



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 436**

51 Int. Cl.:
C07D 231/14 (2006.01)
A01N 43/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03742451 .2**
96 Fecha de presentación : **06.02.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1490342**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2004**

54 Título: **Pirazolil carboxanilidas disustituidas.**

30 Prioridad: **19.02.2002 DE 102 06 794**
08.04.2002 DE 102 15 292

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.04.2011

73 Titular/es: **Bayer CropScience AG.**
Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Monheim, DE

72 Inventor/es: **Dunkel, Ralf;**
Rieck, Heiko;
Elbe, Hans-Ludwig;
Wachendorff-Neumann, Ulrike y
Kuck, Karl-Heinz

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 356 436 T3

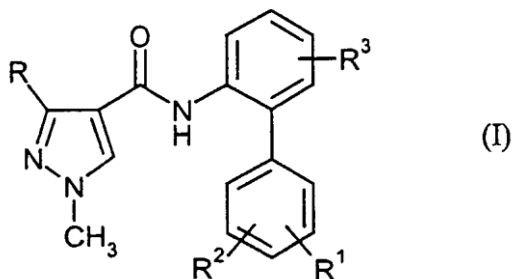
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

La presente invención se refiere a nuevas pirazolilcarboxanilidas, a varios procedimientos para su preparación y a su uso para combatir microorganismos dañinos en la protección de plantas y la protección de materiales.

5 Es conocido que numerosas carboxanilidas poseen propiedades fungicidas (véanse, por ejemplo, los documentos EP 0545099 y JP 9132567). La eficacia de las sustancias descritas en ellos es buena, pero en algunos casos deja que desear a bajas cantidades de aplicación.

Ahora se han descubierto nuevas pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I)



en la que

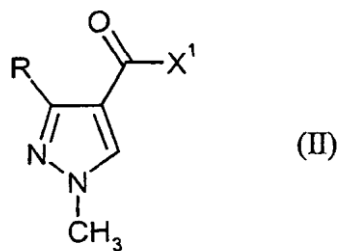
10 R representa difluorometilo o trifluorometilo,

R¹ y R² representan independientemente entre sí halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₄, alquil-C₁-C₄-tio, alquil-C₁-C₄-sulfonilo, cicloalquilo C₃-C₆, o haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, haloalquil-C₁-C₄-tio o haloalquil-C₁-C₄-sulfonilo con 1 a 5 átomos de halógeno, respectivamente,

R³ representa flúor.

15 Asimismo se ha descubierto que las pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) se obtienen

a) por reacción de haluros de ácido pirazolilcarboxílico de fórmula (II)

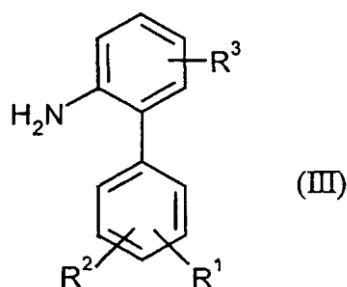


en la que

R presenta el significado antes indicado,

20 X¹ representa halógeno,

con derivados de anilina de fórmula (III)

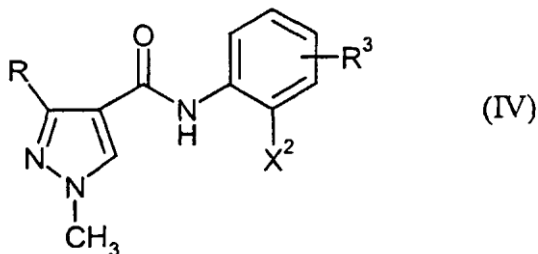


en la que

R^1 , R^2 y R^3 tienen los significados antes indicados,

dado el caso en presencia de un neutralizador de ácido y, dado el caso, en presencia de un diluyente, o

b) por reacción de halopirazolcarboxanilidas de fórmula (IV)



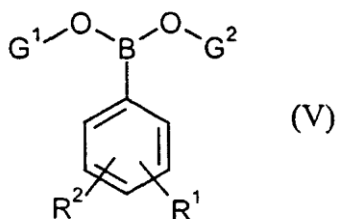
5

en la que

R y R^3 tienen los significados antes indicados,

X^2 representa bromo o yodo,

con derivados del ácido bórico de fórmula (V)



10

en la que

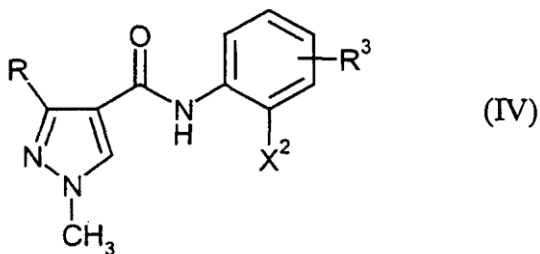
R^1 y R^2 tienen los significados antes indicados,

G^1 y G^2 representan respectivamente hidrógeno o, juntos, tetrametiletileno,

15

en presencia de un catalizador, dado el caso en presencia de un neutralizador de ácido y, dado el caso, en presencia de un diluyente, o

c) por reacción de halopirazolcarboxanilidas de fórmula (IV)



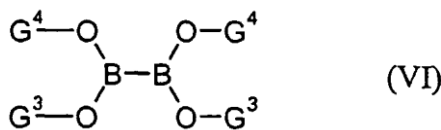
en la que

R y R^3 tienen los significados antes indicados,

20

X^2 representa bromo o yodo,

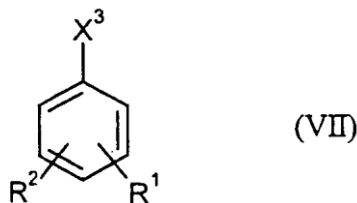
en una primera etapa con un derivado de diborano de fórmula (VI)



en la que

G^3 y G^4 representan respectivamente alquilo o, juntos, alcanodiilo,

- 5 en presencia de un catalizador, dado el caso en presencia de un neutralizador de ácido y, dado el caso, en presencia de un diluyente, y por reacción sin purificación en una segunda etapa con derivados de halobenceno de fórmula (VII)



en la que

R^1 y R^2 tienen los significados antes indicados y

X^3 representa bromo, yodo o trifluorometilsulfonilo,

- 10 en presencia de un catalizador, dado el caso en presencia de un neutralizador de ácido y, dado el caso, en presencia de un diluyente.

Por último, se ha descubierto que las nuevas pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) poseen excelentes propiedades microbicidas y que se pueden usar para combatir microorganismos no deseados tanto en la protección de plantas como en la protección de materiales.

- 15 Sorprendentemente, las pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) de acuerdo con la invención muestran una eficacia fungicida bastante mayor que los principios activos ya conocidos con una estructura similar y la misma línea de actividad.

Las pirazolilcarboxanilidas de acuerdo con la invención vienen definidas de forma general por la fórmula (I).

Se prefieren las pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) en la que

- 20 R representa difluorometilo o trifluorometilo,

R^1 y R^2 representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, ciclopropilo, trifluorometilo, triclorometilo, trifluoroetilo, difluorometoxi, trifluorometoxi, difluoroclorometoxi, trifluoroetoxi, difluorometiltio, difluoroclorometiltio o trifluorometiltio,

- 25 R^3 representa flúor.

Se prefieren especialmente las pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) en la que

R representa difluorometilo o trifluorometilo,

R^1 y R^2 representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, difluorometoxi o trifluorometoxi,

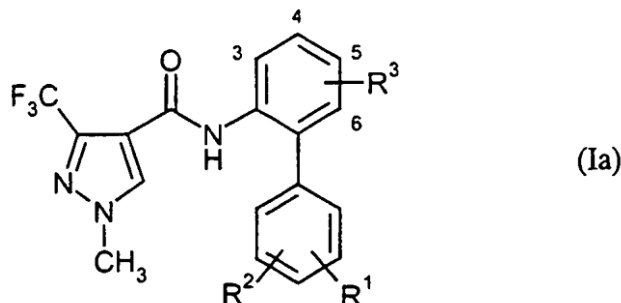
- 30 R^3 representa flúor.

Se prefieren muy especialmente las pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) en la que R^1 representa flúor y R^2 , cloro.

Se prefieren muy especialmente las pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) en la que R^1 representa flúor y R^2 , flúor.

Se prefieren muy especialmente las pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) en la que R¹ representa metilo o trifluorometilo.

El objeto de la invención son preferentemente compuestos de fórmula (Ia)

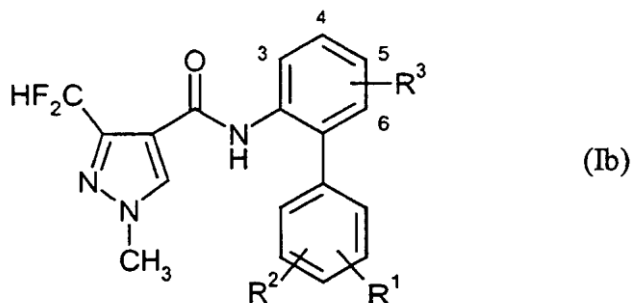


5 en la que

R¹ y R² representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, triclorometilo, trifluoroetilo, ciclopropilo, metoxi, etoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, difluoroclorometoxi, trifluoroetoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, difluorometiltio, difluoroclorometiltio, trifluorometiltio y

10 R³ representa flúor.

Preferentemente también son objeto de la presente invención los compuestos de fórmula (Ib)



en la que

15 R¹ y R² representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, triclorometilo, trifluoroetilo, ciclopropilo, metoxi, etoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, difluoroclorometoxi, trifluoroetoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, difluorometiltio, difluoroclorometiltio, trifluorometiltio y

R³ representa flúor.

La presente solicitud se refiere especialmente a compuestos de fórmula (Ia) en la que

20 R¹ y R² representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, difluorometoxi o trifluorometoxi y

R³ representa flúor.

La presente solicitud se refiere también especialmente a compuestos de fórmula (Ib) en la que

25 R¹ y R² son iguales o diferentes y representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, difluorometoxi o trifluorometoxi y

R³ representa flúor.

La presente solicitud se refiere con muy especial preferencia a compuestos de fórmula (Ia) en la que

R¹ y R² representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, difluorometoxi o

trifluorometoxi y

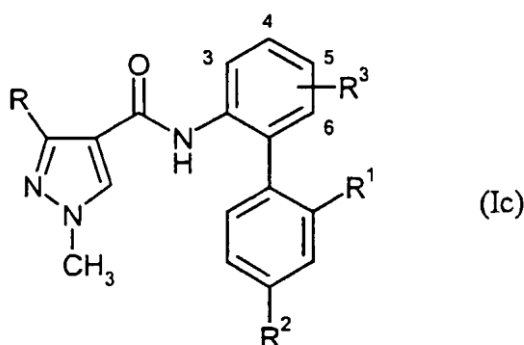
R³ representa 3-fluoro o 5-fluoro.

La presente solicitud se refiere con muy especial preferencia también a compuestos de fórmula (Ib) en la que

5 R¹ y R² representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, difluorometoxi o trifluorometoxi y

R³ representa 3-fluoro o 5-fluoro.

Además se prefieren los compuestos de fórmula (Ic)



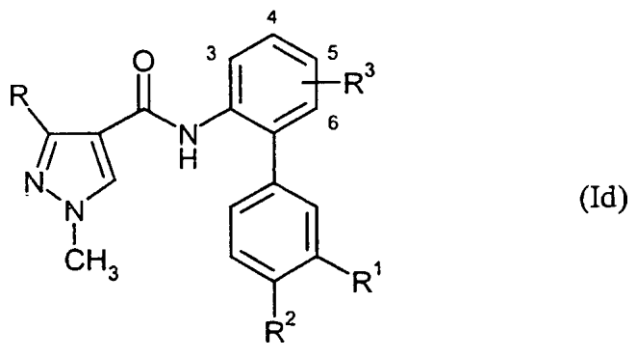
en la que

10 R representa difluorometilo o trifluorometilo,

R¹ y R² representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, triclorometilo, trifluoroetilo, ciclopropilo, metoxi, etoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, difluoroclorometoxi, trifluoroetoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, difluorometiltio, difluoroclorometiltio, trifluorometiltio y

15 R³ representa flúor.

Además se prefieren los compuestos de fórmula (Id)



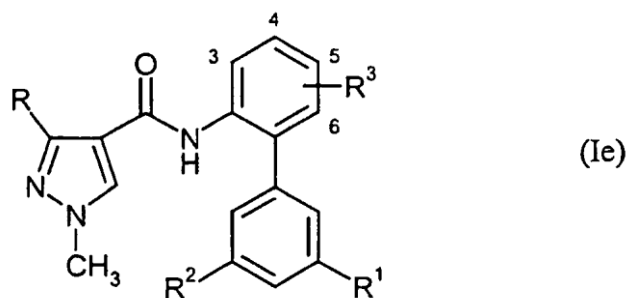
en la que

R representa difluorometilo o trifluorometilo,

20 R¹ y R² representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, triclorometilo, trifluoroetilo, ciclopropilo, metoxi, etoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, difluoroclorometoxi, trifluoroetoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, difluorometiltio, difluoroclorometiltio, trifluorometiltio y

R³ representa flúor.

25 Además se prefieren los compuestos de fórmula (Ie)



en la que

R representa difluorometilo o trifluorometilo,

5 R¹ y R² representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, triclorometilo, trifluoroetilo, ciclopropilo, metoxi, etoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, difluoroclorometoxi, trifluoroetoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, difluorometiltio, difluoroclorometiltio, trifluorometiltio y

R³ representa flúor.

