, FRANK;  
SCHWÖGLER, ANJA;  
LOHMANN, JAN KLAAS;  
RHEINHEIMER, JOACHIM;  
SCHÄFER, PETER;  
STRATHMANN, SIEGFRIED y  
STIERL, REINHARD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

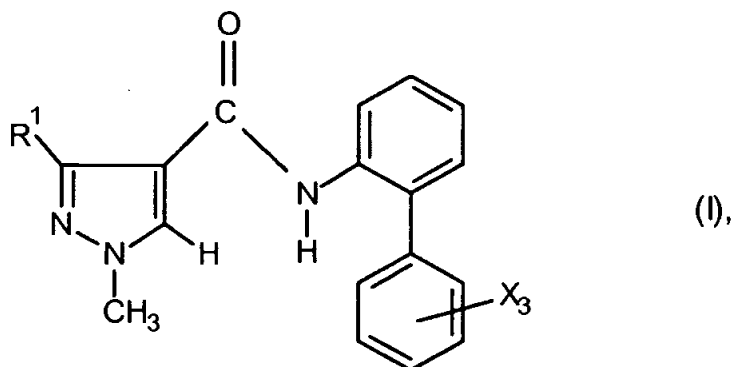
**ES 2 524 606 T3**

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

Anilidas de ácido pirazolcarboxílico, procedimientos para su preparación y agentes que contienen las mismas para combatir hongos patógenos

La presente invención se refiere a anilidas de ácido pirazolcarboxílico de Fórmula 1



5

en la que

X representa flúor o cloro, pudiendo tener los restos X distintos significados y

R<sup>1</sup> representa difluorometilo o trifluorometilo.

Además, la invención se refiere a procedimientos para la preparación de estos compuestos, a agentes que contienen los mismos y a procedimientos para su uso para combatir hongos patógenos, en particular *Botrytis*.

Por la bibliografía son conocidas anilidas de ácido pirazolcarboxílico con efecto fungicida. De este modo se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 545 099 y EP-A 589 301 bifenilanilidas de este tipo que presentan una monosustitución en el grupo bifenilo.

En el documento WO 00/14071 se describen anilidas de ácido 1,3-dimetil-5-fluoropirazolcarboxílico específicas y su efecto fungicida.

Por los documentos WO 03/070705 y JP-A 2001/302605 son conocidas anilidas de ácido pirazolcarboxílico que presentan una sustitución triple específica en el grupo bifenilo.

El objeto del documento WO 2004/103975 son, entre otras cosas, yodopirazolcarboxanilidas que se diferencian de los presentes compuestos I, en particular, por un sustituyente de yodo en lugar de R<sup>1</sup>.

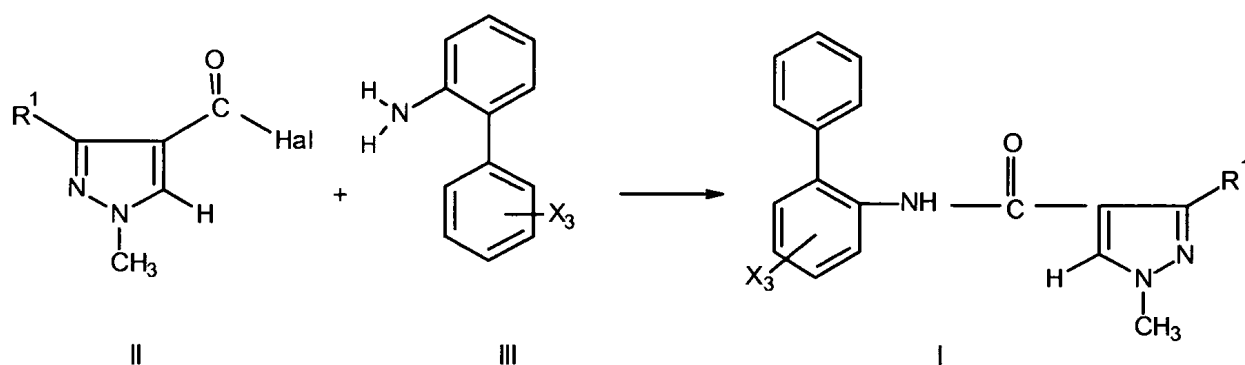
El objetivo de la presente invención era hallar anilidas de ácido pirazolcarboxílico con un efecto fungicida mejorado con respecto a los compuestos del estado de la técnica. Por consiguiente se encontraron los compuestos I que se han definido al principio. Además se encontraron procedimientos para la preparación de estos compuestos, agentes que contienen los mismos y procedimientos para su uso para combatir hongos patógenos.

Los compuestos de Fórmula I presentan una eficacia contra hongos patógenos mejorada frente a los compuestos conocidos.

Los compuestos de Fórmula I pueden estar presentes en distintas modificaciones cristalinas que se pueden diferenciar en la eficacia biológica. Son también objeto de la presente invención.

En general se obtienen los compuestos I al hacer reaccionar un halogenuro de ácido carboxílico de Fórmula II de forma en sí conocida (por ejemplo, J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 2<sup>a</sup> Ed., 382 y siguientes, McGraw-Hill, 1977) en presencia de una base con una anilina de Fórmula 111:

30



El resto Hal en la Fórmula II se refiere a un átomo de halógeno tal como flúor, cloro, bromo y yodo, en particular flúor, cloro o bromo. Esta reacción se realiza habitualmente a temperaturas de -20 °C a 100 °C, preferentemente de 0 °C a 50 °C.

Son disolventes adecuados hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, ciclohexano y éter de petróleo, hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, *o*-, *m*- y *p*-xileno, hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo y clorobenceno, éteres tales como éter de dietilo, éter de diisopropilo, éter de *terc*-butilmetilo, dioxano, anisol y tetrahidrofurano, nitrilos tales como acetonitrilo y propionitrilo, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, dietilcetona y *terc*-butilmetilcetona, alcoholes tales como metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol y *terc*-butanol así como cloruro de metileno, dimetilsulfóxido y dimetilformamida, de forma particularmente preferente tolueno, cloruro de metileno y tetrahidrofurano.

Se pueden usar también mezclas de los disolventes mencionados.

En general, como bases se consideran compuestos inorgánicos, por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio, óxidos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo tales como óxido de litio, óxido de sodio, óxido de calcio y óxido de magnesio, hidruros de metal alcalino y de metal alcalinotérreo tales como hidruro de litio, hidruro de sodio, hidruro de potasio e hidruro de calcio, amidas de metal alcalino tales como amida de litio, amida de sodio y amida de potasio, carbonatos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo tales como carbonato de litio y carbonato de calcio, así como hidrogenocarbonatos de metal alcalino tales como hidrogenocarbonato de sodio y compuestos organometálicos, en particular alquilos de metal alcalino tales como metililitio, butililitio y fenililitio, halogenuros de magnesio de alquilo tales como cloruro de magnesio de metilo así como alcoholatos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo tales como metanolato de sodio, etanolato de sodio, etanolato de potasio, *terc*-butanolato de potasio y dimetoximagnesio, además bases orgánicas, por ejemplo, aminas terciarias tales como trimetilamina, trietilamina, di-isopropiletilamina y *N*-metilpiperidina, piridina, piridinas sustituidas tales como colidina, lutidina y 4-dimetilaminopiridina así como aminas bicíclicas.

