

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 354**

51 Int. Cl.:

C07D 231/16 (2006.01)

A01N 43/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2002 E 02753080 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 1414803**

54 Título: **Pirazolilcarboxanilidas como fungicidas**

30 Prioridad:

25.07.2001 DE 10136065

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

27.03.2013

73 Titular/es:

**BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)
ALFRED-NOBEL-STRASSE 50
40789 MONHEIM, DE**

72 Inventor/es:

**ELBE, HANS-LUDWIG;
RIECK, HEIKO;
DUNKEL, RALF;
ZHU-OHLBACH, QIN;
MAULER-MACHNIK, ASTRID;
WACHENDORFF-NEUMANN, ULRIKE y
KUCK, KARL-HEINZ**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 399 354 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).

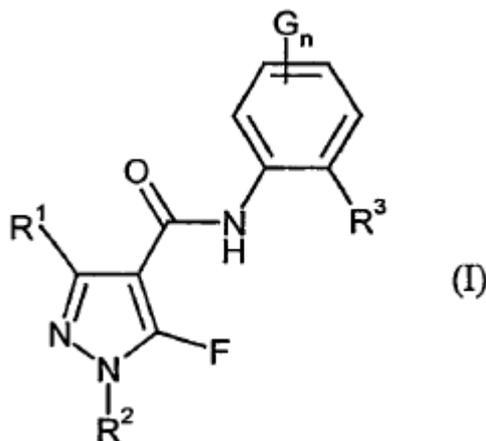
DESCRIPCIÓN

Pirazolilcarboxanilidas como fungicidas

La presente invención se refiere a nuevas pirazolilcarboxanilidas, a varios procedimientos para su preparación y a su uso para combatir microorganismos indeseados.

5 Es ya conocido que numerosas carboxanilidas poseen propiedades fungicidas (véanse los documentos WO 93-11117, EP-A 0.545.099, EP-A 0.589.301, WO 99/09013, DE 19.840.322, EP-A 0.824.099, JP 63048269). Así, pueden usarse para combatir hongos (2-ciclohexil)anilida del ácido 1,3-dimetil-5-fluoropirazol-4-carboxílico, (2-fenil)anilida del ácido 1,3-dimetilpirazol-4-carboxílico y [2-(2-fluorofenil)]anilida del ácido 1,3-dimetilpirazol-4-carboxílico. La actividad de estas sustancias es buena, pero en muchos casos deja que desear a bajas cantidades de aplicación.

10 Se han encontrado ahora nuevas pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I)



en la que

15 R^1 representa hidrógeno, ciano, halógeno, nitro, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 de 1 a 5 átomos de halógeno, cicloalquilo C_3-C_6 , alcoxilo C_1-C_4 , haloalcoxilo C_1-C_4 de 1 a 5 átomos de halógeno, alquil C_1-C_4 -tio, haloalquil C_1-C_4 -tio de 1 a 5 átomos de halógeno o aminocarbonilalquilo C_1-C_4 ,

R^2 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_6 de 1 a 5 átomos de halógeno, alqueno C_2-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , alquil C_1-C_4 -tioalquilo C_1-C_4 , haloalquil C_1-C_4 -tioalquilo C_1-C_4 de 1 a 5 átomos de halógeno, alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 o haloalcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 de 1 a 5 átomos de halógeno,

20 G representa halógeno o alquilo C_1-C_4 ,

G representa además alquilo C_5-C_6 ,

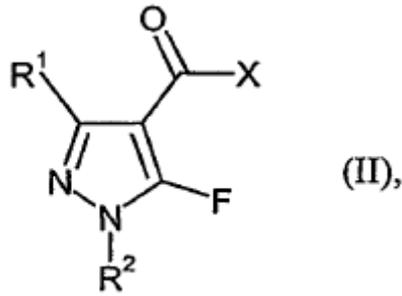
25 R^3 representa alquilo C_5-C_{20} no sustituido o alquilo C_1-C_{20} sustituido una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C_3-C_6 o alqueno C_2-C_{20} o alquino C_2-C_{20} dado el caso sustituido respectivamente una o varias veces, de modo igual o distinto, con halógeno y/o cicloalquilo C_3-C_6 , pudiendo estar la parte cicloalquilo dado el caso sustituida a su vez una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o alquilo C_1-C_4 , y

n representa 0, 1 o 2.

30 Los compuestos según la invención pueden presentarse dado el caso como mezclas de distintas formas isoméricas posibles, particularmente de estereoisómeros como, por ejemplo, isómeros B y Z, treo y eritro, así como ópticos, pero dado el caso también tautómeros. Se reivindican tanto los isómeros E como Z, así como también los isómeros treo y eritro así como ópticos, cualquier mezcla de estos isómeros así como las formas tautoméricas posibles.

Además, se ha encontrado que se obtienen pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I)

a) haciendo reaccionar derivados de ácido carboxílico de fórmula (II)

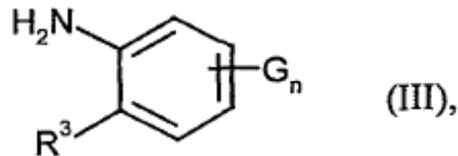


en la que

R¹ y R² tienen los significados dados anteriormente y

X representa halógeno,

5 con un derivado de anilina de fórmula (III)

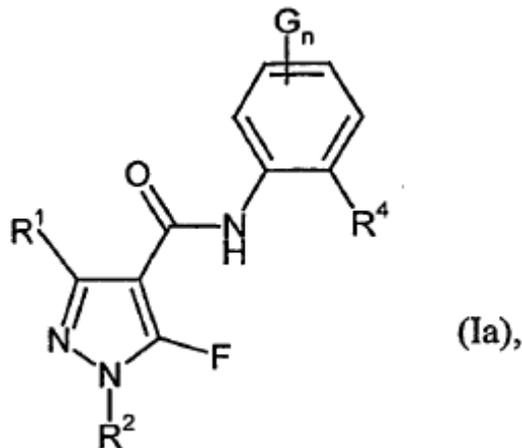


en la que

G, R³ y n tienen los significados dados anteriormente,

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

10 b) hidrogenando pirazolilcarboxanilidas de fórmula (Ia)