La presente solicitud se refiere especialmente a compuestos de fórmula (Ic) en la que

10 R representa difluorometilo o trifluorometilo,

R¹ y R² representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, difluorometoxi o trifluorometoxi y

R³ representa flúor.

La presente solicitud se refiere también especialmente a compuestos de fórmula (Id) en la que

15 R representa difluorometilo o trifluorometilo,

R¹ y R² son iguales o diferentes y representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, difluorometoxi o trifluorometoxi y

R³ representa flúor.

La presente solicitud se refiere también especialmente a compuestos de fórmula (Id) en la que

20 R representa difluorometilo o trifluorometilo,

R¹ y R² son iguales o diferentes y representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, difluorometoxi o trifluorometoxi y

R³ representa flúor.

La presente solicitud se refiere con muy especial preferencia a compuestos de fórmula (Ie) en la que

25 R representa difluorometilo o trifluorometilo,

R¹ y R² representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, difluorometoxi o trifluorometoxi y

R³ representa 3-fluoro o 5-fluoro.

La presente solicitud también se refiere con muy especial preferencia a compuestos de fórmula (Id) en la que

30 R representa difluorometilo o trifluorometilo,

R¹ y R² representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, difluorometoxi o trifluorometoxi y

R³ representa 3-fluoro o 5-fluoro.

La presente solicitud también se refiere con muy especial preferencia a compuestos de fórmula (Ie) en la que

R representa difluorometilo o trifluorometilo,

R¹ y R² representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, difluorometoxi o trifluorometoxi y

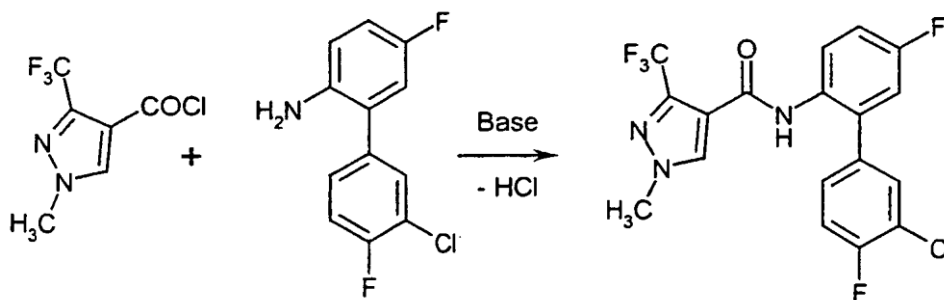
5 R³ representa 3-fluoro o 5-fluoro.

Las definiciones de restos y/o las indicaciones dadas anteriormente en general o en intervalos preferidos se pueden combinar aleatoriamente entre sí, es decir, también entre los intervalos e intervalos preferidos correspondientes. Son válidas de forma correspondiente para los productos finales, así como para los precursores y los productos intermedios. Algunas definiciones aisladas también se pueden suprimir.

10 Los restos hidrocarbonados saturados, tales como alquilo, también en combinación con heteroátomos como, por ejemplo, en alcoxi, pueden ser, en la medida de lo posible, lineales o ramificados respectivamente.

Los restos sustituidos con halógeno, por ejemplo haloalquilo, están mono- o polihalogenados hasta el número máximo posible de sustituyentes. En el caso de una polihalogenación, los átomos de halógeno pueden ser iguales o diferentes. Halógeno representa flúor, cloro, bromo o yodo, en especial flúor, cloro o bromo.

15 Si se usan, por ejemplo, cloruro de 1-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carbonilo y 3'-cloro-4',5-difluoro-1,1'-bifenil-2-amina como sustancias de partida, así como una base, el curso del procedimiento a) de acuerdo con la invención se puede ilustrar mediante la siguiente ecuación de reacción:

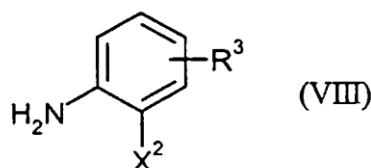


20 Los haluros de ácido pirazolilcarboxílico necesarios como sustancias de partida para la realización del procedimiento a) de acuerdo con la invención vienen definidos de forma general por la fórmula (II). En esta fórmula (II), R representa difluorometilo o trifluorometilo. X¹ representa preferentemente cloro.

25 Los haluros de ácido pirazolilcarboxílico de fórmula (II) son conocidos y/o se pueden preparar según procedimientos conocidos (véanse, por ejemplo, los documentos JP 01290662 y US 5,093,347). Los derivados de anilina necesarios igualmente como sustancias de partida para la realización del procedimiento a) de acuerdo con la invención vienen definidos de forma general por la fórmula (III). En esta fórmula (III), R¹, R² y R³ tienen con preferencia o especial preferencia aquellos significados que se han indicado ya como preferidos o especialmente preferidos, respectivamente, para estos restos en relación con la descripción de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención.

30 Los derivados de anilina de fórmula (III) aún no se conocen y, como compuestos químicos nuevos, son igualmente objeto de la presente solicitud. Se obtienen

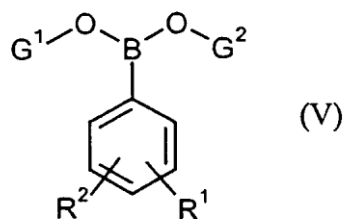
d) por reacción de fluorohaloanilinas de fórmula (VIII)



en la que

R³ y X² tienen los significados antes indicados,

con un derivado de ácido bórico de fórmula (V)



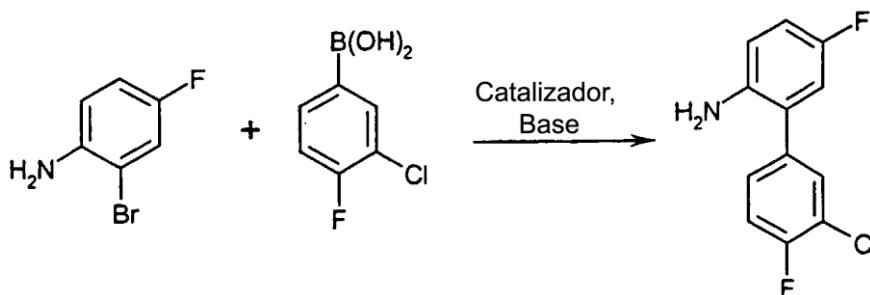
en la que

R¹ y R² tienen los significados antes indicados,

5 G¹ y G² representan respectivamente hidrógeno o, juntos, tetrametiletileno,

en presencia de un catalizador, dado el caso en presencia de un neutralizador de ácido y, dado el caso, en presencia de un diluyente.

10 Si se usan, por ejemplo, 2-bromo-4-fluoroanilina y ácido 3-cloro-4-fluorofenilbórico como sustancias de partida, así como una base, el curso del procedimiento d) de acuerdo con la invención se puede ilustrar mediante la siguiente ecuación de reacción:



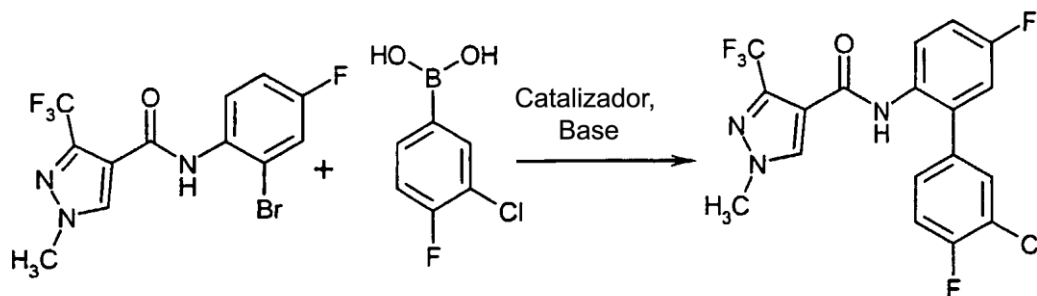
Las fluorohaloanilinas necesarias como sustancias de partida para la realización del procedimiento d) de acuerdo con la invención vienen definidas de forma general por la fórmula (VIII). En esta fórmula (VIII), R³ representa flúor y X², bromo o yodo.

15 Las fluorohaloanilinas de fórmula (VIII) son conocidas o se pueden obtener según procedimientos conocidos (véanse, por ejemplo, el documento US 28939 o J. Org. Chem. 2001, 66, 4525-4542).

20 Los derivados de ácido bórico igualmente necesarios como sustancias de partida para la realización del procedimiento d) de acuerdo con la invención vienen definidos de forma general por la fórmula (V). En esta fórmula (V), R¹ y R² tienen con preferencia o especial preferencia aquellos significados que se han indicado ya como preferidos o especialmente preferidos, respectivamente, para R¹ y R² en relación con la descripción de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención. G¹ y G² representan con preferencia respectivamente hidrógeno o, juntos, tetrametiletileno.

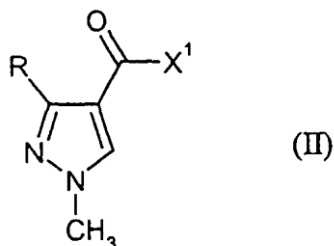
25 Los ácidos bóricos de fórmula (V) son reactivos químicos de síntesis conocidos. También se pueden preparar justo antes de la reacción directamente a partir de derivados de halobenceno y ésteres de ácido bórico y hacer reaccionar posteriormente sin purificación.

Si se usan N-(2-bromo-4-fluorofenil)-1-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida y ácido 3-cloro-4-fluorofenilbórico como sustancias de partida, así como un catalizador y una base, el curso del procedimiento b) de acuerdo con la invención se puede ilustrar mediante la ecuación de reacción siguiente:



5 Las halopirazolcarboxanilidas necesarias como sustancias de partida para la realización del procedimiento b) de acuerdo con la invención vienen definidas de forma general por la fórmula (IV). En esta fórmula (IV), R y R³ tienen con preferencia o especial preferencia aquellos significados que se han indicado ya como preferidos o especialmente preferidos, respectivamente, para estos restos en relación con la descripción de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención. X² representa preferentemente bromo o yodo. Las halopirazolcarboxanilidas de fórmula (IV) aún no se conocen. Son compuestos químicos nuevos e igualmente objeto de la presente solicitud. Se obtienen

e) por reacción de haluros de ácido pirazolcarboxílico de fórmula (II)

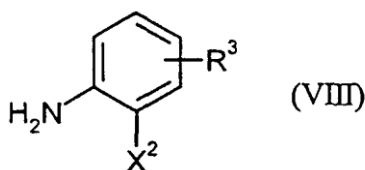


10 en la que

R presenta los significados antes indicados,

X¹ representa halógeno,

con fluorohaloanilinas de fórmula (VIII)

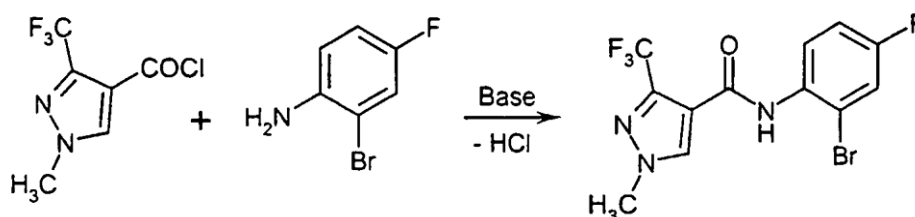


15 en la que

R³ y X² tienen los significados antes indicados,

dado el caso en presencia de un neutralizador de ácido y, dado el caso, en presencia de un diluyente.

20 Si se usan, por ejemplo, cloruro de 1-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carbonilo y 2-bromo-4-fluoroanilina como sustancias de partida, así como una base, el curso del procedimiento e) de acuerdo con la invención se puede ilustrar mediante la ecuación de reacción siguiente:

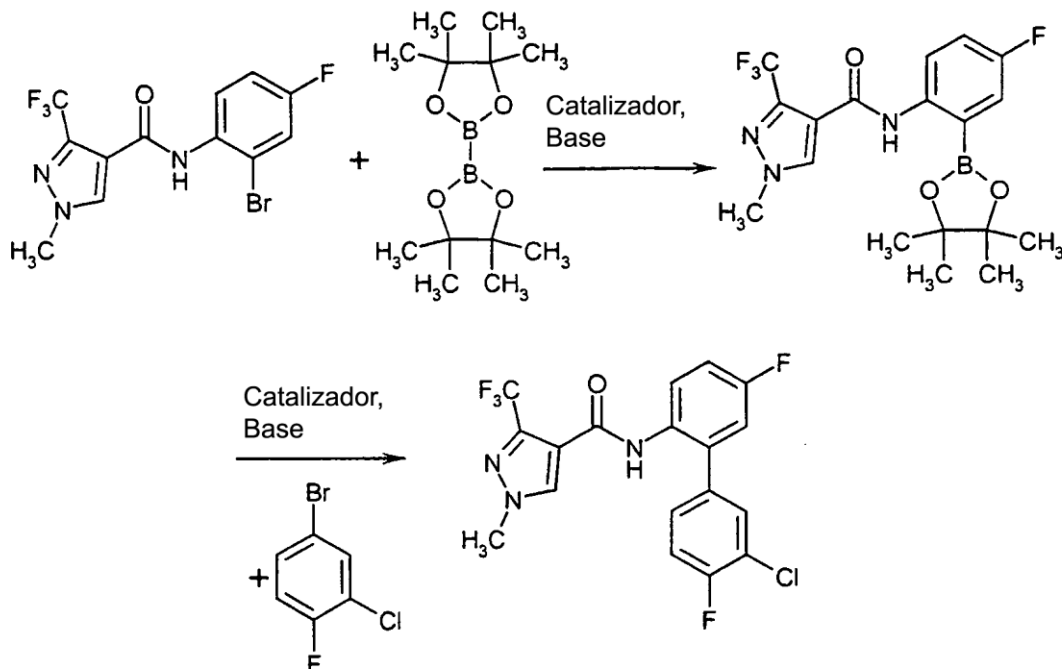


Los haluros de ácido pirazolilcarboxílico de fórmula (II) necesarios como sustancias de partida para la realización del procedimiento e) de acuerdo con la invención se han descrito ya anteriormente en relación con el procedimiento a) de acuerdo con la invención.