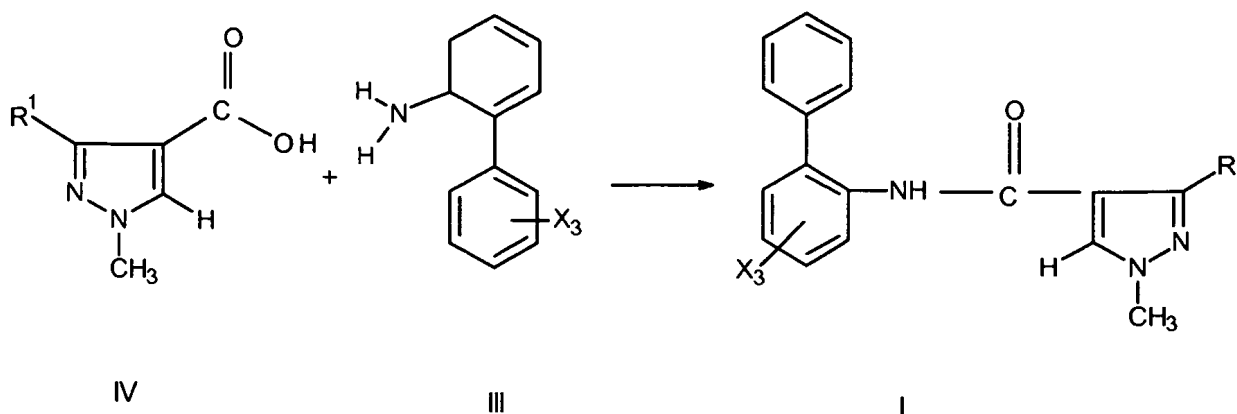
De forma particularmente preferente se usan trietilamina y piridina.

Las bases se emplean en general en cantidades equimolares en relación con el compuesto II. Pero se pueden usar también en un exceso del 5 % en moles al 30 % en moles, preferentemente del 5 % en moles al 10 % en moles o, en el caso del uso de aminas terciarias, eventualmente como disolvente.

Los reactantes se hacen reaccionar entre sí en general en cantidades equimolares. Para el rendimiento puede ser ventajoso emplear II en un exceso del 1 % en moles al 20 % en moles, preferentemente del 1 % en moles al 10 % en moles con respecto a III.

Las sustancias de partida necesarias para la preparación de los compuestos I de Fórmulas II y III son conocidas o se pueden sintetizar de forma análoga a los compuestos conocidos (Helv. Chim. Acta, 60, 978 (1977); Zh. Org. Khim., 26, 1527 (1990); Heterocycles 26, 1885 (1987); Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim., 2160 (1982); THL 28, 593 (1987); THL 29, 5463 (1988)).

Además se encontró que se obtienen compuestos de Fórmula I al hacer reaccionar de forma conocida ácidos carboxílicos de Fórmula IV con una anilina de Fórmula III en presencia de agentes de deshidratación y eventualmente una base orgánica.



Son disolventes adecuados hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, ciclohexano y éter de petróleo, hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, *o*-, *m*- y *p*-xileno, hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo y clorobenceno, éteres tales como éter de dietilo, éter de diisopropilo, éter de *tert*-butilmetilo, dioxano, anisol y tetrahidrofurano, nitrilos tales como acetonitrilo y propionitrilo, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, dietilcetona y *tert*-butilmetilcetona, así como dimetilsulfóxido y dimetilformamida, de forma particularmente preferente cloruro de metileno, tolueno y tetrahidrofurano.

Se pueden usar también mezclas de los disolventes mencionados.

Como agentes de deshidratación se consideran 1,1'-carbonildiimidazol, cloruro de bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosforilo, carbodiimidas tales como *N,N*-díciclohexilcarbodiimida y *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-etilcarbodiimida, sales de fosfonio tales como hexafluorofosfato de (benzotriazol-1-iloxi)tris(dimetilamino)fosfonio, hexafluorofosfato de bromotripirrolidinofosfonio, hexafluorofosfato de bromotris(dimetilamino)fosfonio y hexafluorofosfato de clortripirrolidinofosfonio, sales de uronio y tiuronio tales como hexafluorofosfato de *O*-(benzotriazol-1-il)-*N,N,N,N'*-tetrametiluronio, hexafluorofosfato de *O*-(7-azabenzotriazol-1-il)-*N,N,N,N'*-tetrametiluronio, tetrafluoroborato de *S*-(1-oxido-2-piridil)-*N,N,N,N'*-tetrametiluronio, tetrafluoroborato de *O*-(2-oxo-1(2*H*))piridil)-*N,N,N,N'*-tetrametiluronio, tetrafluoroborato de *O*-[(etoxicarbonil)ciano-metilenamino]-*N,N,N,N'*-tetrametiluronio, sales de carbenio tales como hexafluorofosfato de (benzotriazol-1-iloxi)dipirrolidinocarbenio, hexafluorofosfato de (benzotriazol-1-iloxi)dipiperidinocarbenio, tetrafluoroborato de *O*-(3,4-dihidro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-il)-*N,N,N,N'*-tetrametiluronio, tetrafluoroborato de cloro-*N,N,N,N'*-bis(tetrametilen)formamidinio, hexafluorofosfato de clorodipirrolidinocarbenio, tetrafluoroborato de cloro-*N,N,N,N'*-bis(pentametilen)formamidinio, sales de imidazolio tales como tetrafluoroborato de 2-cloro-1,3-dimetilimidazolidinio, preferentemente 1,1'-carbonildiimidazol, cloruro de bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosforilo, *N,N'*-díciclohexilcarbodiimida y *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-etilcarbodiimida.

Como bases orgánicas se consideran aminas terciarias tales como trimetilamina, trietilamina, di-isopropilamina y *N*-metilpiperidina, piridina, piridinas sustituidas tales como colidina, lutidina y 4-dimetilaminopiridina así como aminas bicíclicas. De forma particularmente preferente se usan trietilamina y piridina. Las bases se emplean en general en un exceso del 10 % en moles al 200 % en moles, preferentemente del 50 % en moles al 150 % en moles en relación con el compuesto IV.

En general, los reactantes se hacen reaccionar entre sí en cantidades equimolares. Para el rendimiento puede ser ventajoso emplear uno de los compuestos en un exceso del 1 % en moles al 20 % en moles, preferentemente del 1 % en moles al 10 % en moles. Los agentes de deshidratación se emplean en general en un exceso del 5 % en moles al 100 % en moles, preferentemente del 5 % en moles al 60 % en moles.

Las sustancias de partida necesarias para la preparación de los compuestos I de Fórmulas III y IV son conocidas o se pueden sintetizar de forma análoga a los compuestos conocidos.

En relación con el efecto biológico de los compuestos I se prefieren los siguientes significados de las variables y, de hecho, respectivamente en solitario o en combinación:

X flúor;

R<sup>1</sup> difluorometilo.

Los restos X se encuentran preferentemente en posición 2,4,5 o 3,4,5, en particular en posición 3,4,5.