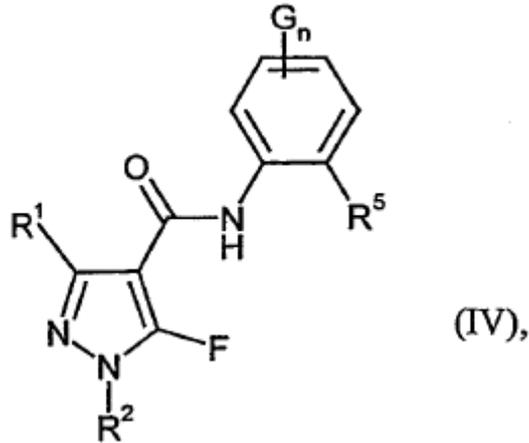
en la que

R¹, R², G y n tienen los significados dados anteriormente y

15 R⁴ dado el caso representa respectivamente alqueno C₂-C₂₀ o alquilo C₂-C₂₀ dado el caso sustituido respectivamente una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C₃-C₆, pudiendo estar la parte cicloalquilo dado el caso sustituida a su vez respectivamente con halógeno o alquilo C₁-C₄,

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

c) deshidratando hidroxialquilpirazolilcarboxanilidas de fórmula (IV)



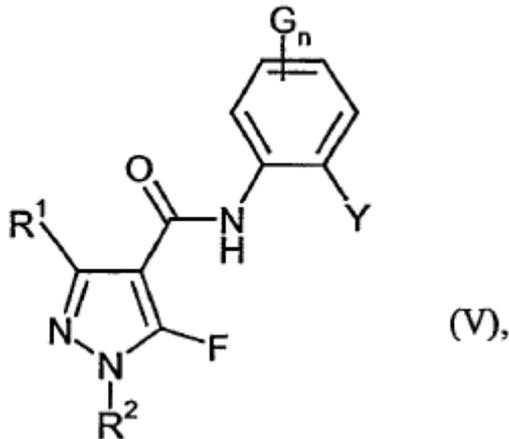
en la que

R^1 , R^2 , G y n tienen los significados dados anteriormente, y

5 R^5 representa hidroxialquilo C_2-C_{20} dado el caso sustituido adicionalmente una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C_3-C_6 , pudiendo estar la parte cicloalquilo dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C_1-C_4 ,

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

d) haciendo reaccionar halopirazolilcarboxanilidas de fórmula (V)

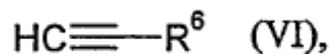


10 en la que

R^1 , R^2 , G y n tienen los significados dados anteriormente e

Y representa bromo o yodo,

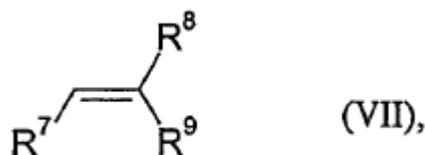
con un alquino de fórmula (VI)



15 en la que

R^6 representa alquilo C_2-C_{18} dado el caso sustituido una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C_3-C_6 , en el que la parte cicloalquilo puede estar dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C_1-C_4 ,

o con un alqueno de fórmula (VII)

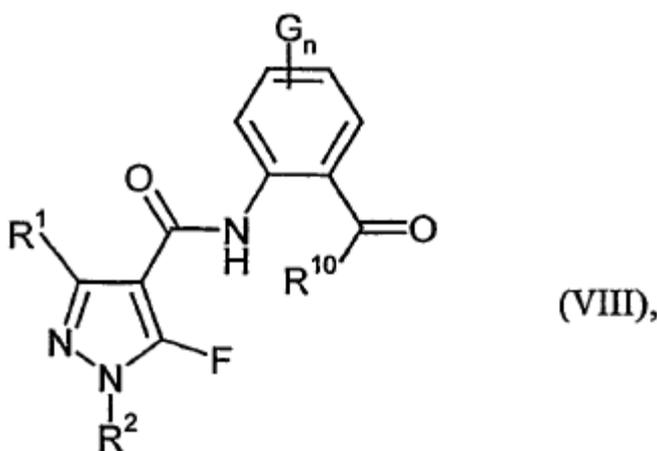


en la que

R⁷, R⁸ y R⁹ representan independientemente entre sí respectivamente hidrógeno o alquilo dado el caso sustituido una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C₃-C₆, en el que la parte cicloalquilo puede estar dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C₁-C₄ y el número total de átomos de carbono de la parte de cadena abierta de la molécula no supera el número 20,

dado el caso en presencia de un diluyente, dado el caso en presencia de un aglutinante de ácido, y en presencia de uno o varios catalizadores, o

e) se hacen reaccionar cetonas de fórmula (VIII)



en la que

R¹, R², G y n tienen los significados dados anteriormente y

R¹⁰ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈ dado el caso sustituido una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C₃-C₆, en el que la parte cicloalquilo puede estar dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C₁-C₄,

con un compuesto de fósforo de fórmula general (IX)



en la que

R¹¹ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈ dado el caso sustituido una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C₃-C₆, en el que la parte cicloalquilo puede estar dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C₁-C₄,

P_x representa un agrupamiento -P⁺(C₆H₅)₃Cl⁻, -P⁺(C₆H₅)₃Br⁻, -P⁺(C₆H₅)₃I⁻, -P(=O)(OCH₃)₃ o -P(=O)(OC₂H₅)₃,

dado el caso en presencia de un diluyente.

Finalmente, se ha encontrado que las nuevas pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) poseen muy buenas propiedades microbicidas y son utilizables para combatir microorganismos indeseados así como en la protección de plantas y la protección de materiales.

Sorprendentemente, las pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la invención muestran una actividad fungicida esencialmente mejor que los principios activos previamente conocidos constitutivamente similares de igual sentido de acción.

Las pirazolilcarboxanilidas según la invención se definen en general por la fórmula (I).