5 Las fluorohaloanilinas de fórmula (VIII) necesarias igualmente como sustancias de partida para la realización del procedimiento e) de acuerdo con la invención se han descrito ya anteriormente en relación con el procedimiento d) de acuerdo con la invención.

Los ácidos bóricos de fórmula (V) necesarios igualmente como sustancias de partida para la realización del procedimiento b) de acuerdo con la invención se han descrito ya anteriormente en relación con el procedimiento d) de acuerdo con la invención.

10 Si como sustancias de partida se usan, por ejemplo, N-(2-bromo-4-fluorofenil)-1-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida y 4,4',4',5,5,5',5'-octametil-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolano en la primera etapa y además 4-bromo-2-cloro-1-fluorobenceno en la segunda etapa, así como un catalizador y una base en cada etapa, el curso del procedimiento c) de acuerdo con la invención se puede ilustrar mediante la ecuación de reacción siguiente:



15 Las halopirazolcarboxanilidas de fórmula (IV) necesarias como sustancias de partida para la realización del procedimiento c) de acuerdo con la invención se han descrito ya anteriormente en relación con el procedimiento b) de acuerdo con la invención.

20 Los derivados de diborano necesarios igualmente como sustancias de partida para la realización del procedimiento c) de acuerdo con la invención vienen definidos de forma general por la fórmula (VI). En esta fórmula (VI), G³ y G⁴ representan con preferencia respectivamente metilo, etilo, propilo, butilo o, juntos, tetrametiletileno.

Los derivados de diborano de fórmula (VI) son reactivos químicos de síntesis universalmente conocidos.

25 Los derivados de halobenceno igualmente necesarios como sustancias de partida para la realización del procedimiento c) de acuerdo con la invención vienen definidos de forma general por la fórmula (VII). En esta fórmula (VII), R¹ y R² tienen con preferencia o especial preferencia aquellos significados que se han indicado ya como preferidos o especialmente preferidos, respectivamente, para estos restos en relación con la descripción de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención. X³ representa preferentemente bromo, yodo o trifluorometilsulfonilo.

Los derivados de halobenceno de fórmula (VII) son reactivos químicos de síntesis universalmente conocidos.

30 Como diluyentes para la realización de los procedimientos a) y e) de acuerdo con la invención se consideran todos los disolventes orgánicos inertes. Entre ellos se encuentran preferentemente hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, como, por ejemplo, éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno,

xileno o decalina; hidrocarburos halogenados, como, por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, diclorometano, cloroformo, tetraclorometano, dicloroetano o tricloroetano; éteres, tales como éter dietílico, éter diisopropílico, éter metil-t-butílico, éter metil-t-amílico, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano o anisol; o amidas, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona o triamida del ácido hexametilfosfórico.

5

Los procedimientos a) y e) de acuerdo con la invención se realizan, dado el caso, en presencia de un aceptor de ácido adecuado. Como tal se consideran todas las bases orgánicas o inorgánicas habituales. Entre ellas se encuentran preferentemente hidruros, hidróxidos, amidas, alcoholatos, acetatos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, como, por ejemplo, hidruro sódico, amida sódica, metilato sódico, etilato sódico, terc.-butilato potásico, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, acetato sódico, acetato potásico, acetato cálcico, acetato de amonio, carbonato sódico, carbonato potásico, hidrogenocarbonato potásico, hidrogenocarbonato sódico o carbonato de cesio, así como aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, piridina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilaminopiridina), diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) o diazabicycloundeceno (DBU).

10

Las temperaturas de reacción se pueden variar en un amplio intervalo en la realización de los procedimientos a) y e) de acuerdo con la invención. En general se trabaja a temperaturas de 0 °C a 150 °C, preferentemente a temperaturas de 20 °C a 110 °C.

15

Para la realización del procedimiento a) de acuerdo con la invención para la preparación de los compuestos de fórmula (I) se usan en general por mol del haluro de ácido pirazolilcarboxílico de fórmula (II) entre 0,2 y 5 moles, preferentemente entre 0,5 y 2 moles, del derivado de anilina de fórmula (III).

20

Para la realización del procedimiento e) de acuerdo con la invención para la preparación de los compuestos de fórmula (IV) se usan en general por mol del haluro de ácido pirazolilcarboxílico de fórmula (II) entre 0,2 y 5 moles, preferentemente entre 0,5 y 2 moles, de la fluorohaloanilina de fórmula (VIII).

Como diluyentes para la realización de los procedimientos b), c) y d) de acuerdo con la invención se consideran todos los disolventes orgánicos inertes. Entre ellos se encuentran preferentemente hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, como, por ejemplo, éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o decalina;; éteres, tales como éter dietílico, éter diisopropílico, éter metil-t-butílico, éter metil-t-amílico, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano o anisol; nitrilos, tales como acetonitrilo, propionitrilo, n- o i-butironitrilo o benzonitrilo; amidas, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona o triamida del ácido hexametilfosfórico; ésteres, tales como acetato de metilo o acetato de etilo; sulfóxidos, tales como dimetilsulfóxido; sulfonas, tales como sulfolano; alcoholes, tales como metanol, etanol, n- o i-propanol, n-, i-, s- o t-butanol, etanodiol, propano-1,2-diol, etoxietanol, metoxietanol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol, sus mezclas con agua o agua pura.

25

30

Las temperaturas de reacción pueden variar en un amplio intervalo en la realización de los procedimientos b), c) y d) de acuerdo con la invención. En general se trabaja a temperaturas de 0 °C a 150 °C, preferentemente a temperaturas de 20 °C a 110 °C.

35

Los procedimientos b), c) y d), dado el caso, de acuerdo con la invención se realizan en presencia de un aceptor de ácido adecuado. Como tales se consideran todas las bases orgánicas o inorgánicas habituales. Entre ellas se encuentran preferentemente hidruros, hidróxidos, amidas, alcoholatos, acetatos, fluoruros, fosfatos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, como, por ejemplo, hidruro sódico, amida sódica, diisopropilamida de litio, metilato sódico, etilato sódico, terc.-butilato potásico, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, acetato sódico, acetato potásico, fosfato sódico, fosfato potásico, fluoruro potásico, fluoruro de cesio, carbonato sódico, carbonato potásico, hidrogenocarbonato potásico, hidrogenocarbonato sódico o carbonato de cesio, así como aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, piridina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilaminopiridina), diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) o diazabicycloundeceno (DBU).

40

45

Los procedimientos b), c) y d) de acuerdo con la invención se realizan en presencia de un catalizador, como, por ejemplo, una sal o un complejo de paladio. Entre ellos se encuentran preferentemente cloruro de paladio, acetato de paladio, tetrakis-(trifenilfosfina)-paladio, dicloruro de bis-(trifenilfosfina)-paladio o cloruro de 1,1'-bis-(difenilfosfino)ferroceno-paladio(II).

50

También se puede generar un complejo de paladio en la mezcla de reacción si se añaden por separado a la reacción una sal de paladio y un ligando complejante, como, por ejemplo, trietilfosfano, tri-terc.-butilfosfano, triciclohexilfosfano, 2-(diciclohexilfosfano)-bifenilo, 2-(di-terc.-butilfosfano)-bifenilo, 2-(diciclohexilfosfano)-2'-(N,N-dimetilamino)-bifenilo, trifenilfosfano, tris-(o-tolil)-fosfano, 3-(difenilfosfino)bencenosulfonato sódico, tris-2-(metoxifenil)-fosfano, 2,2'-bis-(difenilfosfano)-1,1'-binaftilo, 1,4-bis-(difenilfosfano)-butano, 1,2-bis-(difenilfosfano)-etano, 1,4-bis-

55

(diciclohexilfosfano)-butano, 1,2-bis-(diciclohexilfosfano)-etano, 2-(diciclohexilfosfano)-2'-(N,N-dimetilamino)-bifenilo, bis-(difenilfosfino)-ferroceno o tris-(2,4-terc.-butilfenil)-fosfito.

5 Para la realización del procedimiento b) de acuerdo con la invención para la preparación de los compuestos de fórmula (I) se usan en general por mol de la halopirazolcarboxanilida de fórmula (IV) entre 1 y 15 moles, preferentemente entre 1 y 5 moles, del derivado de ácido bórico de fórmula (V).

Para la realización del procedimiento c) de acuerdo con la invención para la preparación de los compuestos de fórmula (I) se usan en general por mol de la halopirazolcarboxanilida de fórmula (IV) entre 1 y 15 moles, preferentemente entre 1 y 5 moles, del derivado de diborano de fórmula (VI) y entre 1 y 15 moles, preferentemente entre 1 y 5 moles, del derivado de halobenceno de fórmula (VII).

10 Para la realización del procedimiento d) de acuerdo con la invención para la preparación de los compuestos de fórmula (III) se usan en general por mol de la fluorohaloanilina de fórmula (VIII) entre 1 y 15 moles, preferentemente entre 1 y 5 moles, del derivado de ácido bórico de fórmula (V).

Los procedimientos a), b), c), d) y e) de acuerdo con la invención se realizan en general a presión normal. No obstante, también es posible trabajar a presión aumentada o reducida, en general entre 10 kPa y 1.000 kPa.

15 Las sustancias de acuerdo con la invención presentan un potente efecto microbicida y se pueden usar para combatir microorganismos no deseados, tales como hongos y bacterias, en la protección de plantas y la protección de materiales.

Los fungicidas se pueden usar en la protección de plantas para combatir plasmodioforomicetos, oomicetos, quitridiomycetos, zigomicetos, ascomycetos, basidiomicetos y deuteromicetos.

20 Los bactericidas se pueden usar en la protección de plantas para combatir pseudomonadáceas, rizobiáceas, enterobacteriáceas, corinebacteriáceas y estreptomicetáceas.

A modo de ejemplo pero no de limitación son de mencionar algunos agentes patógenos de enfermedades fúngicas y bacterianas que se incluyen en los términos genéricos antes enumerados:

Especies de *Xanthomonas*, como, por ejemplo, *Xanthomonas campestris pv. oryzae*;

25 especies de *Pseudomonas*, como, por ejemplo, *Pseudomonas syringae pv. lachrymans*;

especies de *Erwinia*, como, por ejemplo, *Erwinia amylovora*;

especies de *Pythium*, como, por ejemplo, *Pythium ultimum*;

especies de *Phytophthora*, como, por ejemplo, *Phytophthora infestans*;

30 especies de *Pseudoperonospora*, como, por ejemplo, *Pseudoperonospora humuli* o *Pseudoperonospora cubensis*;

especies de *Plasmopara*, como, por ejemplo, *Plasmopara viticola*;

especies de *Bremia*, como, por ejemplo, *Bremia lactucae*;

especies de *Peronospora*, como, por ejemplo, *Peronospora pisi* o *P. brassicae*;

especies de *Erysiphe*, como, por ejemplo, *Erysiphe graminis*;

35 especies de *Sphaerotheca*, como, por ejemplo, *Sphaerotheca fuliginea*;

especies de *Podosphaera*, como, por ejemplo, *Podosphaera leucotricha*;

especies de *Venturia*, como, por ejemplo, *Venturia inaequalis*;

especies de *Pyrenophora*, como, por ejemplo, *Pyrenophora teres* o *P. graminea* (forma de conidio: *Drechslera*, sin.: *Helminthosporium*);

40 especies de *Cochliobolus*, como, por ejemplo, *Cochliobolus sativus* (forma conidial: *Drechslera*, sin.: *Helminthosporium*);

especies de *Uromyces*, como, por ejemplo, *Uromyces appendiculatus*;

especies de *Puccinia*, como, por ejemplo, *Puccinia recondita*;

especies de *Sclerotinia*, como, por ejemplo, *Sclerotinia sclerotiorum*;

especies de *Tilletia*, como, por ejemplo, *Tilletia caries*;

especies de *Ustilago*, como, por ejemplo, *Ustilago nuda* o *Ustilago avenae*;

especies de *Pellicularia*, como, por ejemplo, *Pellicularia sasakii*;

5 especies de *Pyricularia*, como, por ejemplo, *Pyricularia oryzae*;

especies de *Fusarium*, como, por ejemplo, *Fusarium culmorum*;

especies de *Botrytis*, como, por ejemplo, *Botrytis cinerea*;

especies de *Septoria*, como, por ejemplo, *Septoria nodorum*;

especies de *Leptosphaeria*, como, por ejemplo, *Leptosphaeria nodorum*;

10 especies de *Cercospora*, como, por ejemplo, *Cercospora canescens*;

especies de *Alternaria*, como, por ejemplo, *Alternaria brassicae*;

especies de *Pseudocercospora*, como, por ejemplo, *Pseudocercospora herpotrichoides*.