En particular, en relación con su uso como fungicidas se prefieren los compuestos de las fórmulas generales I-A:

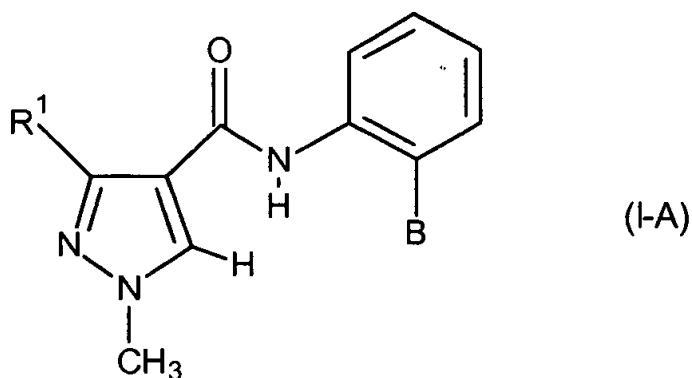


Tabla A

Tabla 1:

Compuestos de la fórmula general I-A, en la que R <sup>1</sup> y B para cada compuesto individual se corresponden, respectivamente, con una línea de la Tabla A.		
Nº	B	R <sup>1</sup>
23	2,3,4-triclorofenilo	CF <sub>3</sub>
24	2,3,5-triclorofenilo	CF <sub>3</sub>
25	2,3,6-triclorofenilo	CF <sub>3</sub>
26	2,4,5-triclorofenilo	CF <sub>3</sub>
27	2,4,6-triclorofenilo	CF <sub>3</sub>
28	3,4,5-triclorofenilo	CF <sub>3</sub>
29	2,3,4-trifluorofenilo	CF <sub>3</sub>
30	2,3,5-trifluorofenilo	CF <sub>3</sub>
31	2,3,6-trifluorofenilo	CF <sub>3</sub>
32	2,4,5-trifluorofenilo	CF <sub>3</sub>
33	2,4,6-trifluorofenilo	CF <sub>3</sub>
34	3,4,5-trifluorofenilo	CF <sub>3</sub>
35	2-cloro-3,4-difluorofenilo	CF <sub>3</sub>
36	2-cloro-4,5-difluorofenilo	CF <sub>3</sub>
37	2-cloro-5,6-difluorofenilo	CF <sub>3</sub>
38	2-cloro-3,5-difluorofenilo	CF <sub>3</sub>
39	2-cloro-3,6-difluorofenilo	CF <sub>3</sub>
40	2-cloro-4,6-difluorofenilo	CF <sub>3</sub>
41	3-cloro-2,4-difluorofenilo	CF <sub>3</sub>
42	3-cloro-2,5-difluorofenilo	CF <sub>3</sub>
43	3-cloro-2,6-difluorofenilo	CF <sub>3</sub>
44	3-cloro-4,5-difluorofenilo	CF <sub>3</sub>
45	3-cloro-4,6-difluorofenilo	CF <sub>3</sub>
46	3-cloro-5,6-difluorofenilo	CF <sub>3</sub>
47	4-cloro-2,3-difluorofenilo	CF <sub>3</sub>
48	4-cloro-2,5-difluorofenilo	CF <sub>3</sub>
49	4-cloro-2,6-difluorofenilo	CF <sub>3</sub>
50	4-cloro-3,5-difluorofenilo	CF <sub>3</sub>
51	2-fluoro-3,4-diclorofenilo	CF <sub>3</sub>
52	2-fluoro-4,5-diclorofenilo	CF <sub>3</sub>
53	2-fluoro-5,6-diclorofenilo	CF <sub>3</sub>
54	2-fluoro-3,5-diclorofenilo	CF <sub>3</sub>
55	2-fluoro-3,6-diclorofenilo	CF <sub>3</sub>

ES 2 524 606 T3

(cont.)

56	2-fluoro-4,6-diclorofenilo	CF <sub>3</sub>
57	3-fluoro-2,4-diclorofenilo	CF <sub>3</sub>
58	3-fluoro-2,5-diclorofenilo	CF <sub>3</sub>
59	3-fluoro-2,6-diclorofenilo	CF <sub>3</sub>
60	3-fluoro-4,5-diclorofenilo	CF <sub>3</sub>
61	3-fluoro-4,6-diclorofenilo	CF <sub>3</sub>
62	3-fluoro-5,6-diclorofenilo	CF <sub>3</sub>
63	4-fluoro-2,3-diclorofenilo	CF <sub>3</sub>
64	4-fluoro-2,5-diclorofenilo	CF <sub>3</sub>
65	4-fluoro-2,6-diclorofenilo	CF <sub>3</sub>
66	4-fluoro-3,5-diclorofenilo	CF <sub>3</sub>
89	2,3,4-triclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
90	2,3,5-triclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
91	2,3,6-triclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
92	2,4,5-triclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
93	2,4,6-triclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
94	3,4,5-triclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
95	2,3,4-trifluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
96	2,3,5-trifluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
97	2,3,6-trifluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
98	2,4,5-trifluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
99	2,4,6-trifluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
100	3,4,5-trifluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
101	2-cloro-3,4-difluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
102	2-cloro-4,5-difluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
103	2-cloro-5,6-difluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
104	2-cloro-3,5-difluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
105	2-cloro-3,6-difluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
106	2-cloro-4,6-difluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
107	3-cloro-2,4-difluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
108	3-cloro-2,5-difluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
109	3-cloro-2,6-difluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
110	3-cloro-4,5-difluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
111	3-cloro-4,6-difluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
112	3-cloro-5,6-difluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
113	4-cloro-2,3-difluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
114	4-cloro-2,5-difluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
115	4-cloro-2,6-difluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
116	4-cloro-3,5-difluorofenilo	CHF <sub>2</sub>
117	2-fluoro-3,4-diclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
118	2-fluoro-4,5-diclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
119	2-fluoro-5,6-diclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
120	2-fluoro-3,5-diclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
121	2-fluoro-3,6-diclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
122	2-fluoro-4,6-diclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
123	3-fluoro-2,4-diclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
124	3-fluoro-2,5-diclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
125	3-fluoro-2,6-diclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
126	3-fluoro-4,5-diclorofenilo	CHF <sub>2</sub>

(cont.)

127	3-fluoro-4,6-diclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
128	3-fluoro-5,6-diclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
129	4-fluoro-2,3-diclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
130	4-fluoro-2,5-diclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
131	4-fluoro-2,6-diclorofenilo	CHF <sub>2</sub>
132	4-fluoro-3,5-diclorofenilo	CHF <sub>2</sub>

Los compuestos I son adecuados como fungicidas. Se caracterizan por una eficacia excelente frente a un amplio espectro de hongos fitopatógenos, en particular de la clase de los *Ascomycetes*, *Deuteromycetes*, *Peronosporomycetes* (sin. *Oomycetes*) y *Basidiomycetes*. En parte tienen eficacia sistémica y se pueden emplear en la protección de plantas como fungicidas de hoja, de suelo y de saneamiento.

Tienen una importancia particular para combatir múltiples hongos en distintas plantas de cultivo tales como trigo, centeno, cebada, avena, arroz, maíz, césped, plátanos, algodón, soja, café, caña de azúcar, uvas, plantas frutales y decorativas y plantas hortícolas, tales como pepinillos, judías, tomates, patatas y calabazas así como en las semillas de estas plantas.