- R¹ representa preferiblemente hidrógeno, ciano, halógeno, nitro, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ de 1 a 5 átomos de flúor, cloro o bromo, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄ de 1 a 5 átomos de flúor, cloro y/o bromo, alquil C₁-C₄-tio, haloalquil C₁-C₄-tio de 1 a 5 átomos de flúor, cloro y/o bromo o aminocarbonilalquilo C₁-C₄.
- 5 R² representa preferiblemente hidrógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₆ de 1 a 5 átomos de flúor, cloro y/o bromo, alqueno C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alquil C₁-C₄-tioalquilo C₁-C₄, haloalquil C₁-C₄-tioalquilo C₁-C₄ de 1 a 5 átomos de flúor, cloro y/o bromo, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄ de 1 a 5 átomos de flúor, cloro y/o bromo.
- G representa preferiblemente halógeno o alquilo C₁-C₄.
- 10 G representa preferiblemente además alquilo C₅-C₆.
- R³ representa preferiblemente alquilo C₆-C₁₂ no sustituido o alquilo C₁-C₁₂ sustituido una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con flúor, cloro, bromo y/o cicloalquilo C₃-C₆ o alqueno C₂-C₁₂ o alquino C₂-C₁₂ dado el caso sustituido respectivamente una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con flúor, cloro, bromo y/o cicloalquilo C₃-C₆, pudiendo estar la parte cicloalquilo dado el caso sustituida a su vez una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o alquilo C₁-C₄.
- 15 n representa preferiblemente 0, 1 o 2.
- R¹ representa con especial preferencia hidrógeno, metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso-, *sec*- o *terc*-butilo, trifluorometilo o trifluoroetilo.
- R² representa con especial preferencia hidrógeno, metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso-, *sec*- o *terc*-butilo, trifluorometilo o trifluoroetilo.
- 20 G representa con especial preferencia flúor, cloro o metilo.
- G representa con especial preferencia además etilo o *terc*-butilo.
- G representa con especial preferencia además 2,4-dimetilbutilo.
- R³ representa con especial preferencia etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, noninilo o decinilo respectivamente de cadena lineal o ramificada, respectivamente ligado en cualquier punto, dado el caso sustituido respectivamente una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con flúor, ciclopropilo, difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y/o ciclohexilo.
- 25 n representa también con especial preferencia 0, 1 o 2.
- 30 Son un grupo muy especialmente preferido los compuestos de fórmula (I) en la que
- R¹ representa metilo y
- R² representa metilo.
- Son muy especialmente preferidos además los compuestos de fórmula (I) en la que
- R³ representa C₆-C₂₀ no sustituido.
- 35 Son muy especialmente preferidos además los compuestos de fórmula (I) en la que
- n representa 0.
- Se destacan los compuestos de fórmula (I) en la que
- R¹ representa metilo,
- R² representa metilo,
- 40 R³ representa 1,3-dimetilbutilo,
- n representa 0.

Los restos hidrocarbonados saturados o insaturados como alquilo o alqueno pueden ser respectivamente de cadena lineal o ramificada, también junto con heteroátomos como, por ejemplo, en alcoxi, en la medida de lo posible.

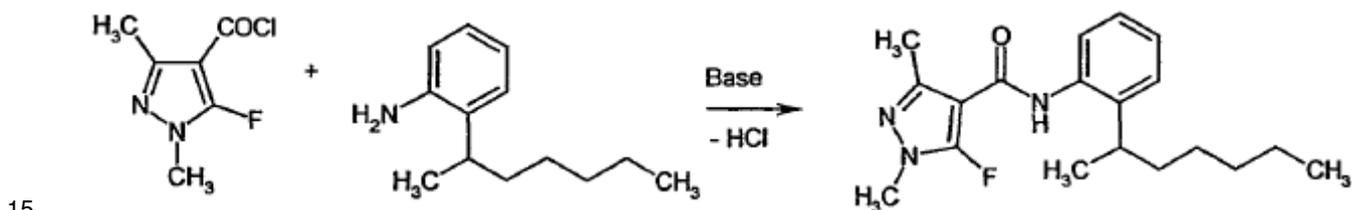
Los restos dado el caso sustituidos pueden estar sustituidos una o varias veces, pudiendo ser los sustituyentes en las sustituciones múltiples iguales o distintos. Varios restos con el mismo índice, como por ejemplo n restos G para n>1, pueden ser iguales o distintos.

5 Los restos sustituidos con halógeno como, por ejemplo, haloalquilo están halogenados una o varias veces. En la halogenación múltiple, los átomos de halógeno pueden ser iguales o distintos. Halógeno representa a este respecto flúor, cloro, bromo y yodo, particularmente flúor, cloro y bromo.

10 Las definiciones de restos o ilustraciones mencionadas en general o mencionadas en intervalos preferidos anteriormente pueden combinarse sin embargo también entre así a voluntad, así pues entre los intervalos e intervalos preferidos respectivos. Son válidas para los productos finales así como para los productos precursores e intermedios correspondientes.

Las definiciones citadas pueden combinarse entre así de cualquier manera. Además, pueden omitirse también definiciones particulares.

Si se usa cloruro de 5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carbonilo y 2-(1-metilhexil)anilina como sustancias de partida, puede ilustrarse el procedimiento a) según la invención mediante el siguiente esquema de fórmulas:



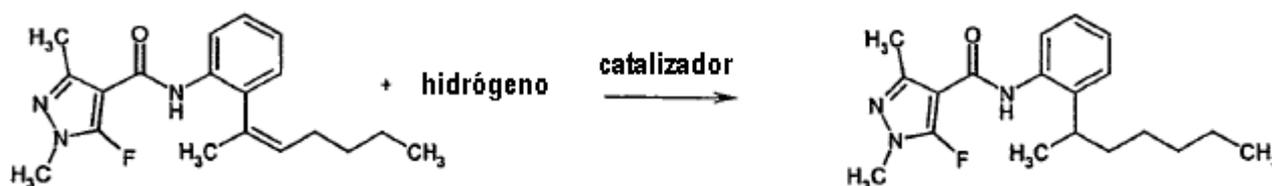
20 Los derivados de ácido carboxílico necesarios como sustancias de partida para la práctica del procedimiento a) según la invención se definen en general por la fórmula (II). En esta fórmula (II), R¹ y R² tienen preferiblemente o con especial preferencia aquellos significados que ya se consideraban como preferidos o especialmente preferidos para R¹ y R² con respecto a la descripción de los compuestos de fórmula (I) según la invención. X representa halógeno, preferiblemente cloro.

Los derivados de ácido carboxílico de fórmula (II) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos conocidos (véanse los documentos WO 93/11117, EP-A 0.545.099, EP-A 0.589.301 y EP-A 0.589.313).

25 Las anilinas necesarias además como sustancias de partida para la práctica del procedimiento a) según la invención se definen en general por la fórmula (III). En esta fórmula (III), G, R³ y n tienen preferiblemente o con especial preferencia aquellos significados que ya se consideraban como preferidos o especialmente preferidos para G, R³ y n con respecto a la descripción de los compuestos de fórmula (I) según la invención.

Los derivados de anilina de fórmula (III) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos conocidos (véanse, por ejemplo, *Heterocycles* (1989), 29(6), 1013-16; *J. Med. Chem.* (1996), 39(4), 892-903; *Synthesis* (1995), (6), 713-16; *Synth. Commun.* (1994), 24(2), 267-72; DE 2727416; *Synthesis* 1994), (2), 142-4; EP 0.824.099).