15 Los principios activos de acuerdo con la invención ejercen también un potente efecto fortalecedor en las plantas. Por lo tanto, son adecuados para movilizar las defensas propias de las plantas contra la infestación por microorganismos no deseados.

Por sustancias fortalecedoras de las plantas (inductoras de resistencia) se entienden en el presente contexto aquellas sustancias que son capaces de estimular el sistema de defensa de las plantas de tal manera que las plantas tratadas desplieguen, cuando se inoculan a continuación con microorganismos no deseados, una amplia resistencia a estos microorganismos.

20 Por microorganismos no deseados se entienden en este caso hongos, bacterias y virus fitopatógenos. Las sustancias de acuerdo con la invención se pueden usar, pues, para proteger las plantas contra la infestación por los causantes de daños mencionados durante un cierto periodo de tiempo después del tratamiento. El periodo de tiempo durante el cual se alcanza un efecto protector abarca en general de 1 a 10 días, preferentemente de 1 a 7 días después del tratamiento de las plantas con los principios activos.

25 La buena tolerabilidad de los principios activos para las plantas a las concentraciones necesarias para combatir las enfermedades de las plantas permite tratar las partes aéreas de las plantas, las plántulas y las semillas y el suelo.

Los principios activos de acuerdo con la invención también son adecuados para aumentar el rendimiento de la cosecha. Son, además, poco tóxicos y bien tolerados por las plantas.

30 Los principios activos de acuerdo con la invención dado el caso también se pueden usar, a determinadas concentraciones y cantidades de aplicación, como herbicidas para modificar el crecimiento de las plantas, así como para combatir parásitos animales. Dado el caso, también se pueden usar como productos intermedios y precursores para la síntesis de otros principios activos.

35 De acuerdo con la invención, se pueden tratar todas las plantas y partes de las plantas. Por plantas se entienden en este caso todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (que incluyen las plantas de cultivo presentes en la naturaleza). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que se pueden obtener mediante procedimientos de cultivo y de optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y de ingeniería genética o mediante combinaciones de estos procedimientos, incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades de plantas que pueden ser protegidas o no por derechos de protección de variedades. Por partes de plantas se entienden todas las partes aéreas y subterráneas y órganos de las plantas, tales como brote, hoja, flor y raíz, citándose a modo de ejemplo hojas, acículas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, así como raíces, bulbos y rizomas. Entre las partes de plantas se encuentran también los productos cosechados y el material reproductor vegetativo y generativo, por ejemplo plantones, bulbos, rizomas, esquejes y semillas.

45 El tratamiento de acuerdo con la invención de las plantas y partes de plantas con los principios activos se lleva a cabo directamente o actuando sobre su entorno, hábitat o depósito de almacenamiento, mediante los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo por inmersión, rociado, difusión, nebulización, esparcimiento, extensión, inyección y, en el caso del material reproductor, especialmente en el caso de semillas, también por

recubrimiento mono- o multicapa.

En la protección de materiales las sustancias de acuerdo con la invención se pueden usar para la protección de materiales técnicos contra la infestación y la destrucción por microorganismos no deseados.

5 Por materiales técnicos se entienden en el presente contexto materiales no vivos que han sido preparados para el uso en la técnica. Los materiales técnicos que se han de proteger contra alteración o destrucción microbiana mediante los principios activos de acuerdo con la invención pueden ser, por ejemplo, adhesivos, colas, papel y cartón, productos textiles, cuero, madera, pinturas y artículos de plástico, lubricantes refrigeradores y otros materiales que puedan ser infestados o descompuestos por microorganismos. En el marco de los materiales que se han de proteger son de mencionar asimismo partes de instalaciones de producción, por ejemplo circuitos de agua de refrigeración, que puedan verse afectadas por la proliferación de microorganismos. En el marco de la presente invención son de mencionar como materiales técnicos preferentemente adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera, pinturas, lubricantes refrigeradores y líquidos transmisores de calor, con especial preferencia madera.

15 Como microorganismos que pueden causar una degradación o alteración de los materiales técnicos son de mencionar, por ejemplo, bacterias, hongos, levaduras, algas y organismos mucilaginosos. Los principios activos de acuerdo con la invención actúan preferentemente contra hongos, en particular mohos, hongos que descoloran madera y destruyen madera (basidiomicetos), así como contra organismos mucilaginosos y algas.

Son de mencionar a modo de ejemplo microorganismos de los géneros siguientes:

Alternaria, como *Alternaria tenuis*;

20 *Aspergillus*, como *Aspergillus niger*;

Chaetomium, como *Chaetomium globosum*;

Coniophora, como *Coniophora puetana*;

Lentinus, como *Lentinus tigrinus*;

Penicillium, como *Penicillium glaucum*;

25 *Polyporus*, como *Polyporus versicolor*,

Aureobasidium, como *Aureobasidium pullulans*;

Sclerophoma, como *Sclerophoma pityophila*;

Trichoderma, como *Trichoderma viride*;

Escherichia, como *Escherichia coli*;

30 *Pseudomonas*, como *Pseudomonas aeruginosa*;

Staphylococcus, como *Staphylococcus aureus*.

35 Los principios activos se pueden incorporar, dependiendo de sus propiedades físicas y/o químicas correspondientes, en las formulaciones habituales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, gránulos, aerosoles, microencapsulaciones en sustancias poliméricas y en masas envolventes para semillas, así como en formulaciones de niebla fría y caliente de ULV (ultra bajo volumen).

40 Estas formulaciones se preparan de manera conocida, por ejemplo mezclando los principios activos con diluyentes, es decir, disolventes líquidos, gases licuados sometidos a presión y/o vehículos sólidos, dado el caso usando agentes tensioactivos, es decir, emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de usar agua como diluyente, se pueden usar también, por ejemplo, disolventes orgánicos como codisolventes. Como disolventes líquidos se consideran básicamente: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobenceno, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua. Con diluyentes o vehículos gaseosos licuados se designan aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y presión normal, por ejemplo gases propelentes en aerosol, tales como hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono. Como vehículos sólidos se consideran: por ejemplo, harinas minerales naturales, tales como caolines, alúmina, talco, tiza,

5 cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y harinas minerales sintéticas, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos. Como vehículos sólidos para gránulos se consideran: por ejemplo, rocas naturales quebradas y fraccionadas, tales como calcita, piedra pómez, mármol, sepiolita, dolomita, así como gránulos sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas y gránulos de material orgánico, tales como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco. Como agentes emulsionantes y/o espumantes se consideran: por ejemplo, emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácido graso, éteres de polioxietileno y alcohol graso, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo, así como hidrolizados de proteínas. Como dispersantes se consideran: por ejemplo, lejías lignosulfúricas de desecho y metilcelulosa. En las formulaciones se pueden usar adhesivos, tales como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos en forma de polvo, gránulos o látex, tales como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, tales como cefalinas y lecitinas, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

15 Se pueden usar colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrociano, y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálica, y oligonutrientes, tales como las sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Las formulaciones contienen en general entre 0,1 y 95 por ciento en peso de principio activo, preferentemente entre 0,5 y 90 %.

20 Los principios activos de acuerdo con la invención se pueden usar como tales o, en sus formulaciones, también en mezcla con fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas o insecticidas conocidos, para, por ejemplo, ampliar de este modo el espectro de actividad o prevenir el desarrollo de resistencias. En muchos casos se obtienen efectos sinérgicos, es decir, que la eficacia de la mezcla es mayor que la eficacia de los componentes individuales.

Como parejas de mezcla se consideran, por ejemplo, los compuestos siguientes:

Fungicidas:

25 2-Fenilfenol; sulfato de 8-hidroxiquinolina;

acibenzolar-S-metilo; aldiform; amidoflumet; ampropilfos; ampropilfos potásico; andoprim; anilazina; azaconazol; azoxistrobina;

benalaxil; benodanil; benomilo; bentiavalicarb isopropilo; benzamacril; benzamacril-isobutilo; bilanafos; binapacril; bifenilo; bitertanol; blasticidina-S; bromuconazol; bupirimato; butiobato; butilamina;

30 polisulfuro de calcio; capsimicina; captafol; captan; carbendazima; carboxina; carpropamida; carvona; quinometionato; clobentiazona; clorfenazol; cloroneb; clorotalonil; clozolinato; clozilacon; ciazofamida; ciflufenamida; cimoxanil; ciproconazol; ciprodinil; ciprofuram;

35 dagger G; debacarb; diclofluanido; diclona; diclorofeno; diclocimet; diclomezina; dicloran; dietofencarb; difenoconazol; diflumerim; dimetirimol; dimetomorf; dimoxistrobina; diniconazol; diniconazol-M; dinocap; difenilamina; dipiritiona; ditalimfos; ditianona; dodina; drazoxolona;

edifenfos; epoxiconazol; etaboxam; etirimol; etridiazol;

40 famoxadona; fenamidona; fenapanil; fenarimol; fenbuconazol; fenfuram; fenhexamida; fenitropan; fenoxanil; fenpiclonil; fenpropidina; fenpropimorf; ferbam; fluazinam; flubenzimina; fludioxonil; flumetover; flumorf; fluoromida; fluoxastrobina; fluquinconazol; flurprimidol; flusilazol; flusulfamida; flutolanil; flutriafol; folpet; fosetilo-Al; fosetilo sódico; fuberidazol; furalaxilo; furametpir; furcarbanil; furmeciclox;

guazatina; hexaclorobenceno; hexaconazol; himexazol;

imazalil; imibenconazol; iminoctadina triacetato; iminoctadina tris(albesilo); iodocarb; ipconazol; iprobenfos; iprodiona; iprovalicarb; irumamicina; isotriolano; isovalidona; kasugamicina; cresoxim-metilo;

45 mancozeb; maneb; meferimizona; mepanipirim; mepronil; metalaxil; metalaxil-M; metconazol; metasulfocarb; metfuroxam; metiram; metominostrobina; metsulfovax; mildiomicina; miclobutanil; miclozolina;

natamicina; nicobifen; nitrotal-isopropilo; noviflumurón; nuarimol;

ofurace; orisastrobina; oxadixil; ácido oxolínico; oxpoconazol; oxicarboxina; oxifentiina;

paclobutrazol; pefurazoato; penconazol; pencicuron; fosdifén; ftalida; picoxistrobina; piperalina; polioxinas;

polioxorim; probenazol; procloraz; procimidona; propamocarb; propanosina sódica; propiconazol; propineb; proquinazid; protioconazol; piraclostrobina; pirazofos; pirifenox; pirimetanil; piroquilona; piroxifur; pirrolnitrina;

quinconazol; quinoxifen; quintoceno; simeconazol; espiroxamina; azufre;

5 tebuconazol; tecloflam; tecnaceno; tetciclacis; tetraconazol; tiabendazol; ticiofen; tifulzamida; tiofanato-metilo; tiram; tioximida; tolclofos-metilo; toliifluanido; triadimefon; triadimenol; triazbutil; triazoxido; triciclamida; triciclazol; tridemorf; trifloxistrobina; triflumizol; triflorina; triticonazol; uniconazol; validamicina A; vinclozolina; zineb; ziram; zoxamida; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propinil]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]-butanamida;

1-(1-naftalenil)-1H-pirrol-2,5-diona;

10 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina;

2-amino-4-metil-N-fenil-5-tiazolcarboxamida;

2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida; 3,4,5-tricloro-2,6-piridin-dicarbonitrilo; actinovato; cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol;

1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo; carbonato monopotásico;

15 N-(6-metoxi-3-piridinil)-ciclopropanocarboxamida;

N-butil-8-(1,1-dimetiletil)-1-oxaespiro[4.5]decan-3-amina; tetratiocarbonato sódico;

así como sales y preparados de cobre, tales como la mezcla de Burdeos; hidróxido de cobre; naftenato de cobre; oxiclورو de cobre; sulfato de cobre; cufraneb; óxido de cobre; mancooper; oxina-cobre.

Bactericidas:

20 Bronopol, diclorofen, nitrapirin, dimetilditiocarbamato de níquel, kasugamicina, octilina, ácido franocarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomina, tecloflam, sulfato de cobre y otros preparados de cobre.