En especial son adecuados para combatir las siguientes enfermedades vegetales:

- especies de *Alternaria* en hortalizas, colza, remolachas azucareras y fruta y arroz (por ejemplo, *A. solani* o *A. alternata* en patatas y otras plantas),
- especies de *Aphanomyces* en remolachas azucareras y hortalizas,
- especies de *Bipolaris* y *Drechslera* en maíz, cereales, arroz y césped (por ejemplo *D. teres* en cebada, *D. tritici-repentis* en trigo),
- *Blumeria graminis* (oidio verdadero) en cereales,
- *Botrytis cinerea* (moho gris) en fresas, hortalizas, flores y vides,
- *Bremia lactucae* en lechuga,
- especies de *Cercospora* en maíz, semillas de soja, arroz y remolachas azucareras (por ejemplo *C. beticola* en remolachas azucareras),
- especies de *Cochliobolus* en maíz, cereales, arroz (por ejemplo, *Cochliobolus sativus* en cereales, *Cochliobolus miyabeanus* en arroz),
- especies de *Colletotricum* en semilla de soja, algodón y otras plantas (por ejemplo *C. acutatum* en distintas plantas),
- especies de *Exserohilum* en maíz,
- *Erysiphe cichoracearum* y *Sphaerotheca fuliginea* en plantas de pepinos,
- especies de *Fusarium* y *Verticillium* (por ejemplo *V. dahliae*) en distintas plantas (por ejemplo, *F. graminearum* en cereales),
- *Gaeumanomyces graminis* en cereales,
- especies de *Gibberella* en cereales y arroz (por ejemplo, *Gibberella fujikuroi* en arroz),
- complejo de manchas en granos en arroz,
- especies de *Helminthosporium* (por ejemplo *H. graminicola*) en maíz y arroz,
- *Microdochium nivale* en cereales,
- especies de *Mycosphaerella* en cereales, plátanos y cacahuetes (*M. graminicola* en trigo, *M. fijiesis* en plátano),
- *Phakopsara pachyrhizi* y *Phakopsara meibomia* en semillas de soja,
- especies de *Phomopsis* en semillas de soja, girasoles y vides (*P. viticola* en vides, *P. helianthi* en girasoles),
- *Phytophthora infestans* en patatas y tomates,
- *Plasmopara viticola* en vides,
- *Podosphaera leucotricha* en manzana,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* en cereales,
- especies de *Pseudoperonospora* en lúpulo y plantas de pepino (por ejemplo, *P. cubensis* en pepino),
- especies de *Puccinia* en cereales, maíz y espárrago (*P. triticea* y *P. striiformis* en cereales, *P. asparagi* en espárrago),
- especies de *Pyrenophora* en cereales,
- *Pyricularia oryzae*, *Corticium sasakii*, *Sarocladium oryzae*, *S. attenuatum*, *Entyloma oryzae* en arroz,
- *Pyricularia grisea* en césped y cereales,
- *Pythium* spp. en césped, arroz, maíz, algodón, colza, girasoles, remolachas azucareras, hortalizas y otras plantas,
- especies de *Rhizoctonia* (por ejemplo *R. solani*) en algodón, arroz, patatas, césped, maíz, colza, patatas, remolachas azucareras, hortalizas y otras plantas,
- especies de *Sclerotinia* (por ejemplo *S. sclerotiorum*) en colza, girasoles y otras plantas,
- *Septoria tritici* y *Stagonospora nodorum* en trigo,
- *Erysiphe* (sin. *Uncinulanecator*) en vid,
- especies de *Setosphaeria* en maíz y césped,

- *Sphacelotheca reilinia* en maíz,
  - especies de *Thievaliopsis* en semillas de soja y algodón,
  - especies de *Tilletia* en cereales,
  - especies de *Ustilago* en cereales, maíz y caña de azúcar y
- 5 - especies de *Venturia* (moteado) en manzana y pera (por ejemplo, *V. inaequalis* en manzana).
- Además, los compuestos I son adecuados para combatir hongos patógenos en la protección de materiales (por ejemplo, madera, papel, dispersiones para la pintura, fibras o tejidos) y en la protección de reservas. En la protección de madera se consideran, en particular, los siguientes hongos patógenos: ascomicetos tales como *Ophiostoma* spp., *Ceratocystis* spp., *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophoma* spp., *Chaetomium* spp., *Humicola* spp.,
- 10 *Petriella* spp., *Trichurus* spp.; basidiomicetos tales como *Coniophora* spp., *Coriolus* spp., *Gloeophyllum* spp., *Lentinus* spp., *Pleurotus* spp., *Poria* spp., *Serpula* spp. y *Tyromyces* spp., deuteromicetos tales como *Aspergillus* spp., *Cladosporium* spp., *Penicillium* spp., *Trichoderma* spp., *Alternaria* spp., *Paecilomyces* spp. y cigomicetos tales como *Mucor* spp., además en la protección de materiales las siguientes levaduras: *Candida* spp. y *Saccharomyces cerevisiae*.
- 15 Los compuestos I se aplican al tratar los hongos o las plantas, simientes, materiales o la tierra a proteger frente al ataque de hongos con una cantidad con efecto fungicida de los principios activos. La aplicación se puede realizar tanto antes como después de la infección de los materiales, plantas o semillas por los hongos.
- Los agentes fungicidas contienen en general entre el 0,1 y el 95 %, preferentemente entre el 0,5 y el 90 % en peso de principio activo.
- 20 Las dosis de aplicación se encuentran, en la aplicación en la fitoprotección, dependiendo del tipo del efecto deseado entre 0,01 y 2,0 kg de principio activo por ha.
- Durante el tratamiento de simiente, por ejemplo mediante espolvoreo, revestimiento o inmersión de simiente se necesitan en general cantidades de principio activo de 1 a 1000 g/100 kg, preferentemente de 5 a 100 g/100 kg de simiente.
- 25 En la aplicación en la protección de materiales o reservas, la dosis de aplicación de principio activo se rige según el tipo del campo de uso y del efecto deseado. Son dosis de aplicación habituales en la protección de materiales, por ejemplo, de 0,001 g a 2 kg, preferentemente de 0,005 g a 1 kg de principio activo por metro cúbico de material tratado.
- 30 Los compuestos I se pueden traspasar a las formulaciones habituales, por ejemplo, soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos finos, polvos, pastas y granulados. La forma de aplicación se rige según el respectivo fin de uso; en cualquier caso debe garantizar una distribución lo más fina y uniforme posible del compuesto de acuerdo con la invención.
- Las formulaciones se preparan de forma en sí conocida, por ejemplo, mediante dilución del principio activo con disolventes y/o vehículos, en caso deseado con uso de emulsionantes y dispersantes. Para esto se consideran
- 35 disolventes/coadyuvantes en esencia:
- agua, disolventes aromáticos (por ejemplo, productos Solvesso, xileno), parafinas (por ejemplo, fracciones de petróleo), alcoholes, (por ejemplo, metanol, butanol, pentanol, alcohol bencílico), cetonas (por ejemplo, ciclohexanona, gamma-butirolactona), pirrolidonas, (NMO, NOP), acetatos (diacetato de glicol), glicoles, amidas de ácidos grasos de dimetilo, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos. Básicamente se pueden usar también
  - 40 mezclas de disolventes.
  - vehículos tales como polvos de minerales naturales (por ejemplo, caolines, tierras arcillosas, talco, creta) y polvos de minerales sintéticos (por ejemplo, dióxido de silicio de alta dispersión, silicatos); emulsionantes tales como emulsionantes no ionógenos y aniónicos (por ejemplo, éter de alcohol graso de polioxietileno, sulfonatos de alquilo y sulfonatos de arilo) y dispersantes tales como licores residuales de sulfito de lignina y metilcelulosa.
- 45 Como sustancias con actividad superficial se consideran sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio de ácido ligninosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido dibutilnaftalensulfónico, sulfonatos de alquilarilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alcohol graso, ácidos grasos y éteres de glicol de alcoholes grasos sulfatados, además productos de condensación de naftaleno sulfonado y derivados de naftaleno con formaldehído, productos de condensación del naftaleno o del ácido naftalenosulfónico con fenol y formaldehído,
- 50 polioxietilenoctilfenoléter, isoocilfenol etoxilado, octilfenol, nonilfenol, alquilfenolpoliglicoléter, tributilfenilpoliglicoléter, triserilfenilpoliglicoléter, alcoholes de poliéter de alquil-arilo, condensados de alcohol y de alcohol graso y óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietilenoalquiléter, polioxipropileno etoxilado, poliglicoleteracetato de alcohol laurílico, éster de sorbitol, licores residuales de sulfito de lignina y metilcelulosa.
- Para la preparación de soluciones directamente pulverizables, emulsiones, pastas o dispersiones en aceite se consideran fracciones de aceite mineral de punto de ebullición de medio a alto, tales como queroseno o aceite diésel, además aceites de alquitrán de hulla así como aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo, tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados o sus
- 55