30 Si se usan 5-fluoro-1,3-dimetil-*N*-[2-[(1*Z*)-1-metil-1-hexenil]fenil]-1*H*-pirazol-4-carboxamida e hidrógeno como sustancias de partida, así como un catalizador, puede ilustrarse el desarrollo del procedimiento b) según la invención mediante el siguiente esquema de fórmulas:



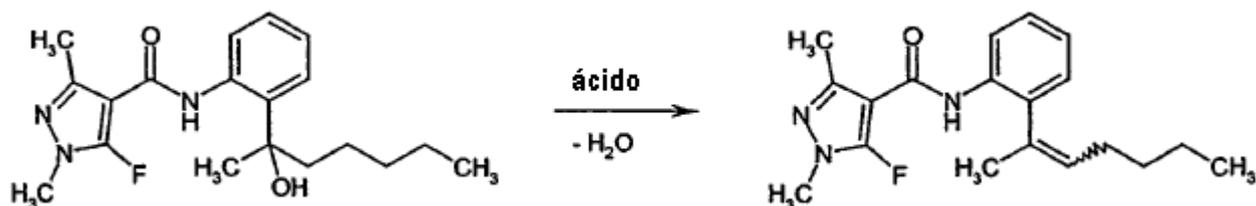
40 Las pirazolidcarboxanilidas necesarias como sustancias de partida para la práctica del procedimiento b) según la invención se definen en general por la fórmula (Ia). En esta fórmula (Ia), R¹, R², G y n tienen preferiblemente o con especial preferencia aquellos significados que ya se consideraban como preferidos o especialmente preferidos para R¹, R², G y n con respecto a la descripción de los compuestos de fórmula (I) según la invención.

R⁴ representa preferiblemente alqueno C₂-C₁₂ o alquino C₂-C₁₂ dado el caso sustituido respectivamente una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con flúor, cloro y/o cicloalquilo C₃-C₆, pudiendo estar la parte cicloalquilo dado el caso sustituida a su vez una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o alquilo C₁-C₄.

R₄ representa con especial preferencia etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, noninilo o decinilo dado el caso de cadena lineal o ramificada, respectivamente ligado en cualquier punto, dado el caso sustituido respectivamente una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con flúor, ciclopropilo, difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

Los compuestos de fórmula (Ia) son compuestos según la invención y pueden prepararse según los procedimientos a), c), d) o e).

Si se usa 5-fluoro-N-[2-(1-hidroxi-1-metilhexil)fenil]-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida como sustancia de partida así como un ácido, puede ilustrarse el desarrollo del procedimiento c) según la invención mediante el siguiente esquema de fórmulas:



Las hidroxialquilpirazolidonecarboxanilidas necesarias como sustancias de partida para la práctica del procedimiento c) según la invención se definen en general por la fórmula (IV). En esta fórmula (IV), R¹, R², G y n tienen preferiblemente o con especial preferencia aquellos significados que ya se consideraban como preferidos o especialmente preferidos para R¹, R², G y n con respecto a la descripción de los compuestos de fórmula (I) según la invención.

R⁵ representa preferiblemente hidroxialquilo C₂-C₁₂ dado el caso sustituido adicionalmente una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con cloro, flúor, bromo y/o cicloalquilo C₃-C₆, en el que la parte cicloalquilo puede estar dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C₁-C₄.

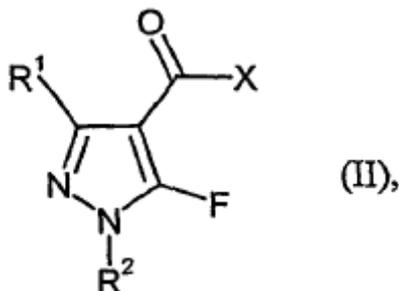
R⁵ representa con especial preferencia hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, hidroxipentilo, hidroxihexilo, hidroxihexilo, hidroxioctilo, hidroxinonilo o hidroxidecilo respectivamente de cadena lineal o ramificada, respectivamente ligado en cualquier punto, dado el caso sustituido una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con flúor, ciclopropilo, difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y/o ciclohexilo.

Los compuestos de fórmula (V) no son todavía conocidos y son igualmente objeto de la presente solicitud como nuevos compuestos.

Se ha encontrado también que las hidroxialquilpirazolidonecarboxanilidas de fórmula (IV) poseen muy buenas propiedades microbidas y pueden usarse para combatir microorganismos indeseados así como en la protección de plantas y también en la protección de materiales.

Las hidroxialquilpirazolidonecarboxanilidas de fórmula (IV) se obtienen haciendo reaccionar

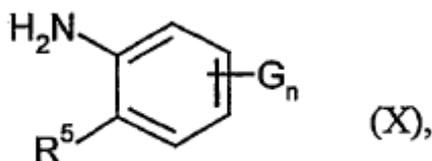
f) derivados de ácido carboxílico de fórmula (II)



en la que

R¹, R² y X tienen los significados dados anteriormente,

con un derivado de hidroxialquilpirazolidonecarboxanilina de fórmula (X)

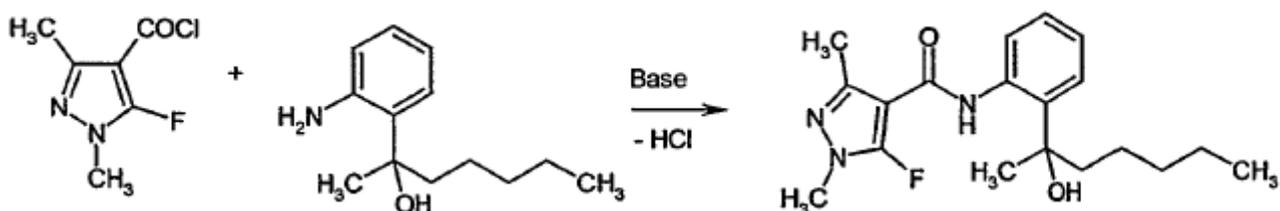


en la que

R^3 , R^5 , G y n tienen los significados dados anteriormente,

dado el caso en presencia de un aglutinante de ácido y dado el caso en presencia de un diluyente.