Insecticidas / acaricidas / nematocidas:

25 Abamectina, ABG-9008, acefato, acequinocil, acetamiprid, acetoprol, acrinatrina, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, aletrina, aletrina isómeros 1R, alfa-cipermetrina (alfametrina), amidoflumet, aminocarb, amitraz, avermectina, AZ-60541, azadiractina, azametifos, azinfos-metilo, azinfos-etilo, azociclotin,

30 *Bacillus propilliae*, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus thuringiensis* cepa EG-2348, *Bacillus thuringiensis* cepa GC-91, *Bacillus thuringiensis* cepa NCTC-11821, baculovirus, *Beauveria bassiana*, *Beauveria tenella*, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, benzoximato, beta-ciflutrina, beta-cipermetrina, bifenazato, bifentrina, binapacril, bioaletrina, bioaletrina isómero S-ciclopentilo, bioetanometrina, biopermetrina, bioresmetrina, bistrifluron, BPMC, brofenprox, bromofos-etilo, bormopropilato, bromfenvinfos (-metilo), BTG-504, BTG-505, bufencarb, buprofenzina, butatífos, butocarboxima, butoxicarboxima, butilpiridaben,

35 cadusafos, canfeclor, carbarilo, carbofurano, carbofenotión, carbosulfan, cartap, CGA-50439, quinometionato, clordano, clordimeform, cloetocarb, cloretoxifos, clorfenapir, clorfenvinfos, clorfluazurón, clormefos, clorobencilato, cloropicrina, clorproxifen, clorpirifos-metilo, clorpirifos (-etilo), clovaportrina, cromafeno-zida, cis-cipermetrina, cis-resmetrina, cis-permetrina, cloctirina, cloetocarb, clofentezina, clorianidina, clotiazoben, codlemona, coumafos, cianofenfos, cianofos, ciclopreno, cicloprotrina, *Cydia pomonella*, ciflutrina, cihalotrina, cihexatina, cipermetrina, cifenotrina (isómero 1R-trans), ciromazina, DDT, deltametrina, demeton-S-metilo, demeton-S-metilsulfona, diafentiuron, dialifos, diazinona, diclofention, diclorvos, dicofol, dicrotifos, diciclanil, diflubenzuron, dimetoato, dimetilvinfos, dinobuton, dinocap, dinotefuran, diofenolan, disulfoton, docusato sódico, dofenapin, DOWCO-439,

40 eflusilanato, emamectina, benzoato de emamectina, empentrina (isómero 1R), endosulfan, *Entomophthora spp.*, EPN, esfenvalerato, etiofencarb, etiprol, etión, etoprofos, etofenprox, etoxazol, etrimfos,

45 fanfur, fenamifos, fenazaquin, óxido de fenbutatin, fenflutrina, fenitrotion, fenobucarb, fenotiocarb, fenoxacrim, fenoxicarb, fenpropatrina, fenpirad, fenpiritrina, fenpiroximato, fensulfotión, fention, fentrifanil, fenvalerato, fipronil, flonicamida, fluacriprim, fluazuron, flubenzimina, flubrocitrinato, flucloxuron, flucitrinato, flufenerim, flufenoxuron, flufenprox, flumetrina, flupirazofos, flutenzina (flufenzina), fluvalinato, fonofos, formetanato,

- formotion, fosmetilan, fostiazato, fubfenprox (fluproxifen), furatiocarb,
 gamma-HCH, gossyplure, grandlure, granulovirus,
 halfenprox, halofenozida, HCH, HCN-801, heptenofos, hexaflumuron, hexitiazox, hidrametilnona,
 hidropreno,
- 5 IKA-2002, imidacloprid, imiprotrina, indoxacarb, iodofenfos, iprobenfos, isazofos, isofenfos, isoprocarb,
 isoxation, ivermectina,
 japonilure, kadetrina, virus de la poliedrosis nuclear, kinoprene,
 lambda-cihalotrina, lindano, lufenuron,
- 10 malation, mecarbam, mesulfenfos, metaldehído, metam sódico, metacrifos, metamidofos, *Metharhizium*
anisopliae, *Metharhizium flavoviride*, metidation, metiocarb, metomil, metopreno, metoxiclor, metoxifenozida,
 metolcarb, metoxadiazona, mevinfos, milbemectina, milbemicina, MKI-245, MON-45700, monocrotofos, moxidectina,
 MTI-800,
 naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, niclosamida, nicotina, nitenpiram, nitiazina, NNI-0001,
 NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, novaluron, noviflumuron,
- 15 OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, ometoato, oxamil, oxidemeton-metilo,
Paecilomyces fumosoroseus, paration-metilo, paration (-etilo), permetrina (cis-, trans-), petróleo, PH-6045,
 fenotrina (isómero 1R-trans), fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidon, fosfocarb, foxim, piperonil butóxido,
 pirimicarb, pirimifos-metilo, pirimifos-etilo, pralletrina, profenofos, promecarb, propafos, propargita, propetanfos,
 propoxur, protiofos, protoato, protrifenbute, pimetozina, piraclufos, piresmetrina, pelitre, piridaben, piridalil,
 piridafention, piridation, pirimidifen, piriproxifen,
- 20 quinalfos,
 resmetrina, RH-5849, ribavirina, RU-12457, RU-15525,
 S-421, S-1833, salition, sebufos, SI-0009, silafluofen, espinosad, espirodiclofen, espiromesifen,
 sulfluramida, sulfotep, sulprofos, SZI-121,
- 25 tau-fluvalinato, tebufenozida, tebufenpyrad, tebupirimfos, teflubenzuron, teflutrina, temefos, temivinfos,
 terbam, terbufos, tetraclorvinfos, tetradifon, tetrametrina, tetrametrina (isómero 1R), tetrasul, theta-cipermetrina,
 tiacloprid, tiametoxam, tiapronil, tiatrifos, hidrogeno-oxalato de tiociclam, tiodicarb, tiofanox, tiometon, tiosultap
 sódico, turingiensina, tolfenpirad, tralocitrina, tralometrina, transflutrina, triarateno, triazamato, triazofos, triazron,
 triclofenidina, triclorfon, triflumuron, trimetacarb,
- 30 vamidotion, vaniliprol, verbutin, *Verticillium lecanii*,
 WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302, XMC, xililcarb,
 ZA-3274, zeta-cipermetrina, zolaprofos, ZXI-8901,
 el compuesto fenilpropilcarbamato de 3-metilo (tsumacida Z),
- 35 el compuesto 3-(5-cloro-3-piridinil)-8-(2,2,2-trifluoroetil)-8-azabicyclo[3.2.1]octano-3-carbonitrilo (nº de registro CAS
 185982-80-3) y el isómero 3-endo correspondiente (nº de registro CAS 185984-60-5) (véanse los documentos WO-
 96/37494, WO-98/25923), así como preparados que contienen extractos vegetales, nemátodos, hongos o virus con
 actividad insecticida.
- También es posible mezclarlos con otros principios activos conocidos, tales como herbicidas, o con
 fertilizantes y reguladores del crecimiento, destoxicantes y/o semioquímicos.
- 40 Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención muestran asimismo excelentes efectos
 antimicóticos. Poseen un muy amplio espectro de actividad antimicótica, especialmente frente a dermatofitos y hongos
 esporulados, mohos y hongos difásicos (por ejemplo frente a especies de *Candida*, como *Candida albicans*, *Candida*
glabrata), así como frente a *Epidermophyton floccosum*, especies de *Aspergillus*, tales como *Aspergillus niger* y
Aspergillus fumigatus, especies de *Trichophyton*, tales como *Trichophyton mentagrophytes*, especies de *Microsporon*,
 tales como *Microsporon canis* y *audouinii*. La enumeración de estos hongos en ningún caso constituye una limitación
 del espectro micótico que pueden abarcar, sino que tiene únicamente carácter informativo.
- 45

Los principios activos se pueden aplicar como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación preparadas a partir de ellas, tales como soluciones, suspensiones, polvos para proyección, pastas, polvos solubles, productos para esparcir y gránulos listos para el uso. La aplicación se realiza de manera habitual, por ejemplo por riego, proyección, espolvoreado, esparcimiento, pulverización, espumación, extensión, etc. Asimismo es posible distribuir los principios activos según el procedimiento de ultra bajo volumen o inyectar el preparado de principios activos o el principio activo mismo en el suelo. También se pueden tratar las semillas de las plantas.

Cuando los principios activos de acuerdo con la invención se usan como fungicidas, las cantidades de aplicación se pueden variar en un intervalo más amplio, dependiendo del modo de aplicación. Para el tratamiento de partes de la planta las cantidades de aplicación de principio activo ascienden generalmente a entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente a entre 10 y 1.000 g/ha. Para el tratamiento de semillas las cantidades de aplicación del principio activo se encuentran en general entre 0,001 y 50 g por kilogramo de semillas, preferentemente entre 0,01 y 10 g kilogramo de semillas. Para el tratamiento del suelo las cantidades de aplicación del principio activo se encuentran en general entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente entre 1 y 5.000 g/ha.

Como ya se ha mencionado anteriormente, se pueden tratar de acuerdo con la invención todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferida se tratan especies vegetales y variedades vegetales silvestres u obtenidas mediante procedimientos de cultivo biológicos convencionales, tales como cruzamiento o fusión de protoplastos, así como sus partes. En otra forma de realización preferida se tratan plantas y variedades vegetales transgénicas obtenidas mediante procedimientos de ingeniería genética y, dado el caso, en combinación con procedimientos convencionales (organismos genéticamente modificados), y sus partes. Las expresiones “partes” o “partes de plantas” o “partes vegetales” se han explicado anteriormente.

Con especial preferencia se tratan de acuerdo con la invención plantas de las variedades vegetales comerciales o en uso respectivamente. Por variedades vegetales se entienden plantas con propiedades nuevas (“rasgos”) que se han cultivado mediante cultivo convencional, por mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinante. Pueden ser variedades, razas, bio- y genotipos.

Dependiendo de las especies vegetales o las variedades vegetales, su emplazamiento y sus condiciones de crecimiento (suelos, clima, periodo de vegetación, alimentación), el tratamiento de acuerdo con la invención también puede producir efectos superaditivos (“sinérgicos”). Así, por ejemplo, es posible reducir las cantidades de aplicación y/o ampliar el espectro de actividad y/o intensificar el efecto de las sustancias y agentes que se pueden usar de acuerdo con la invención, mejorar el crecimiento de la planta, aumentar la tolerancia frente a altas o bajas temperaturas, aumentar la tolerancia frente a sequía o frente al contenido de sales en el agua o en el suelo, aumentar la tasa de floración, facilitar la cosecha, acelerar la maduración, aumentar los rendimientos de la cosecha, aumentar la calidad y/o aumentar el valor nutritivo de los productos cosechados, aumentar la estabilidad al almacenamiento y/o la procesabilidad de los productos cosechados más allá de los efectos realmente esperados.

Entre las plantas y variedades vegetales transgénicas (obtenidas por ingeniería genética) preferidas que se han de tratar de acuerdo con la invención se encuentran todas las plantas que mediante la modificación por ingeniería genética han obtenido material genético que confiere a estas plantas propiedades (“rasgos”) especiales, ventajosas y valiosas. Ejemplos de tales propiedades son un mejor crecimiento de la planta, una mayor tolerancia frente a altas o bajas temperaturas, una mayor tolerancia frente a sequía o frente al contenido de sales en el agua o en el suelo, una mayor tasa de floración, una cosecha más fácil, una maduración acelerada, mayores rendimientos de la cosecha, una mayor calidad y/o un mayor valor nutritivo de los productos cosechados, una mayor estabilidad al almacenamiento y/o procesabilidad de los productos cosechados. Otros ejemplos especialmente destacados de tales propiedades son una mayor defensa de las plantas frente a parásitos animales y microbianos, por ejemplo frente a insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus, así como una mayor tolerancia de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas se mencionan las plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, algodón, tabaco, colza, así como frutales (con los frutos manzanas, peras, cítricos y uvas), destacándose especialmente maíz, soja, patata, algodón, tabaco y colza. Entre las propiedades (“rasgos”) destaca especialmente la mayor defensa de las plantas contra insectos, arácnidos, nemátodos y caracoles por medio de las toxinas producidas en las plantas, especialmente por aquéllas que se generan en las plantas mediante el material genético de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo mediante los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryI-IIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF, así como por sus combinaciones) (denominadas en lo sucesivo “plantas Bt”). Entre las propiedades (“rasgos”) también destaca especialmente la mayor defensa de las plantas contra hongos, bacterias y virus por resistencia sistémica adquirida (RSA), sistemina, fitoalexinas, elicitores, así como por genes de resistencia y proteínas y toxinas expresadas de forma correspondiente. Entre las propiedades (“rasgos”) destaca asimismo especialmente la mayor tolerancia de las plantas a determinados principios activos herbicidas, por ejemplo a imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (por ejemplo el gen “PAT”). Los genes que confieren en cada caso las propiedades (“rasgos”) deseadas también pueden existir en las plantas transgénicas en combinaciones entre sí. Como ejemplos de “plantas Bt” son de mencionar variedades de maíz, variedades de algodón, variedades

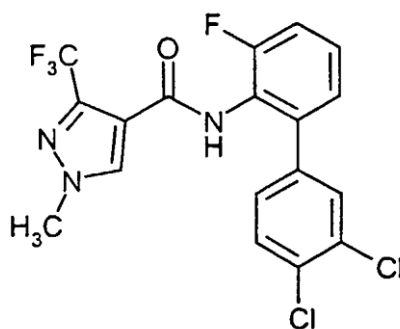
5 de soja y variedades de patata, que se distribuyen bajo los nombres comerciales YIELD GARD[®] (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut[®] (por ejemplo maíz), StarLink[®] (por ejemplo maíz), Bollgard[®] (algodón), Nucotn[®] (algodón) y NewLeaf[®] (patata). Como ejemplos de plantas tolerantes a herbicidas son de mencionar variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se comercializan bajo los nombres comerciales Roundup Ready[®] (tolerancia a glifosato, por ejemplo maíz, algodón, soja), Liberty Link[®] (tolerancia a fosfinotricina, por ejemplo colza), IMI[®] (tolerancia a imidazolinona) y STS[®] (tolerancia a sulfonilureas, por ejemplo maíz). Como plantas resistentes a herbicidas (cultivadas de forma tradicional para obtener tolerancia a herbicidas) también son de mencionar las variedades distribuidas bajo el nombre de Clearfield[®] (por ejemplo maíz). Estas afirmaciones naturalmente también son válidas para variedades vegetales que se desarrollen en el futuro y/o lleguen al mercado en el futuro y presenten estas u otras propiedades genéticas ("rasgos") desarrolladas en el futuro.