derivados, metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, ciclohexanona, isoforona, disolventes muy polares, por ejemplo, dimetilsulfóxido, *N*-metilpirrolidona o agua.

Los agentes en polvo, de distribución o de espolvoreo se pueden preparar mediante mezcla o molienda conjunta de las sustancias eficaces con al menos un vehículo sólido.

- 5 Se pueden preparar granulados, por ejemplo, granulados de envoltura, impregnación y homogéneos, mediante unión de los principios activos a vehículos sólidos. Los vehículos sólidos son, por ejemplo, tierras minerales tales como geles de sílice, silicatos, talco, caolín, attaclay, piedra caliza, cal, creta, arcilla ferruginosa, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de calcio y magnesio, óxido de magnesio, plásticos molidos, fertilizantes tales como, por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos vegetales tales como
- 10 harina de cereales, harina de corteza de árbol, madera y cáscara de nuez, polvo de celulosa y otros vehículos sólidos.

Las formulaciones para el tratamiento de simiente pueden contener adicionalmente aglutinantes y/o gelificantes y eventualmente colorantes.

- 15 Se pueden añadir aglutinantes para aumentar la adherencia de los principios activos sobre la simiente después del tratamiento. Son aglutinantes adecuados, por ejemplo, tensioactivos de copolímeros de bloques de OE/OP, pero también alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidonas, poliacrilatos, polimetacrilatos, polibutenos, poliisobutilenos, poliestirenos, polietilenaminas, polietilenamidas, polietileniminas (Lupaso<sup>®</sup>, Polymim<sup>®</sup>), poliéteres, poliuretanos, poli(acetatos de vinilo), tilosa y copolímeros de estos polímeros. Un gelificante adecuado es, por ejemplo, carrageno (Satiagel<sup>®</sup>).

- 20 En general, las formulaciones contienen entre el 0,01 y el 95 % en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 90 % en peso del principio activo. A este respecto, los principios activos se emplean en una pureza del 90 % al 100 %, preferentemente del 95 % al 100 % (según espectro de RMN).

Las concentraciones de principio activo en las preparaciones listas para la aplicación se pueden variar en mayores intervalos. En general, se encuentran entre el 0,0001 y el 10 %, preferentemente entre el 0,01 y el 1 %.

- 25 Los principios activos se pueden usar también con buen éxito en el procedimiento de volumen ultra-bajo (ULV), siendo posible producir formulaciones con más del 95 % en peso de principio activo o incluso el principio activo sin aditivos.

- 30 Para el tratamiento de simiente, las formulaciones correspondientes dan, después de una dilución de dos a diez veces, concentraciones de principio activo del 0,01 al 60 % en peso, preferentemente del 0,1 al 40 % en peso en las preparaciones listas para ser usadas.

Son ejemplos de formulaciones: 1. Productos para la dilución en agua

A) Concentrados solubles en agua (SL)

- 35 10 partes en peso de un compuesto I de acuerdo con la invención se disuelven con 90 partes en peso de agua o un disolvente soluble en agua. Como alternativa se añaden humectantes u otros coadyuvantes. Con la dilución en agua se disuelve el principio activo. De este modo se obtiene una formulación con un contenido de principio activo del 10 % en peso.

B) Concentrados dispersables (DC)

- 40 20 partes en peso de un compuesto I de acuerdo con la invención se disuelven en 70 partes en peso de ciclohexanona con adición de 10 partes en peso de un agente dispersante, por ejemplo polivinilpirrolidona. Con dilución en agua se obtiene una dispersión. El contenido de principio activo asciende al 20 % en peso.

C) Concentrados emulsionables (EC)

- 45 15 partes en peso de un compuesto I de acuerdo con la invención se disuelven en 75 partes en peso de xileno con adición de sulfonato de dodecilbenceno de Ca y etoxilato de aceite de ricino (respectivamente 5 partes en peso). Con la dilución en agua resulta una emulsión. La formulación tiene un contenido de principio activo del 15 % en peso.

D) Emulsiones (EW, EO)

- 50 25 partes en peso de un compuesto I de acuerdo con la invención se disuelven en 35 partes en peso de xileno con adición de sulfonato de dodecilbenceno de Ca y etoxilato de aceite de ricino (respectivamente 5 partes en peso). Esta mezcla se pone mediante una máquina emulsionadora (por ejemplo, Ultraturax) en 30 partes en peso de agua y se trata hasta dar una emulsión homogénea. Con la dilución en agua resulta una emulsión. La formulación tiene un contenido de principio activo del 25 % en peso.

E) Suspensiones (SC, OD)

20 partes en peso de un compuesto I de acuerdo con la invención se trituran con adición de 10 partes en peso de dispersantes y humectantes y 70 partes en peso de agua o un disolvente orgánico en un molino de bolas con mecanismo de agitación hasta dar una suspensión de principio activo fina. Con la dilución en agua resulta una suspensión estable del principio activo. El contenido de principio activo de la formulación asciende al 20 % en peso.

F) Granulados dispersables en agua y solubles en agua (WG, SG)

50 partes en peso de un compuesto I de acuerdo con la invención se muelen de forma fina con adición de 50 partes en peso de dispersantes y humectantes y se preparan mediante aparatos técnicos (por ejemplo, extrusión, torre de pulverización, lecho fluidizado) como granulados dispersables en agua o solubles en agua. Con la dilución en agua resulta una dispersión o solución estable del principio activo. La formulación tiene un contenido de principio activo del 50 % en peso.

G) Polvos dispersables en agua y solubles en agua (WP, SP)

75 partes en peso de un compuesto I de acuerdo con la invención se muelen con adición de 25 partes en peso de dispersantes y humectantes así como gel de ácido silícico en un molino de rotor-estator. Con la dilución en agua resulta una dispersión o solución estable del principio activo. El contenido de principio activo de la formulación asciende al 75 % en peso.