- 5 Si se usan cloruro de 5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carbonilo y 2-(2-aminofenil)-2-heptanol como sustancias de partida, puede ilustrarse el desarrollo del procedimiento f) según la invención mediante el siguiente esquema de fórmulas:

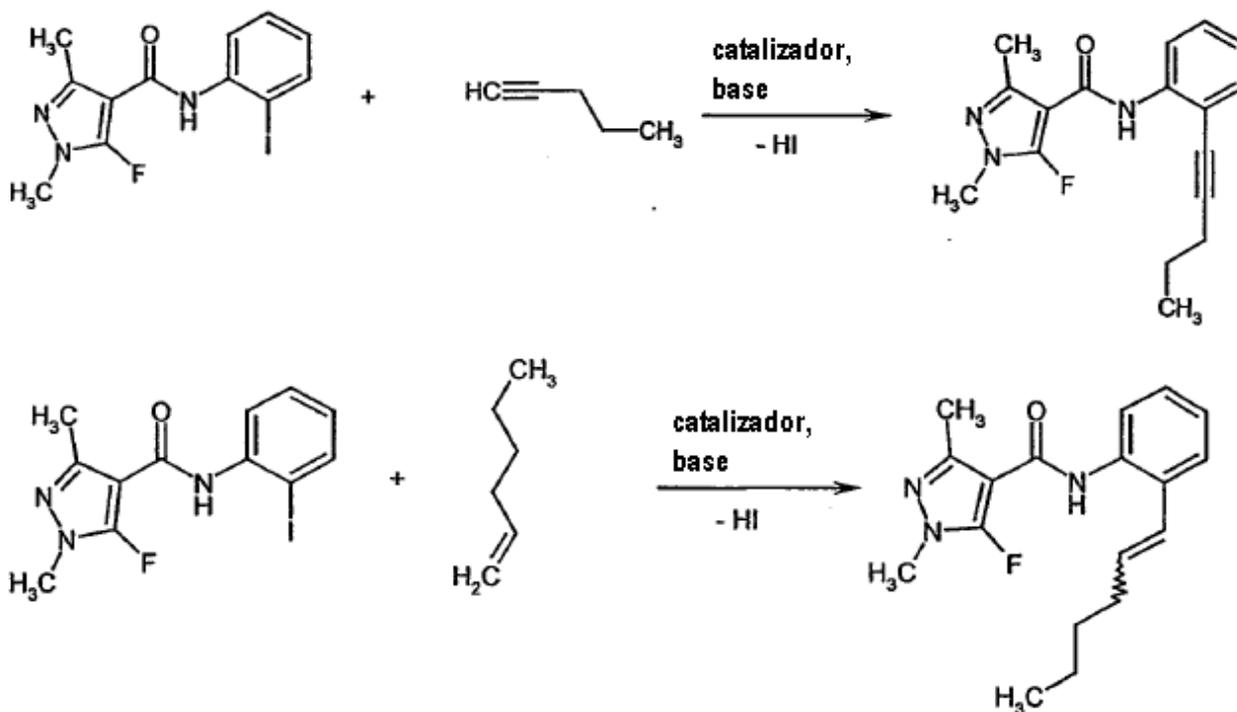


- 10 Los derivados de ácido carboxílico de fórmula (II) necesarios como sustancias de partida para la práctica del procedimiento f) según la invención se han descrito ya anteriormente con respecto a la descripción del procedimiento a) según la invención.

- 15 Los derivados de hidroxialquililanilina necesarios como sustancias de partida para la práctica del procedimiento f) según la invención se definen en general por la fórmula (X). En esta fórmula (X), R^3 , R^5 , G y n tienen preferiblemente o con especial preferencia aquellos significados que ya se consideraban como preferidos o especialmente preferidos para R^3 , R^5 , G y n con respecto a la descripción de los compuestos de fórmulas (I) o (IV) según la invención

Los derivados de hidroxialquililanilina de fórmula (X) son conocidos y/o pueden obtenerse según procedimientos conocidos (véanse, por ejemplo, los documentos US 3.917.592 o EP 0.824.099).

- 20 Si se usan 5-fluoro-*N*-(2-yodofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida y 1-pentino o como alternativa 1-hexeno como sustancias de partida, así como respectivamente un catalizador y una base, puede ilustrarse el desarrollo del procedimiento d) según la invención mediante los dos siguientes esquemas de fórmulas:

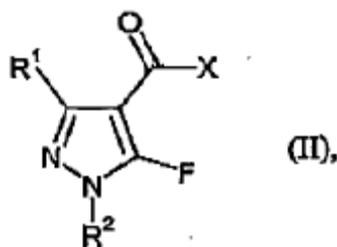


5 Las halopirazolilcarboxanilidas necesarias como sustancias de partida para la práctica del procedimiento d) según la invención se definen en general por la fórmula (V). En esta fórmula (V), R¹, R², G y n tienen preferiblemente o con especial preferencia aquellos significados que ya se consideraban como preferidos o especialmente preferidos para R¹, R², G y n con respecto a la descripción de los compuestos de fórmula (I) según la invención. Y representa preferiblemente bromo o yodo.

Las halopirazolilcarboxanilidas de fórmula (V) en las que (v) representa yodo no son todavía conocidas y son igualmente objeto de la presente solicitud como nuevos compuestos.

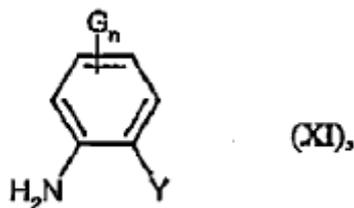
Se obtienen

10 g) haciendo reaccionar derivados de ácido carboxílico de fórmula (II)



en la que

R¹, R² y X tienen los significados dados anteriormente, con una haloanilina de fórmula (XI)

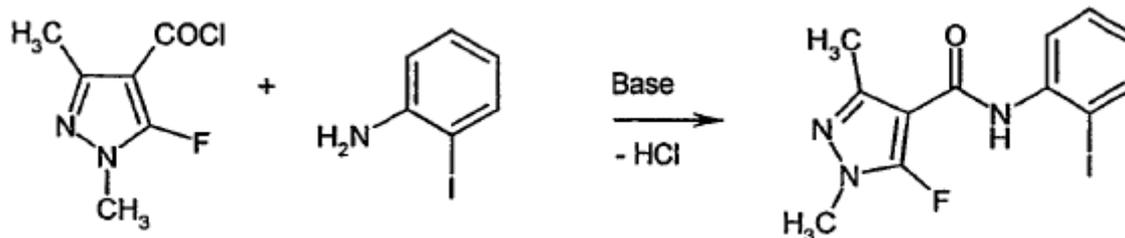


15

en la que

G, n e Y tienen los significados dados anteriormente, dado el caso en presencia de un aglutinante de ácido y dado el caso en presencia de un diluyente.