10 Las plantas expuestas se pueden tratar de acuerdo con la invención de forma especialmente ventajosa con los compuestos de fórmula general (I) y/o las mezclas de principios activos de acuerdo con la invención. Los intervalos preferidos indicados anteriormente para los principios activos o las mezclas también son válidos para el tratamiento de estas plantas. Cabe destacar especialmente el tratamiento de las plantas con los compuestos y/o las mezclas expuestos específicamente en el presente texto.

15 La preparación y el uso de los principios activos de acuerdo con la invención se desprenden de los ejemplos siguientes.

Ejemplos de preparación

Ejemplo 1



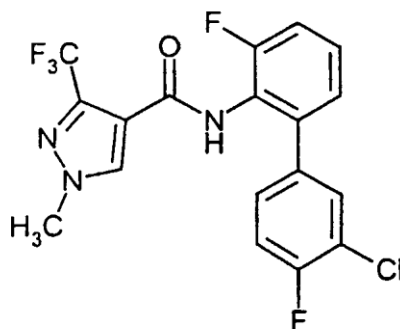
20

Procedimiento a)

25 Se disuelven 0,333 g (1,3 mmoles) de 3',4'-dicloro-3-fluoro-1,1'-bifenil-2-amina y 0,33 g (1,56 mmoles) de cloruro de 1-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carbonilo en 6 ml de tetrahidrofurano y se añaden 0,36 ml (2,6 mmoles) de trietilamina. La solución de reacción se agita durante 16 horas a 60 °C. Para el procesamiento se concentra y se cromatografía con ciclohexano/ acetato de etilo en gel de sílice.

Se obtienen 0,39 g (72 % d. t.) de N-(3',4'-dicloro-3-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-1-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida con un logP (pH 2,3) = 3,10.

Ejemplo 2



Procedimiento b)

5 Se suspenden bajo argón y bajo exclusión de oxígeno 0,256 g (0,7 mmoles) de N-(2-bromo-6-fluorofenil)-1-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida y 0,12 g (0,77 mmoles) de ácido 3-cloro-4-fluorofenilbórico en una mezcla de 8 ml de tolueno, 1,5 ml de etanol y 5,25 ml de una solución saturada de carbonato sódico. Se añade a la mezcla de reacción una cantidad catalítica (0,01 a 0,3 equivalentes) de tetrakis-(trifenilfosfina)paladio(0) y se calienta durante una hora a 100 °C bajo argón. La fase orgánica se separa y la fase acuosa se extrae con acetato de etilo. Las fases orgánicas reunidas se concentran y el residuo se cromatografía con ciclohexano/ acetato de etilo (1:1) en gel de sílice.

Se obtienen 0,27 g (96 % d. t.) de N-(3'-cloro-3,4'-difluoro-1,1'-bifenil-2-il)-1-metil-3-(trifluoroetil)-1H-pirazol-4-carboxamida con un logP (pH 2,3) = 3,04.

10 Los compuestos de fórmula (I) indicados en la tabla 1 siguiente se obtienen de forma análoga a los ejemplos 1 y 2, así como según se indica en las descripciones generales de los procedimientos a) y b).

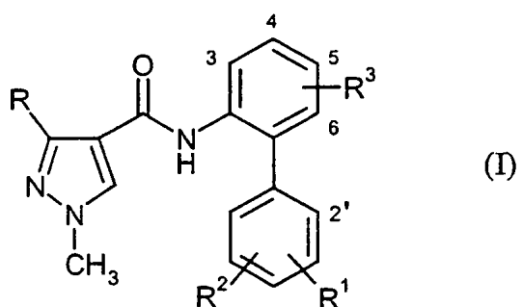
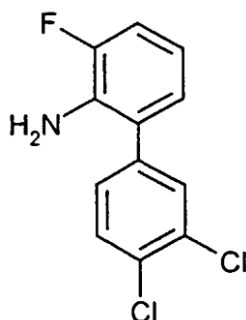


Tabla 1

Ejemplo	R	R ¹	R ²	R ³	logP
3	CF ₃	3'-Cl	4'-Cl	4-F	3,75
4	CF ₃	3'-Cl	4'-F	4-F	3,51
5	CF ₃	3'-Cl	4'-Cl	5-F	3,57
6	CF ₃	3'-Cl	4'-F	5-F	3,26
7	CHF ₂	3'-Cl	4'-Cl	3-F	3,10
8	CHF ₂	3'-Cl	4'-F	3-F	2,83
9	CHF ₂	3'-Cl	4'-Cl	4-F	3,55
10	CHF ₂	3'-Cl	4'-F	4-F	3,29
11	CF ₂	3'-Cl	4'-Cl	5-F	3,33
12	CHF ₂	3'-Cl	4'-F	5-F	3,07
13	CHF ₂	3'-F	5'-F	6-F	2,64
14	CHF ₂	3'-F	5'-F	4-F	3,03
15	CHF ₂	3'-F	5'-F	5-F	2,81

Preparación de un producto precursor de fórmula (III)Ejemplo (III-1)

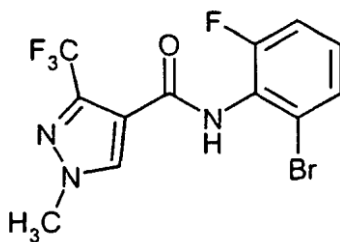
Procedimiento d)

5 Se suspenden bajo argón y bajo exclusión de oxígeno 51,2 g (0,268 moles) de ácido 3,4-diclorofenilbórico y 42,5 g (0,223 moles) de 2-bromo-6-fluoroanilina en una mezcla de 300 ml de tolueno, 30 ml de etanol y 220 ml de una solución saturada de carbonato sódico. Se añaden a la mezcla de reacción 2,6 g de tetrakis-(trifenilfosfina)paladio(0) y se agita durante 12 horas a 80 °C. La fase orgánica se separa y la fase acuosa se extrae con acetato de etilo. Las fases orgánicas reunidas se concentran y el residuo se cromatografía con ciclohexano/ acetato de etilo (3:1) en gel de sílice.

10 Se obtienen 37,4 g (65 % d. t.) de 3',4'-dicloro-3-fluoro-1,1'-bifenil-2-amina con un logP (pH 2,3) = 4,09.

Ejemplo (III-2)

De forma análoga al ejemplo (III-1) se obtuvo 3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-amina con un logP (pH 2,3) = 3,62.

Preparación de los productos precursores de fórmula (IV)15 Ejemplo (IV-1)

Procedimiento e)

20 Se disuelve 1,0 g (5,6 mmoles) de 2-bromo-6-fluoroanilina en 5 ml de tolueno y se añade una solución de 0,6 g (2,8 mmoles) de cloruro de 1-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carbonilo en 2 ml de tolueno. La solución de reacción se calienta durante 12 horas a reflujo. Para la purificación se eluye la mezcla de reacción con acetato de etilo a través de una columna combinada formada por un intercambiador aniónico ácido y gel de sílice.

Se obtienen 0,57 g (55,6 % d. t.) de N-(2-bromo-6-fluorofenil)-1-metil-3-(trifluoroetil)-1H-pirazol-4-carboxamida con un logP (pH 2,3) = 2,12.

25 Los compuestos de fórmula (IV) indicados en la tabla 2 siguiente se obtienen de forma análoga al ejemplo (IV-1), así como según lo indicado en las descripciones generales del procedimiento e).

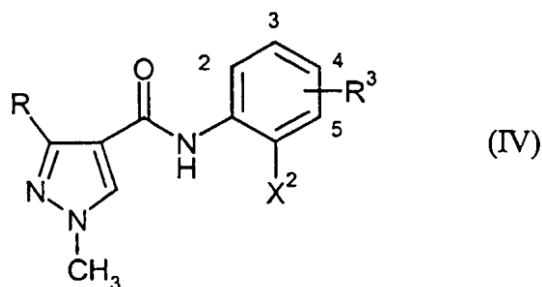


Tabla 2

Ejemplo	R	R ³	X ²	logP
IV-2	CF ₃	3-F	Br	2,80
IV-3	CF ₃	4-F	Br	2,52
IV-4	CHF ₂	2-F	Br	1,89
IV-5	CHF ₂	3-F	Br	2,53
IV-6	CHF ₂	4-F	Br	2,26

5 La determinación de los valores logP indicados en las tablas y los ejemplos de preparación precedentes se lleva a cabo conforme a la directriz de la CEE 79/831, anexo V.A8, mediante HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) en una columna de fase inversa (C 18). Temperatura: 43 °C.

La determinación se realiza en el intervalo ácido a pH 2,3 con ácido fosfórico acuoso al 0,1 % y acetonitrilo como eluyentes; gradiente lineal de 10 % de acetonitrilo a 90 % de acetonitrilo.

10 El calibrado se lleva a cabo con alcan-2-onas no ramificadas (con 3 a 16 átomos de carbono) cuyos valores logP sean conocidos (determinación de los valores logP a partir de los tiempos de retención por interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas).

Los valores lambda-max se hallaron a partir de los espectros UV de 200 nm a 400 nm en los máximos de las señales cromatográficas.

Ejemplos de aplicación

Ejemplo A

15 **Ensayo de *Podosphaera* (manzana) / protector**

Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona

24,5 partes en peso de dimetilacetamida

Emulsionante: 1,0 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

20 Para la elaboración de una preparación conveniente de principios activos se mezcla 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

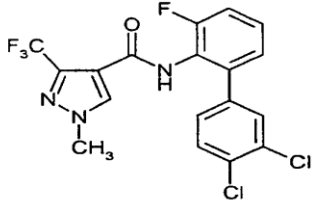
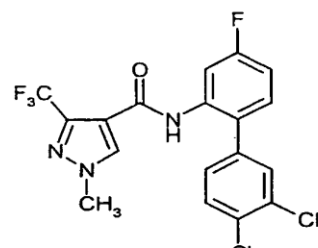
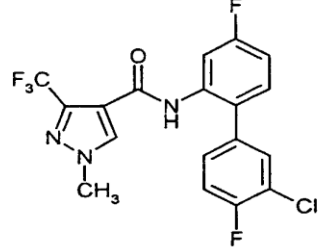
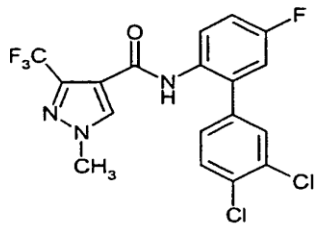
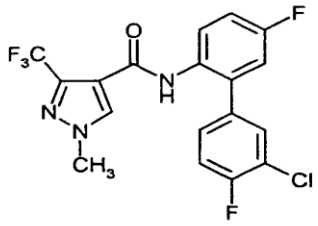
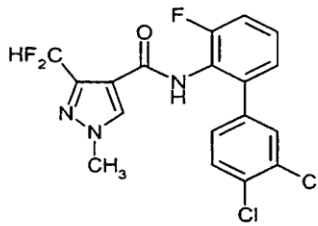
25 Para examinar la eficacia protectora se rocían plantas jóvenes con la cantidad de aplicación indicada de la preparación de principios activos. Cuando la capa de pulverización comience a secarse se inoculan las plantas con una suspensión acuosa de esporas del agente causante del oídio del manzano *Podosphaera leucotrincha*. A continuación, las plantas se colocan en el invernadero a aproximadamente 23 °C y una humedad relativa del aire de aproximadamente 70 %.

La evaluación se lleva a cabo 10 días después de la inoculación. Una eficacia del 0 % equivale a la del control, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa infestación.

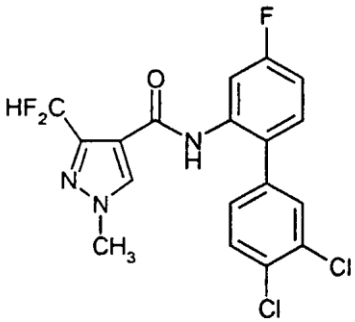
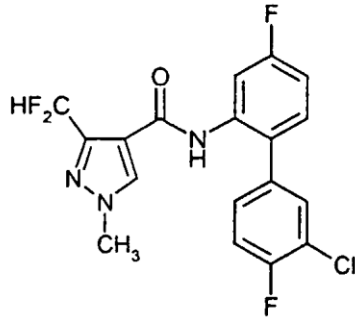
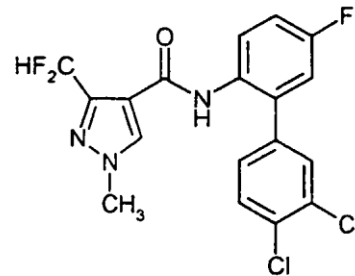
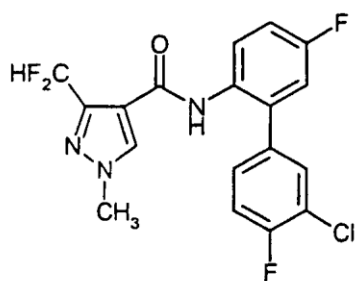
En la tabla siguiente se exponen los principios activos, las cantidades aplicadas y los resultados de los

ensayos.