2. Productos para la aplicación directa

H) Polvos (DP)

5 partes en peso de un compuesto I de acuerdo con la invención se muelen de forma fina y se mezclan de forma íntima con 95 partes en peso de caolín de partícula fina. Por ello se obtiene un agente de espolvoreo con un contenido de principio activo del 5 % en peso.

J) Granulados (GR, FG, GG, MG)

0,5 partes en peso de un compuesto I de acuerdo con la invención se muelen de forma fina y se combinan con 99,5 partes en peso de vehículo. A este respecto son procedimientos habituales la extrusión, el secado por pulverización o el lecho fluidizado. Por ello se obtiene un granulado para la aplicación directa con un contenido de principio activo del 0,5 %.

K) Soluciones de ULV (UL)

10 partes en peso de un compuesto I de acuerdo con la invención se disuelven en 90 partes en peso de un disolvente orgánico, por ejemplo, xileno. Por ello se obtiene un producto para la aplicación directa con un contenido de principio activo del 10 % en peso.

Los principios activos se pueden aplicar como tales, en forma de sus formulaciones o las formas de aplicación preparadas a partir de esto, por ejemplo, en forma de soluciones, polvos, suspensiones o dispersiones directamente pulverizables, emulsiones, dispersiones en aceite, pastas, agentes de espolvoreo, agentes de distribución, granulados por pulverización, nebulización, espolvoreo, distribución o vertido. Las formas de aplicación se rigen por completo según los fines de uso; en cualquier caso deben garantizar en la medida de lo posible la distribución más fina de los principios activos de acuerdo con la invención.

Se pueden preparar formas de aplicación acuosas a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvos de inyección, dispersiones en aceite) mediante adición de agua. Para la preparación de emulsiones, pastas o dispersiones en aceite, las sustancias se pueden homogeneizar como tales o disueltas en un aceite o disolvente, mediante humectantes, agentes adherentes, dispersantes o emulsionantes en agua. Pero se pueden preparar también concentrados compuestos de humectantes, agentes adherentes, dispersantes o emulsionantes y eventualmente disolventes o aceite de sustancia activa que son adecuados para la dilución con agua.

Las concentraciones de principio activo en las preparaciones listas para la aplicación se pueden variar en mayores intervalos. En general se encuentran entre el 0,0001 y el 10 %, preferentemente entre el 0,01 y el 1 %.

Los principios activos se pueden usar también con un buen éxito en el procedimiento de volumen ultra bajo (ULV), siendo posible preparar formulaciones con más del 95 % en peso de principio activo o incluso el principio activo sin aditivos.

A los principios activos se pueden añadir aceites de distinto tipo, humectantes, adyuvantes, herbicidas, fungicidas, otros agentes para combatir parásitos, bactericidas, eventualmente también no hasta directamente antes de la aplicación (mezcla en tanque). Estos agentes se pueden mezclar habitualmente con los agentes de acuerdo con la invención en una proporción en peso de 1:100 a 100:1, preferentemente de 1:10 a 10:1.

Como adyuvante en este sentido se consideran en particular: polisiloxanos modificados orgánicamente, por ejemplo, Break Thru S 240<sup>®</sup>; alcoxilatos de alcohol, por ejemplo, Atplus 245<sup>®</sup>, Atplus MBA 1303<sup>®</sup>, Plurafac LF 300<sup>®</sup> y Lutensol ON 30<sup>®</sup>; polímeros de bloques de OE-OP, por ejemplo, Pluronic RPE 2035<sup>®</sup> y Genapol B<sup>®</sup>; etoxilatos de alcohol, por ejemplo, Lutensol XP 80<sup>®</sup>; y sulfosuccinato de dioctilo de sodio, por ejemplo, Leophen RA<sup>®</sup>.

- 5 Los agentes de acuerdo con la invención pueden estar presentes en la forma de aplicación como fungicidas también junto con otros principios activos, por ejemplo, con herbicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento tales como prohexadiona-Ca, fungicidas o también con fertilizantes. En caso de mezcla de los compuestos I o de los agentes que contienen los mismos con uno o varios principios activos adicionales, en particular fungicidas, en muchos casos se puede ampliar el espectro de acción o se pueden prevenir los desarrollos de resistencias. A este respecto, en muchos casos se obtienen efectos sinérgicos.

La siguiente lista de fungicidas con los que se pueden aplicar conjuntamente los compuestos de acuerdo con la invención, ha de explicar las posibilidades de combinación, pero no limitar las mismas:

#### estrobilurinas

- 15 - azoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburina, fluoxastrobina, kresoxima-metilo, metominostrobrina, picoxistrobina, piraclostrobrina, trifloxistrobina, orisastrobina, éster de metilo de ácido (2-cloro-5-[1-(3-metil-benziloxiimino)-etil]-bencil)-carbamiánico, éster de metilo de ácido (2-cloro-5-[1-(6-metil-piridin-2-ilmetoxiimino)-etil]-bencil)-carbamiánico, éster de metilo de ácido 2-(orto-(2,5-dimetilfenil-oximetil)fenil)-3-metoxiacrílico;

#### amidas de ácido carboxílico

- 20 - anilidas de ácido carboxílico: benalaxilo, benodanilo, boscalido, carboxina, mepronilo, fenfuram, fenhexamida, flutolanilo, furametpir, metalaxilo, ofurace, oxadixilo, oxicarboxina, pentiopirad, tifluzamida, tiadinilo, (4'-bromo-bifenil-2-il)-amida de ácido 4-difluorometil-2-metil-tiazol-5-carboxílico, (4'-trifluorometil-bifenil-2-il)-amida de ácido 4-difluorometil-2-metil-tiazol-5-carboxílico, (4'-cloro-3'-fluoro-bifenil-2-il)-amida de ácido 4-difluorometil-2-metil-tiazol-5-carboxílico, (3',4'-dicloro-4-fluoro-bifenil-2-il)-amida de ácido 3-difluorometil-1-metil-pirazol-4-carboxílico, (2-ciano-fenil)-amida de ácido 3,4-dicloro-isotiazol-5-carboxílico;
- 25 - morfolidas de ácido carboxílico: dimetomorf, flumorf;
- amidas de ácido benzoico: flumetover, fluopicolida (picobenzamida), zoxamida;
- otras amidas de ácido carboxílico: carpropamida, diclocimet, mandipropamida, *N*-(2-(4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-fenil)-etil)-2-metanosulfonilamino-3-metil-butiramida, *N*-(2-(4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-fenil)-etil)-2-etanosulfonilamino-3-metil-butiramida;

#### azoles

- 30 - triazoles: bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, enilconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, flusilazol, fluquinconazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimenol, triadimefona, triticonazol;
- 35 - imidazoles: ciazofamida, imazalilo, pefurazoato, procloraz, triflumizol;
- benzimidazoles: benomilo, carbendazima, fuberidazol, tiabendazol;
- otros: etaboxam, etridiazol, himexazol;

#### compuestos de heterociclilo que contienen nitrógeno

- 40 - piridinas: fluazinam, pirifenox, 3-[5-(4-cloro-fenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina;
- pirimidinas: bupirimato, ciprodinilo, ferimzona, fenarimol, mepanipirima, nuarimol, pirimetanilo;
- piperazinas: triforina;
- pirroles: fludioxonilo, fenciclonilo;
- morfolinás: aldimorf, dodemorf, fenpropimorf, tridemorf;
- dicarboximidás: iprodiona, procimidona, vinclozolina;
- 45 - otros: acibenzolar-S-metilo, anilazina, captano, captafol, dazomet, diclomezina, fenoxanilo, folpet, fenpropidina, famoxadona, fenamidona, octilinona, probenazol, proquinazida, piroquilona, quinoxifeno, triciclazol, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-cromen-4-ona, dimetilamida de ácido 3-(3-bromo-6-fluoro-2-metil-indol-1-sulfonil)-[1,2,4]triazol-1-sulfónico;