Si se usan cloruro de 5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carbonilo y 2-yodoanilina como sustancia de partida, puede ilustrarse el desarrollo del procedimiento g) según la invención mediante el siguiente esquema de fórmulas:



5 Los derivados de ácido carboxílico de fórmula (II) necesarios como sustancias de partida para la práctica del procedimiento g) según la invención se han descrito ya anteriormente con respecto a la descripción del procedimiento a) según la invención.

10 Las haloanilinas necesarias además como sustancias de partida para la práctica del procedimiento g) según la invención se definen en general por la fórmula (XI). En esta fórmula (XI), G, n e Y tienen preferiblemente o con especial preferencia aquellos significados que ya se consideraban como preferidos o especialmente preferidos para G, n e Y con respecto a la descripción de los compuestos de fórmulas (I) o (V) según la invención.

Las haloanilinas de fórmula (XI) son productos químicos de síntesis conocidos.

15 Los alquinos necesarios además como sustancias de partida para la práctica del procedimiento d) según la invención se definen en general por la fórmula (VI).

R⁶ representa preferiblemente alquilo C₂-C₁₀ dado el caso sustituido una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con flúor, cloro, bromo y/o cicloalquilo C₃-C₆, en el que la parte cicloalquilo puede estar dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C₁-C₄.

20 R⁶ representa con especial preferencia etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo respectivamente de cadena lineal o ramificada, respectivamente ligado en cualquier punto, dado el caso sustituido respectivamente una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con flúor, ciclopropilo, difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y/o ciclohexilo.

Los alquinos de fórmula (VI) son productos químicos de síntesis conocidos.

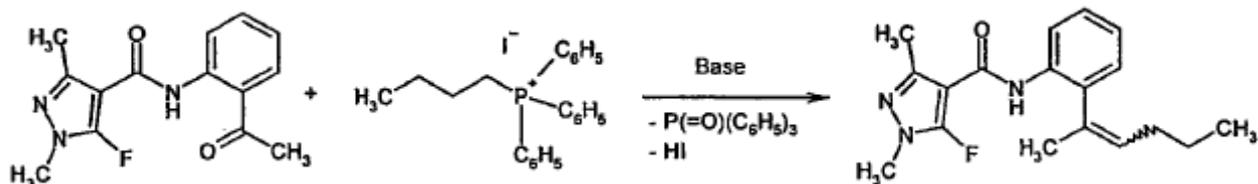
25 Los alquenos necesarios además como sustancias de partida alternativas para la práctica del procedimiento d) según la invención se definen en general por la fórmula (VII).

30 R⁷, R⁸ y R⁹ representan preferiblemente independientemente entre sí hidrógeno o alquilo dado el caso sustituido una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con flúor, cloro, bromo y/o cicloalquilo C₃-C₆, en el que la parte cicloalquilo puede estar dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C₁-C₄ y el número total de átomos de carbono de la parte de cadena abierta de la molécula no supera el número 12.

35 R⁷, R⁸ y R⁹ representan con especial preferencia independientemente entre sí hidrógeno o etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo respectivamente de cadena lineal o ramificada, respectivamente ligado en cualquier punto, dado el caso sustituido respectivamente una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con flúor, ciclopropilo, difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y/o ciclohexilo, en los que el número total de átomos de carbono de la parte de cadena abierta de la molécula no supera el número 12.

Los alquenos de fórmula (VII) son productos químicos de síntesis conocidos.

40 Si se usan *N*-(2-acetilfenil)-5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida y yoduro de butil(trifenil)fosfonio como sustancias de partida, puede ilustrarse el desarrollo del procedimiento e) según la invención mediante el siguiente esquema de fórmulas:



Las cetonas necesarias como sustancias de partida para la práctica del procedimiento e) según la invención se definen en general por la fórmula (VIII). En esta fórmula (VIII), R¹, R², G y n tienen preferiblemente o con especial preferencia aquellos significados que ya se consideraban como preferidos o especialmente preferidos para R¹, R², G y n con respecto a la descripción de los compuestos de fórmula (I) según la invención.

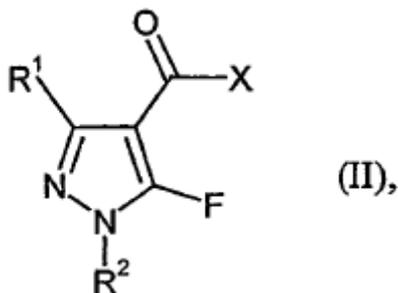
R¹⁰ representa preferiblemente alquilo C₂-C₁₀ dado el caso sustituido una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con flúor, cloro, bromo y/o cicloalquilo C₃-C₆, en el que la parte cicloalquilo puede estar dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C₁-C₄.

R¹⁰ representa con especial preferencia etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo respectivamente de cadena lineal o ramificada, respectivamente ligado en cualquier punto, dado el caso sustituido respectivamente una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con flúor, ciclopropilo, difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y/o ciclohexilo.

Las cetonas de fórmula (VIII) no son todavía conocidas. Son igualmente objeto de la presente solicitud como nuevos compuestos químicos.

Se obtienen

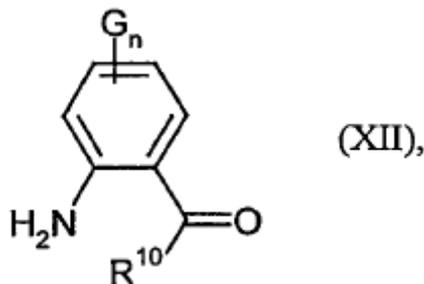
h) haciendo reaccionar derivados de ácido carboxílico de fórmula (II)



en la que

R¹, R² y X tienen los significados dados anteriormente,

con cetoanilinas de fórmula (XII)

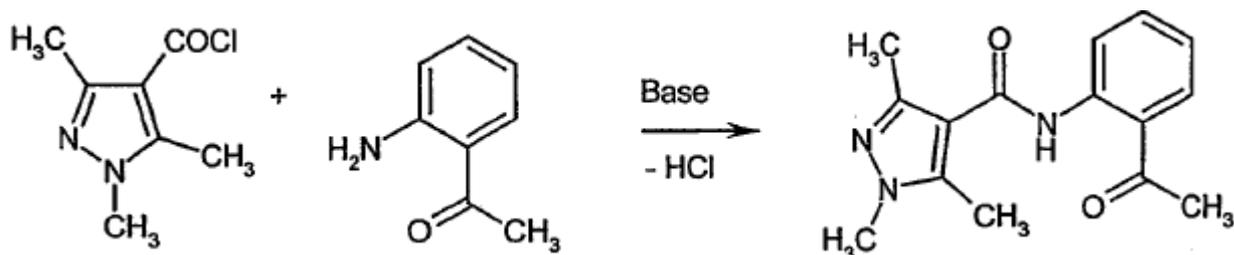


en la que

R¹⁰, G y n tienen los significados dados anteriormente,

dado el caso en presencia de un aglutinante de ácido y dado el caso en presencia de un diluyente.