Tabla A

Ensayo de Podosphaera (manzana) / protector		
Principio activo	Cantidad aplicada de principio activo en g/ha	Eficacia en %
<p>1</p> 	100	100
Ensayo de Podosphaera (manzana) / protector		
Principio activo	Cantidad aplicada de principio activo en g/ha	Eficacia en %
<p>3</p> 	100	100
<p>4</p> 	100	100
<p>5</p> 	100	100
<p>6</p> 	100	100
<p>7</p> 	100	100

(continuación)

Ensayo de Podosphaera (manzana) / protector		
Principio activo	Cantidad aplicada de principio activo en g/ha	Eficacia en %
9 	100	83
10 	100	100
11 	100	100
12 	100	100

Ejemplo B**Ensayo de *Sphaerotheca* (pepino) / protector**

Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona

5 24,5 partes en peso de dimetilacetamida

Emulsionante: 1,0 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

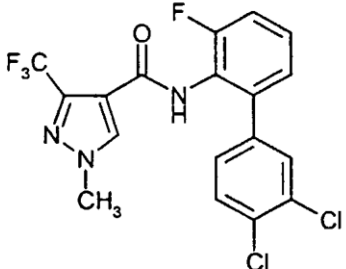
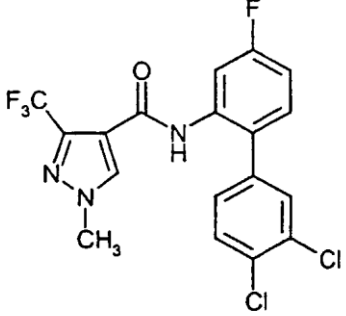
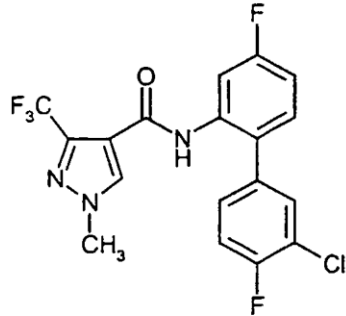
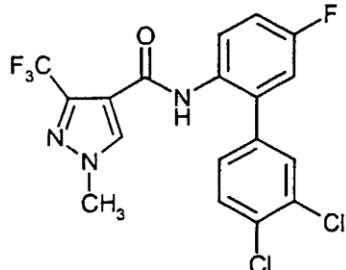
Para la elaboración de una preparación conveniente de principios activos se mezcla 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

Para examinar la eficacia protectora se rocían plantas jóvenes con la cantidad de aplicación indicada de la preparación de principios activos. Cuando la capa de pulverización comience a secarse se inoculan las plantas con una suspensión acuosa de esporas de *Sphaerotheca fuliginea*. A continuación, las plantas se colocan en el invernadero a aproximadamente 23 °C y una humedad relativa del aire de aproximadamente 70 %.

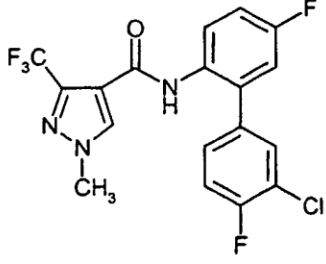
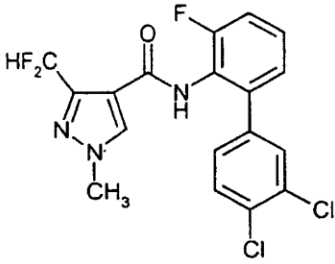
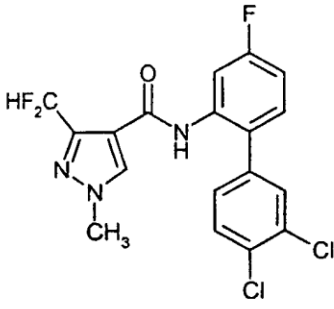
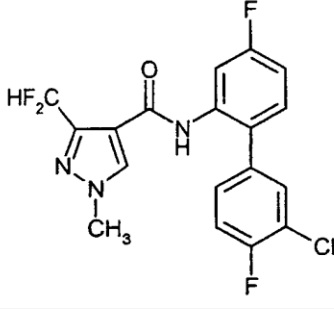
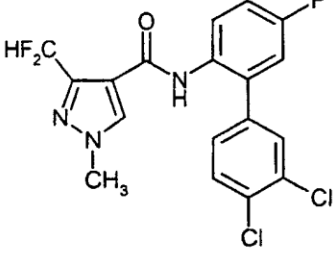
5 La evaluación se lleva a cabo 7 días después de la inoculación. Una eficacia del 0 % equivale a la del control, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa infestación.

En la tabla siguiente se exponen los principios activos, las cantidades aplicadas y los resultados de los ensayos.

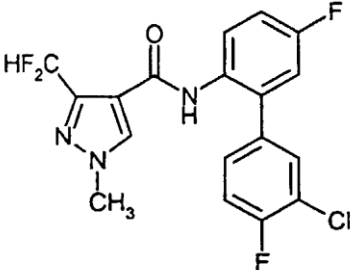
Tabla B

Ensayo de <i>Sphaerotheca</i> (pepino) / protector			
Principio activo	Cantidad aplicada de principio activo en g/ha	Eficacia en %	
1		100	100
3		100	100
4		100	99
5		100	100

(continuación)

Ensayo de <i>Sphaerotheca</i> (pepino) / protector			
Principio activo	Cantidad aplicada de principio activo en g/ha	Eficacia en %	
6		100	98
7		100	100
9		100	94
10		100	100
11		100	100

(continuación)

Ensayo de <i>Sphaerotheca</i> (pepino) / protector		
Principio activo	Cantidad aplicada de principio activo en g/ha	Eficacia en %
12		100

Ejemplo C**Ensayo de *Venturia* (manzana) / protector**

Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona

5 24,5 partes en peso de dimetilacetamida

Emulsionante: 1,0 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

Para la elaboración de una preparación conveniente de principios activos se mezcla 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

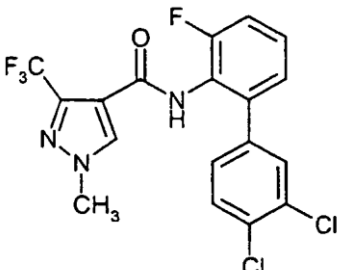
10 Para examinar la eficacia protectora se rocían plantas jóvenes con la cantidad de aplicación indicada de la preparación de principios activos. Cuando la capa de pulverización comience a secarse se inoculan las plantas con una suspensión acuosa de conidios del agente causante de la sarna del manzano *Venturia inaequalis* y se dejan a continuación durante un día en una cabina de incubación a aproximadamente 20 °C y una humedad relativa del aire del 100 %.

15 Después, las plantas se colocan en el invernadero a aproximadamente 21 °C y una humedad relativa del aire de aproximadamente 90 %.

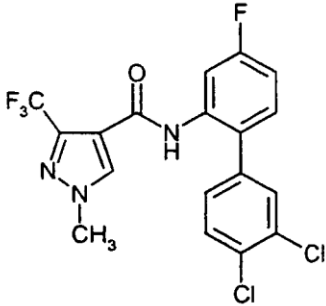
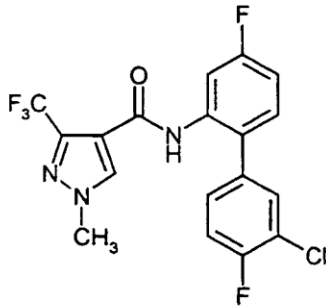
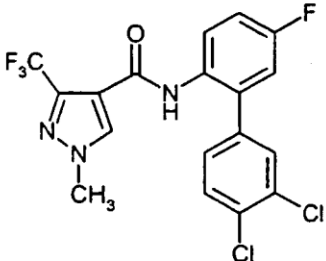
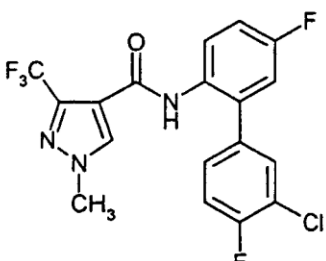
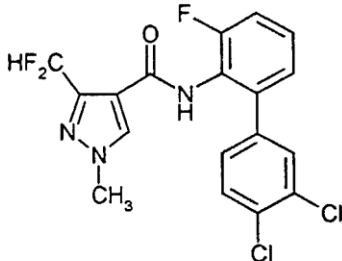
La evaluación se lleva a cabo 10 días después de la inoculación. Una eficacia del 0 % equivale a la del control, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa infestación.

20 En la tabla siguiente se exponen los principios activos, las cantidades aplicadas y los resultados de los ensayos.

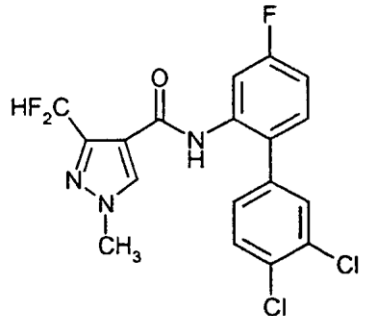
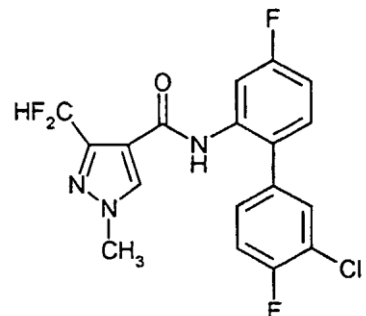
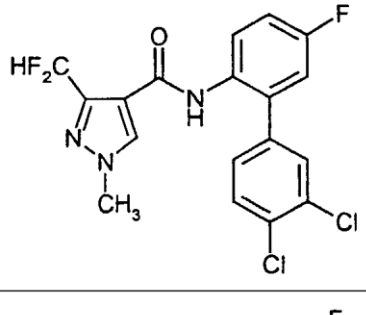
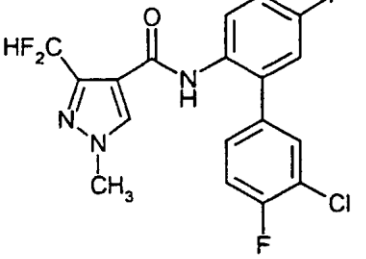
Tabla C

Ensayo de <i>Venturia</i> (manzana) / protector		
Principio activo	Cantidad aplicada de principio activo en g/ha	Eficacia en %
1		100

(continuación)

Ensayo de Venturia (manzana) / protector			
Principio activo	Cantidad aplicada de principio activo en g/ha	Eficacia en %	
3		100	100
4		100	100
5		100	100
6		100	100
7		100	100

(continuación)

Ensayo de Venturia (manzana) / protector			
Principio activo	Cantidad aplicada de principio activo en g/ha	Eficacia en %	
9		100	99
10		100	100
11		100	100
12		100	100

Ejemplo D**Ensayo de *Alternaria* (tomate) / protector**

Disolvente: 49 partes en peso de N,N-dimetilformamida

5 Emulsionante: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

Para la elaboración de una preparación conveniente de principios activos se mezcla 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

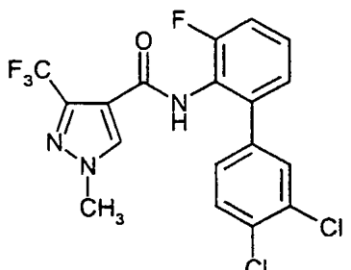
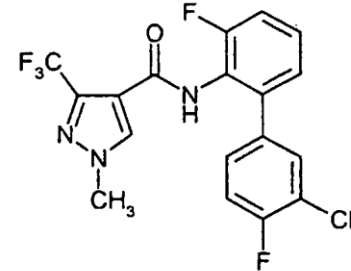
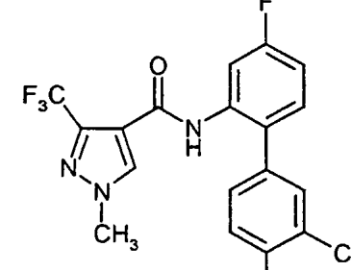
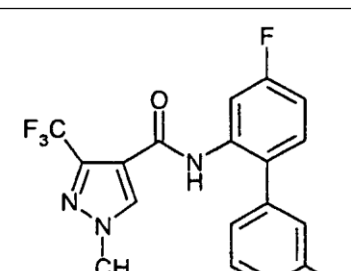
Para examinar la eficacia protectora se rocían plantas de tomate jóvenes con la cantidad de aplicación

indicada de la preparación de principios activos. Un día después del tratamiento las plantas se inoculan con una suspensión de esporas de *Alternaria solani* y se dejan a continuación durante 24 h a 20 °C y una humedad relativa del aire del 100 %. Después se colocan las plantas a una humedad relativa del aire de 96 % y una temperatura de 20 °C.

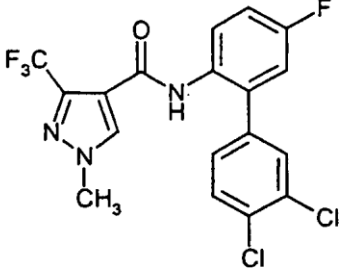
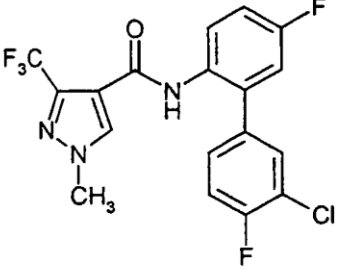
5 La evaluación se lleva a cabo 7 días después de la inoculación. Una eficacia del 0 % equivale a la del control, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa infestación.