#### carbamatos y ditiocarbamatos

- 50 - ditiocarbamatos: ferbam, mancozeb, maneb, metiram, metam, propineb, tiram, zineb, ziram;
- carbamatos: dietofencarb, flubentiavalicarb, iprovalicarb, propamocarb, éster de metilo de ácido 3-(4-cloro-fenil)-3-(2-isopropoxycarbonilamino-3-metil-butirilamino)-propiónico, éster de (4-fluorofenilo) de ácido *N*-(1-(1-(4-cianofenil)etanosulfonil)-but-2-il)carbamiánico;

#### otros fungicidas

- guanidinas: dodina, iminoctadina, guazatina;
- antibióticos: kasugamicina, polioxina, estreptomina, validamicina A;
- compuestos organometálicos: sales de fentina;
- compuestos de heterociclilo que contienen azufre: isoprotiolano, ditionona;
- 5 - compuestos de organofósforo: edifenfos, fosetilo, fosetilo-aluminio, iprobenfos, pirazofos, tolclofos-metilo, ácido fosforoso y sus sales;
- compuestos de organocloro: tiofanato metilo, clorotalonilo, diclofluanida, tolilfluanida, flusulfamidas, ftalidas, hexaclorobencenos, pencicurona, quintoceno;
- derivados de nitrofenilo: binapacril, dinocap, dinobutona;
- 10 - principios activos inorgánicos: caldo bordelés, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxicluro de cobre, sulfato de cobre básico, azufre,
- otros: espiroxamina, ciflufenamida, cimoxanilo, metrafenona.

Ejemplos de síntesis

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención):

- 15 (3'-cloro-4'-fluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxílico

A una solución de 0,30 g de ácido 1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxílico y 0,43 g de trietilamina en 30 ml de diclorometano se pusieron a temperatura ambiente 0,47 g de 3'-cloro-4'-fluoro-2-aminobifenilo y 0,82 g de cloruro de bis-(2-oxo-3-oxazolidinil)fosforilo. La mezcla se agitó durante 12 horas a temperatura ambiente. Después se lavó sucesivamente dos veces con ácido clorhídrico diluido, dos veces con solución acuosa de hidrogenocarbonato sódico y una vez con agua. La fase orgánica se secó y se concentró. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía en columna con ciclohexano/*terc*-butiléter de metilo 1:2 en gel de sílice. Por ello se obtuvieron 0,56 g del producto deseado en forma de cristales blancos de punto de fusión 177-180 °C.

20

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención):

(3'-cloro-4'-fluorobifenil-2-il)-amida de ácido 3-fluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico

25 A una solución de 0,33 g de 3'-cloro-4'-fluoro-2-aminobifenilo y 0,18 g de piridina en 10 ml de tolueno se añadieron gota a gota a temperatura ambiente 0,27 g de cloruro de ácido 3-fluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico y se continuó agitando la mezcla durante 16 horas a temperatura ambiente. Se añadieron 10 ml de tetrahidrofurano y 30 ml de *terc*-butiléter de metilo y la fase orgánica se lavó sucesivamente con ácido clorhídrico al 2 %, dos veces con hidróxido sódico al 2 % y a continuación con solución acuosa diluida de cloruro sódico. La fase orgánica se secó y se concentró al vacío. El producto en bruto se agitó con 10 ml de éter de diisopropilo, el residuo restante se separó y se secó. A este respecto se obtuvieron 0,46 g del producto deseado en forma de polvo blanco de punto de fusión 133-134 °C.

30

Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención):

(3',4'-diclorobifenil-2-il)-metilamida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico

35 A una solución de 0,02 g de hidruro sódico en 5 ml de *N,N*-dimetilformamida se pusieron con refrigeración con hielo 0,25 g de (3',4'-diclorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico y 0,09 g de yoduro de metilo. La mezcla se continuó agitando durante 12 horas a temperatura ambiente y se mezcló a continuación con ácido clorhídrico al 1 % y se mezcló con *terc*-butiléter de metilo. La fase orgánica se lavó sucesivamente con agua y solución acuosa saturada de cloruro sódico y la solución se concentró al vacío. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía en columna con ciclohexano/acetato de etilo 1:1 en gel de sílice. Por ello se obtuvieron 0,15 g del producto deseado en forma de aceite lechoso.

40

Ejemplo 4 (no de acuerdo con la invención):

(3',4'-diclorobifenil-2-il)-amida de ácido 3-(diclorofluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico

a) (3',4'-diclorobifenil-2-il)-amida de ácido 3-(diclorofluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico

45 Se pusieron 0,37 g del aceite de 4b gota a gota a una solución de 0,36 g de 3',4'-dicloro-2-aminobifenilo y 0,18 g de piridina en 10 ml de tolueno y la mezcla de reacción se continuó agitando durante 16 horas a temperatura ambiente. Después se añadieron 10 ml de tetrahidrofurano y 30 ml de *terc*-butiléter de metilo. La fase orgánica se lavó sucesivamente con ácido clorhídrico al 2 %, dos veces con solución acuosa de hidrogenocarbonato sódico y con solución acuosa diluida de cloruro sódico. La fase orgánica se secó y se concentró a presión reducida. El producto en bruto se agitó con 10 ml de éter de diisopropilo, el residuo restante se separó y se secó. A este respecto se obtuvieron 0,48 g del producto deseado en forma de polvo blanco de punto de fusión 145-146 °C.

50

b) cloruro de ácido 3-diclorofluorometil-1-metil-4-pirazolcarboxílico

Una mezcla de 5,3 g de ácido 3-diclorofluorometil-1-metil-4-pirazolcarboxílico y 27,8 g de cloruro de tionilo se calentó

a reflujo durante 2 horas. A continuación se sometió a rotavapor la mezcla de reacción y se codestiló dos veces con 50 ml de tolueno. El aceite aislado se continuó haciendo reaccionar directamente sin purificación adicional.

c) ácido 3-diclorofluorometil-1-metil-4-pirazolcarboxílico

5 A una mezcla de 5,13 g de silanolato de trimetilo de potasio y 100 ml de tetrahidrofurano se añadió gota a gota a temperatura ambiente una solución de 10,20 g de éster de etilo de ácido 3-diclorofluorometil-1-metil-4-carboxílico en 20 ml de tetrahidrofurano y la mezcla se continuó agitando durante 12 horas a temperatura ambiente. El precipitado se separó, se lavó con tetrahidrofurano y se secó a presión reducida. El sólido obtenido se disolvió en 200 ml de agua helada y la solución se ajustó a pH 2 con ácido clorhídrico al 10 %. El precipitado se extrajo dos veces con *tert*-butiléter de metilo y se lavaron las fases orgánicas combinadas con solución acuosa saturada de cloruro sódico. 10 Después del secado y la evaporación del disolvente a presión reducida se aislaron 5,50 g del anterior ácido en forma de polvo blanco de punto de fusión 167-169 °C.