Si se usan cloruro de 5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carbonilo y 1-(2-aminofenil)etanona como sustancias de partida, puede ilustrarse el desarrollo del procedimiento h) según la invención mediante el siguiente esquema de fórmulas:



Los derivados de ácido carboxílico de fórmula (II) necesarios como sustancias de partida para la práctica del procedimiento h) según la invención se han descrito ya anteriormente con respecto a la descripción del procedimiento a) según la invención.

- 5 Las cetoanilinas necesarias además como sustancias de partida para la práctica del procedimiento h) según la invención se definen en general por la fórmula (XII). En esta fórmula (XII), R^{10} , G y n tienen preferiblemente o con especial preferencia aquellos significados que ya se consideraban preferidos o especialmente preferidos para R^{10} , G y n con respecto a la descripción de los compuestos de fórmulas (I) o (VIII) según la invención.

10 Las cetoanilinas de fórmula (XII) son productos químicos de síntesis generalmente habituales (véanse, por ejemplo, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100(15), 4842-4857 o el documento US 4.032.573).

Los compuestos de fósforo necesarios además como sustancias de partida para la práctica del procedimiento e) según la invención se definen en general por la fórmula (IX).

15 R^{11} representa preferiblemente alquilo C_2-C_{10} dado el caso sustituido una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con cloro, flúor, bromo y/o cicloalquilo C_3-C_6 , en el que la parte cicloalquilo puede estar dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C_1-C_4 .

R^{11} representa con especial preferencia etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo respectivamente de cadena lineal o ramificada, respectivamente ligado en cualquier punto, dado el caso sustituido respectivamente una a cuatro veces con flúor, ciclopropilo, difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y/o ciclohexilo.

20 Px representa preferiblemente un agrupamiento $-P^+(C_6H_5)_3Cl^-$, $-P^+(C_6H_5)_3Br^-$, $-P^+(C_6H_5)_3I^-$, $-P(=O)(OCH_3)_3$ o $-P(=O)(OC_2H_5)_3$.

Los compuestos de fósforo de fórmula (IX) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos conocidos (véanse, por ejemplo, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1953, 580, 44-57 o *Pure Appl. Chem.* 1964, 9, 307-335).

25 Se tienen en consideración como diluyentes para la práctica de los procedimientos a), f), g) y h) según la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Pertenecen a ellos, preferiblemente, 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 como dietiléter, diisopropiléter, metil-*terc*-butiléter, metil-*terc*-amiléter, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano o anisol o amidas como *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida, *N*-metilformanilida, *N*-metilpirrolidona o triamida del ácido hexametilfosfórico.

30

Los procedimientos a), f), g) y h) según la invención se llevan a cabo dado el caso en presencia de un aceptor de ácido adecuado. Se tienen en cuenta como tales todas las bases inorgánicas u orgánicas habituales. Pertenecen a ellas, preferiblemente, hidruros, hidróxidos, amiduros, alcoholatos, acetatos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos como, por ejemplo, hidruro de sodio, amiduro de sodio, metilato de sodio, etilato de sodio, *terc*-butilato de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de calcio, acetato de amonio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio o carbonato de amonio, así como aminas terciarias como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, *N,N*-dimetilalanilina, *N,N*-dimetilbencilamina, piridina, *N*-metilpiperidina, *N*-metilmorfolina, *N,N*-dimetilaminopiridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) o diazabicycloundeceno (DBU).

35

40

Las temperaturas de reacción pueden variar en la práctica de los procedimientos a), f), g) y h) según la invención en un amplio intervalo. En general, se trabaja a temperaturas de 0 a 150 °C, preferiblemente a temperaturas de 0 a 80 °C.

45 Para la práctica del procedimiento a) según la invención para la preparación de compuestos de fórmula (I), se usan por mol de derivado de ácido carboxílico de fórmula (II) en general de 0,2 a 5 mol, preferiblemente de 0,5 a 2 mol, de derivado de anilina de fórmula (III).

Para la práctica del procedimiento f) según la invención para la preparación de compuestos de fórmula (IV), se usan por mol de derivado de ácido carboxílico de fórmula (II) en general de 0,2 a 5 mol, preferiblemente de 0,5 a 2 mol, de derivado de hidroxialquilanilina de fórmula (X).

5 Para la práctica del procedimiento g) según la invención para la preparación de compuestos de fórmula (V), se usan por mol de derivado de ácido carboxílico de fórmula (II) en general de 0,2 a 5 mol, preferiblemente de 0,5 a 2 mol, de haloanilina de fórmula (XI).

Para la práctica del procedimiento h) según la invención para la preparación de compuestos de fórmula (VIII), se usan por mol de derivado de ácido carboxílico de fórmula (II) en general de 0,2 a 5 mol, preferiblemente de 0,5 a 2 mol, de cetoanilina de fórmula (XII).

10 Se tienen en consideración como diluyentes para la práctica del procedimiento b) según la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Pertenecen a ellos preferiblemente hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos como, por ejemplo: éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o decalina; éteres como dietiléter, diisopropiléter, metil-*terc*-butiléter, metil-*terc*-amiléter, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano o anisol o alcoholes como metanol, etanol *n*- o isopropanol, *n*-, iso-, *sec*- o *terc*-butanol, etanodiol, propano-1,2-diol, etoxietanol, metoxietanol, dietilenglicolmonometiléter o dietilenglicolmonoetiléter.

El procedimiento b) según la invención se lleva a cabo dado el caso en presencia de un catalizador. Se tienen en cuenta como tales todos los catalizadores que se usan habitualmente para hidrogenación. Se citan como ejemplo: níquel Raney, paladio o platino, dado el caso sobre un material portador como por ejemplo carbón activado.

20 La hidrogenación en el procedimiento b) según la invención puede llevarse a cabo en presencia de hidrógeno en combinación con un catalizador y también en presencia de trietilsilano.

Las temperaturas de reacción en la práctica del procedimiento b) según la invención pueden variar en un amplio intervalo. En general, se trabaja a temperaturas de 0 a 150 °C, preferiblemente a temperaturas de 0 a 80 °C.