En la tabla siguiente se exponen los principios activos, las cantidades aplicadas y los resultados de los ensayos.

Tabla D

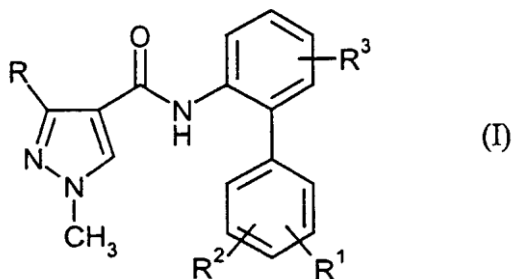
Ensayo de <i>Alternaria</i> (tomate) / protector		
Principio activo	Cantidad aplicada de principio activo en g/ha	Eficacia en %
1 	750	100
2 	750	100
3 	750	100
4 	750	100

(continuación)

Ensayo de Alternaria (tomate) / protector		
Principio activo	Cantidad aplicada de principio activo en g/ha	Eficacia en %
5 	750	100
6 	750	100

REIVINDICACIONES

1.- Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I)



en la que

R representa difluorometilo o trifluorometilo,

5 R¹ y R² representan independientemente entre sí halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₄, alquil-C₁-C₄-tio, alquil-C₁-C₄-sulfonilo, cicloalquilo C₃-C₆, o haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, haloalquil-C₁-C₄-tio o haloalquil-C₁-C₄-sulfonilo con 1 a 5 átomos de halógeno respectivamente,

R³ representa flúor.

2.- Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que

10 R representa difluorometilo o trifluorometilo,

R¹ y R² representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, ciclopropilo, trifluorometilo, triclorometilo, trifluoroetilo, difluorometoxi, trifluorometoxi, difluoroclorometoxi, trifluoroetoxi, difluorometiltio, difluoroclorometiltio o trifluorometiltio,

15 R³ representa flúor.

3.- Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que

R representa difluorometilo o trifluorometilo,

R¹ y R² representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, difluorometoxi, trifluorometoxi,

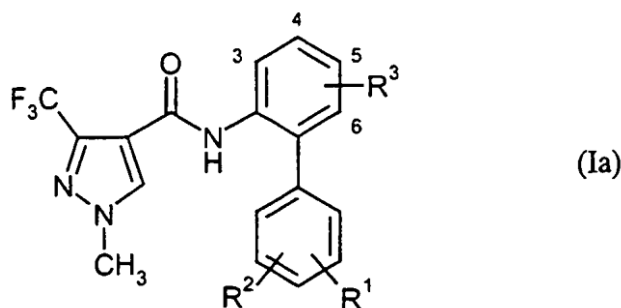
20 R³ representa flúor.

4.- Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que R¹ representa flúor y R², cloro.

5.- Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que R¹ representa flúor y R², flúor.

6.- Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que R¹ representa metilo o trifluorometilo.

25 7.- Compuestos de fórmula (Ia)



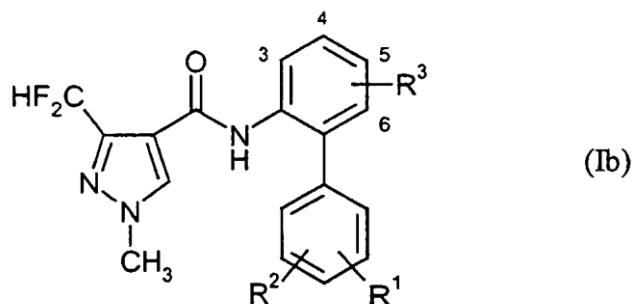
en la que

R^1 y R^2 representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, triclorometilo, trifluoroetilo, ciclopropilo, metoxi, etoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, difluoroclorometoxi, trifluoroetoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, difluorometiltio, difluoroclorometiltio, trifluorometiltio y

5

R^3 representa flúor.

8.- Compuestos de fórmula (Ib)



en la que

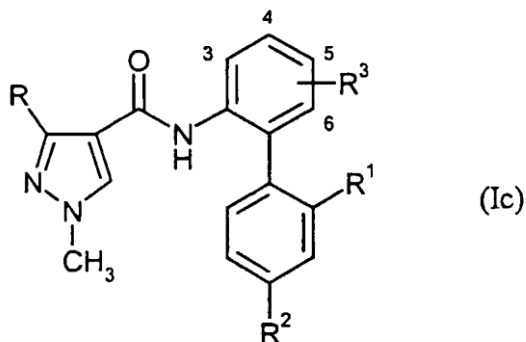
R^1 y R^2 representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, triclorometilo, trifluoroetilo, ciclopropilo, metoxi, etoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, difluoroclorometoxi, trifluoroetoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, difluorometiltio, difluoroclorometiltio, trifluorometiltio y

10

R^3 representa flúor.

15

9.- Compuestos de fórmula (Ic)



en la que

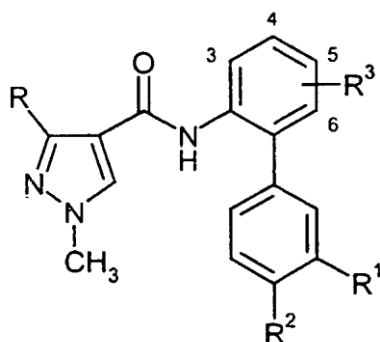
R representa difluorometilo o trifluorometilo,

R^1 y R^2 representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, triclorometilo, trifluoroetilo, ciclopropilo, metoxi, etoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, difluoroclorometoxi, trifluoroetoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, difluorometiltio, difluoroclorometiltio, trifluorometiltio y

20

R^3 representa flúor.

10.- Compuestos de fórmula (Id)



(Id)

en la que

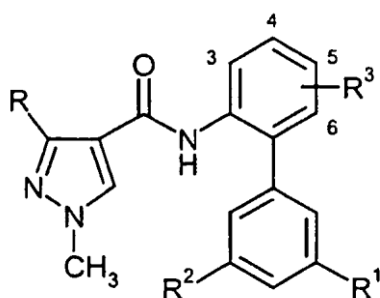
R representa difluorometilo o trifluorometilo,

5

R¹ y R² representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, triclорometilo, trifluoroetilo, ciclopropilo, metoxi, etoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, difluoroclorometoxi, trifluoroetoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, difluorometiltio, difluoroclorometiltio, trifluorometiltio y

R³ representa flúor.

11.- Compuestos de fórmula (Ie)



(Ie)

10

en la que

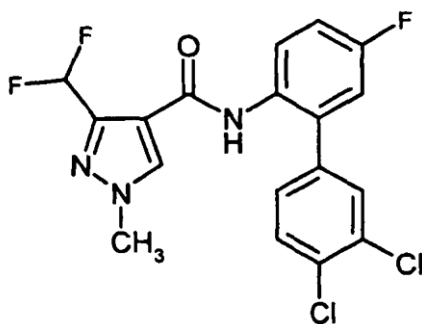
R representa difluorometilo o trifluorometilo,

15

R¹ y R² representan independientemente entre sí flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, triclорometilo, trifluoroetilo, ciclopropilo, metoxi, etoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, difluoroclorometoxi, trifluoroetoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, difluorometiltio, difluoroclorometiltio, trifluorometiltio y

R³ representa flúor.

12.- Compuestos de fórmula (If)



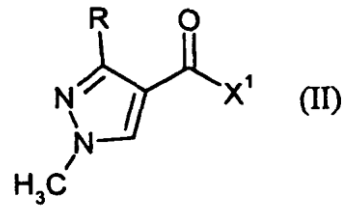
(If)

20

13.- Procedimiento para la preparación de pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1,

caracterizado porque

a) se hacen reaccionar haluros de ácido pirazolilcarboxílico de fórmula (II)

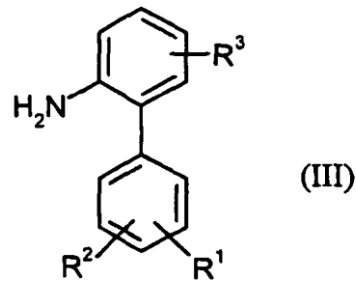


en la que

5 R tiene los significados indicados en la reivindicación 1,

X¹ representa halógeno,

con derivados de anilina de fórmula (III)

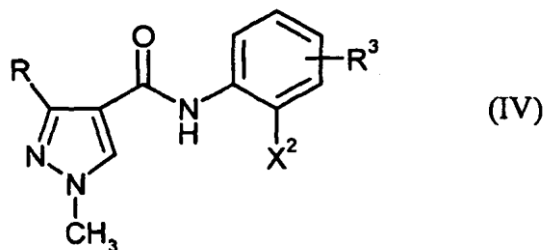


en la que

10 R¹, R² y R³ tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

dado el caso en presencia de un neutralizador de ácido y, dado el caso, en presencia de un diluyente, o

b) se hacen reaccionar halopirazolcarboxanilidas de fórmula (IV)

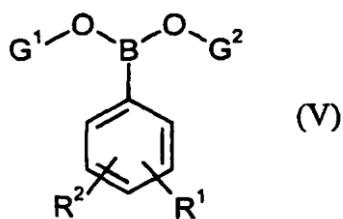


15 en la que

R y R³ tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

X² representa bromo o yodo,

con derivados del ácido bórico de fórmula (V)



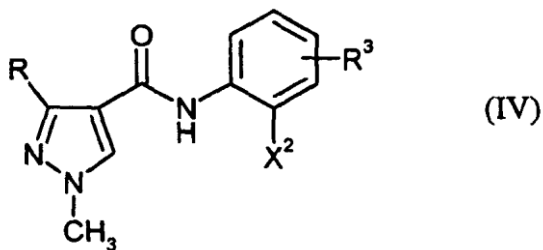
en la que

R¹ y R² tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

G¹ y G² representan respectivamente hidrógeno o, juntos, tetrametilileno,

5 en presencia de un catalizador, dado el caso en presencia de un neutralizador de ácido y, dado el caso, en presencia de un diluyente, o

c) se hacen reaccionar halopirazolcarboxanilidas de fórmula (IV)

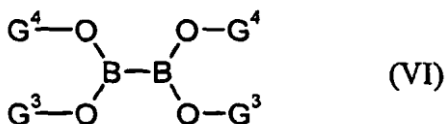


en la que

10 R y R³ tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

X² representa bromo o yodo,

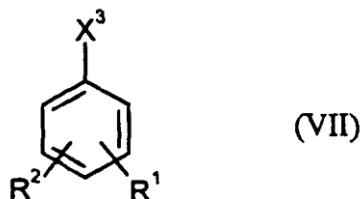
en una primera etapa con un derivado de diborano de fórmula (VI)



en la que

15 G³ y G⁴ representan respectivamente alquilo o, juntos, alcanodiilo,

en presencia de un catalizador, dado el caso en presencia de un neutralizador de ácido y, dado el caso, en presencia de un diluyente, y se hacen reaccionar en una segunda etapa sin purificación con derivados de halobenceno de fórmula (VII)



20 en la que

R¹ y R² tienen los significados antes indicados y

X^3 representa bromo, yodo o trifluorometilsulfonilo,

en presencia de un catalizador, dado el caso en presencia de un neutralizador de ácido y, dado el caso, en presencia de un diluyente.

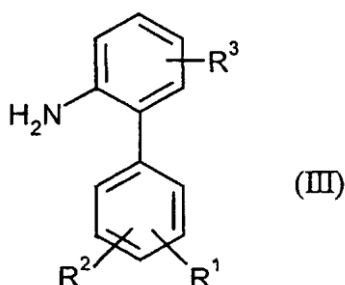
5 14.- Agente para combatir microorganismos no deseados, caracterizado porque contiene, además de diluyentes y/o agentes tensioactivos, al menos una pirazolilcarboxanilida de fórmula (I) según la reivindicación 1.

15.- Uso de las pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1 para combatir microorganismos no deseados.

16.- Procedimiento para combatir microorganismos no deseados, caracterizado porque las pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1 se distribuyen sobre los microorganismos y/o su hábitat.

10 17.- Procedimiento para la preparación de agentes para combatir microorganismos no deseados, caracterizado porque las pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1 se mezclan con diluyentes y/o agentes tensioactivos.

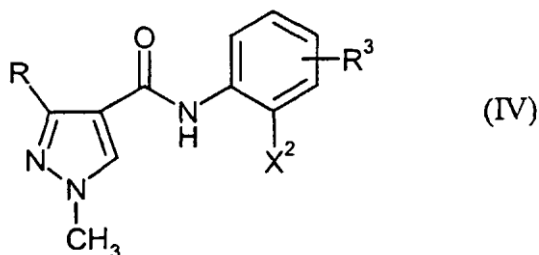
18.- Derivados de anilina de fórmula (III)



15 en la que

R^1 , R^2 y R^3 tienen los significados indicados en la reivindicación 1.

19.- Halopirazolcarboxanilidas de fórmula (IV)



en la que

20 R y R^3 tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

X^2 representa bromo o yodo.

20.- Uso de al menos uno de los compuestos según una de las reivindicaciones 1 a 12 para el tratamiento de semillas.

21.- Semillas tratadas con al menos uno de los compuestos según una de las reivindicaciones 1 a 12.