Según las instrucciones indicadas en el presente documento se prepararon los compuestos de Fórmula general I indicados en la siguiente Tabla 9.

Tabla 9

Ejemplo	R <sup>1</sup>	X	Caracterización (punto de fusión o RMN de <sup>1</sup> H)
9.7	CF <sub>3</sub>	3,4,5-F <sub>3</sub>	120-124 °C
9.8	CF <sub>3</sub>	2,4,5-F <sub>3</sub>	110-113 °C
9.10	CF <sub>3</sub>	2,3,4-F <sub>3</sub>	123-125 °C
9.12	CHF <sub>2</sub>	3,4,5-F <sub>3</sub>	113-116 °C
9.13	CHF <sub>2</sub>	2,4,5-F <sub>3</sub>	RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ): δ = 8,20 (d, 1H), 7,95 (s, 1H), 7,80 (sa, 1H), 7,45 (m, 1H), 7,25 (m, 2H), 7,15 (m, 1H), 7,00 (m, 1H), 6,62 (t, 1H), 3,90 (s, 3H)

15

Ejemplos de aplicación

El efecto fungicida de los compuestos I de acuerdo con la invención se ha podido demostrar mediante los siguientes ensayos:

20 Los principios activos se prepararon como una solución madre con 25 mg de principio activo que se rellenó con una mezcla de acetona y/o dimetilsulfóxido y el emulsionante Uniperol<sup>®</sup> EL (humectante con efecto emulsionante y dispersante a base de alquilfenoles etoxilados) en una proporción de volumen de disolvente-emulsionante de 99 a 1 hasta 10 ml. A continuación se rellenó con agua hasta 100 ml. Esta solución madre se diluyó con la mezcla descrita de disolvente-emulsionante-agua hasta la concentración de principio activo deseada.

#### Eficacia contra el moho gris en hojas de pimiento causado por *Botrytis cinerea* con aplicación protectora

25 Se pulverizaron pimientos de semillero de la variedad "Neusiedler Ideal Elite", después de que se hubieran desarrollado bien 2 - 3 hojas, con una suspensión acuosa en la concentración de principio activo que se indica más adelante hasta la humedad de goteo. Al día siguiente se inoculó a las plantas tratadas una suspensión de esporas de *Botrytis cinerea* que contenía  $1,7 \times 10^6$  esporas/ml en una solución acuosa al 2 % de biomalta. A continuación se pusieron las plantas de ensayo en una cámara climática con 22 a 24 °C, oscuridad y gran humedad del aire. 30 Después de 5 días se pudo establecer el grado de la infestación fúngica en las hojas visualmente en %.

En este ensayo, las plantas tratadas con 250 mg/l de los compuestos 9.12 y 9.13 de la Tabla 9 mostraron como máximo el 20 % de infestación, mientras que las plantas no tratadas estaban infestadas en hasta el 90 %.

#### Eficacia contra la enfermedad de mancha foliar en trigo causada por *Leptosphaeria nodorum*

35 Se pulverizaron hasta la humedad de goteo macetas con plantas de trigo de la variedad "Kanzler" con una suspensión acuosa en la concentración de principio activo indicada más adelante. Al día siguiente se inoculó a las macetas una suspensión acuosa de esporas de *Leptosphaeria nodorum* (sin. *Stagonospora nodorum*, *Septoria nodorum*). A continuación se colocaron las plantas en una cámara a 20 °C y máxima humedad del aire. Después de 8 días, la enfermedad de mancha foliar se había desarrollado tan intensamente en las plantas de control no tratadas pero infectadas, de tal manera que se pudo establecer la infestación visualmente en %.

40 En este ensayo, las plantas tratadas con 250 mg/l del compuesto 9.13 de la Tabla 9 mostraron como máximo el 20 % de infestación, mientras que las plantas no tratadas estaban infestadas en hasta el 60 %.

#### Eficacia curativa de roya parda del trigo causada por *Puccinia recondita*

45 Se inoculó a hojas de trigo de semillero que había crecido en macetas de la variedad "Kanzler" una suspensión de esporas de la roya parda (*Puccinia recondita*). Después se pusieron las macetas durante 24 horas en una cámara con una elevada humedad del aire (del 90 al 95 %) y de 20 a 22 °C. Durante este tiempo germinaron las esporas y

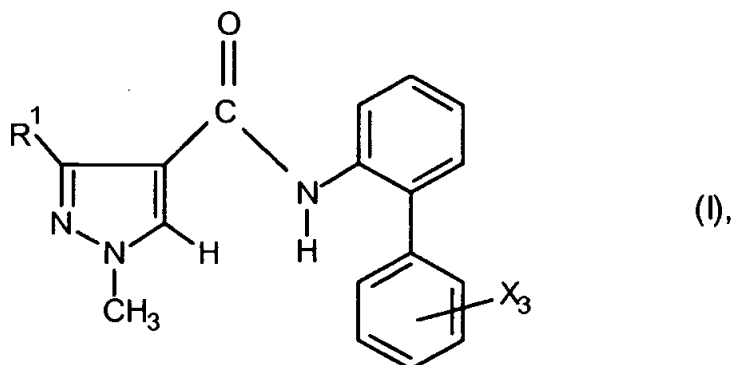
5 los tubos germinales penetraron en el tejido foliar. Al día siguiente se pulverizaron las plantas infectadas con una suspensión acuosa a la concentración de principio activo indicada más adelante hasta la humedad de goteo. La suspensión o emulsión se preparó tal como se ha descrito anteriormente. Después del secado inicial de la capa pulverizada se cultivaron las plantas de ensayo en el invernadero a temperaturas entre 20 y 22 °C y del 65 al 70 % de humedad relativa del aire durante 7 días. Entonces se estableció el grado de la formación del hongo de la roya sobre las hojas.

En este ensayo, las plantas tratadas con 250 mg/l de los compuestos 9.7, 9.8, 9.10, 9.12 y 9.13 de la Tabla 9 mostraron como máximo el 20 % de infestación, mientras que las plantas no tratadas estaban infestadas en hasta el 90 %.

10

## REIVINDICACIONES

1. Anilidas de ácido pirazolcarboxílico de Fórmula I



en la que

5 X significa flúor o cloro, pudiendo tener los restos X distintos significados y

R<sup>1</sup> significa difluorometilo o trifluorometilo.

2. Anilidas de ácido pirazolcarboxílico de Fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, seleccionadas del grupo compuesto por

(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico,

10 (2',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico,

(2',3',4'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico,

(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-difluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico y

(2',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-difluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico.

15 3. Agente para combatir hongos patógenos que contiene una cantidad fungicida de un compuesto de Fórmula I de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 y al menos un aditivo inerte.

4. Agente de acuerdo con la reivindicación 3 que contiene adicionalmente otro principio activo.

20 5. Procedimiento para combatir hongos perjudiciales fitopatógenos, **caracterizado por que** se tratan los hongos patógenos, su hábitat y/o los materiales, las plantas, el suelo o las simientes a proteger frente a la infestación por hongos con una cantidad con efecto fungicida de un compuesto de Fórmula I de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2.

6. Uso de los compuestos I de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 para combatir hongos perjudiciales fitopatógenos.

7. Simiente que contiene un compuesto de Fórmula I de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en una cantidad de 1 a 1000 g/100 kg.