25 Se tienen en consideración como diluyentes para la práctica del procedimiento c) según la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Pertenecen a ellos, preferiblemente, 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 como dietiléter, diisopropiléter, metil-*terc*-butiléter, metil-*terc*-amiléter, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano o anisol; cetonas como acetona, butanona, metilisobutilcetona o ciclohexanona; nitrilos como acetonitrilo, propionitrilo, *n*- o isobutironitrilo o benzonitrilo; amidas como *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida, *N*-metilformanilida, *N*-metilpirrolidona o triamida del ácido hexametilsulfórico; ésteres como acetato de metilo o acetato de etilo; sulfóxidos como dimetilsulfóxido; sulfonas como sulfolano; alcoholes como metanol, etanol, *n*- o isopropanol, *n*-, iso-, *sec*- o *terc*-butanol, etanodiol, propano-1,2-diol, etoxietanol, metoxietanol, dietilenglicolmonometiléter, dietilenglicolmonoetiléter, sus mezclas con agua o agua pura.

35 El procedimiento c) según la invención se lleva a cabo dado el caso en presencia de un ácido. Se tienen en cuenta como tales todos los ácidos protónicos así como de Lewis inorgánicos y orgánicos, así como también todos los ácidos poliméricos. Pertenecen a ellos, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido toluenosulfónico, trifluoruro de boro (también como eterato), tribromuro de boro, tricloruro de aluminio, tetracloruro de titanio, ortotitanato de tetrabutilo, cloruro de cinc, cloruro de hierro (III), pentacloruro de antimonio, intercambiadores iónicos ácidos, arcillas ácidas y gel de sílice ácido.

Las temperaturas de reacción del procedimiento c) según la invención pueden variar en un amplio intervalo. En general, se trabaja a temperaturas de 0 a 150 °C, preferiblemente a temperaturas de 0 a 80 °C.

45 Los procedimientos c) y b) según la invención pueden llevarse a cabo también en una reacción en tándem ("reacción en un recipiente"). Para ello, se hace reaccionar un compuesto de fórmula (IV) dado el caso en presencia de un diluyente (disolventes adecuados como para el procedimiento c)), dado el caso en presencia de un ácido (ácidos adecuados como para el procedimiento c)) y en presencia de trietilsilano.

50 Se tienen en consideración como diluyentes para la práctica del procedimiento d) según la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Pertenecen a ellos, preferiblemente, nitrilos como acetonitrilo, propionitrilo, *n*- o isobutironitrilo o benzonitrilo o amidas como *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida, *N*-metilformanilida, *N*-metilpirrolidona o triamida del ácido hexametilsulfórico.

55 El procedimiento d) según la invención se lleva a cabo dado el caso en presencia de un aceptor de ácido adecuado. Se tienen en cuenta como tales todas las bases inorgánicas u orgánicas habituales. Pertenecen a ellas, preferiblemente, hidruros, hidróxidos, amiduros, alcoholatos, acetatos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos como, por ejemplo, hidruro de sodio, amiduro de sodio, metilato de sodio,

etilato de sodio, *terc*-butilato de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de calcio, acetato de amonio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio o carbonato de amonio así como aminas terciarias como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, *N,N*-dimetilalanilina, *N,N*-dimetilbencilamina, piridina, *N*-metilpiperidina, *N*-metilmorfolina, *N,N*-dimetilaminopiridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) o diazabicycloundeceno (DBU).

El procedimiento d) según la invención se lleva a cabo en presencia de uno o varios catalizadores.

Para ello, son especialmente adecuados sales o complejos de paladio. Se tienen en cuenta para ello preferiblemente cloruro de paladio, acetato de paladio, tetraquis(trifenilfosfina)paladio o dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio. Puede producirse también un complejo de paladio en la mezcla de reacción añadiendo una sal de paladio y un ligando complejo separadamente a la reacción.

Se tienen en cuenta como ligandos preferiblemente compuestos organofosforados. Se citan como ejemplos: trifenilfosfina, tri-*o*-tolilfosfina, 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo, dicitlohexilfosfinobifenilo, 1,4-bis(difenilfosfino)butano, bisdifenilfosfinoferroceno, di(*terc*-butilfosfino)bifenilo, di(ciclohexilfosfino)bifenilo, 2-dicitlohexilfosfino-2'-*N,N*-dimetilaminobifenilo, triciclohexilfosfina, tri-*terc*-butilfosfina. Sin embargo, puede renunciarse también a los ligandos.

El procedimiento d) según la invención se lleva a cabo además dado el caso en presencia de una sal metálica adicional como sales de cobre, por ejemplo yoduro de cobre (I).

Las temperaturas de reacción en la práctica del procedimiento d) según la invención pueden variar en un amplio intervalo. En general, se trabaja a temperaturas de 20 a 180 °C, preferiblemente a temperaturas de 50 a 150 °C.

Para la práctica del procedimiento d) según la invención para la preparación de compuestos de fórmula (I), se usan por mol de halopirazolilcarboxanilida de fórmula (V) en general de 1 a 5 mol, preferiblemente de 1 a 2 mol, de alquino de fórmula (VI) o alqueno de fórmula (VII).

Se tienen en consideración como diluyentes para la práctica del procedimiento e) según la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Pertenecen a ellos, preferiblemente, 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 dicloroetano; éteres como dietiléter, diisopropiléter, metil-*terc*-butiléter, metil-*terc*-amiléter, dioxano, tetrahydrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano o anisol; nitrilos como acetonitrilo, propionitrilo, *n*- o isobutironitrilo o benzonitrilo; amidas como *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida, *N*-metilformanilida, *N*-metilpirrolidona o triamida del ácido hexametilfosfórico; ésteres como acetato de metilo o acetato de etilo; sulfóxidos como dimetilsulfóxido; sulfonas como sulfolano; alcoholes como metanol, etanol, *n*- o isopropanol, *n*-, iso-, *sec*- o *terc*-butanol, etanodiol, propano-1,2-diol, etoxietanol, metoxietanol, dietilenglicolmonometiléter o dietilenglicolmonoetiléter.

El procedimiento e) según la invención se lleva a cabo dado el caso en presencia de un aceptor de ácido adecuado. Se tienen en cuenta como tales todas las bases fuertes habituales. Pertenecen a ellas preferiblemente: hidruros, hidróxidos, amiduros, alcoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos o compuestos hidrocarbonados de metales alcalinos como, por ejemplo, hidruro de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amiduro de sodio, diisopropilamiduro de litio, metilato de sodio, etilato de sodio, *terc*-butilato de potasio, metil-litio, fenil-litio o butil-litio.

Las temperaturas de reacción en la práctica del procedimiento e) según la invención pueden variar en un amplio intervalo. En general, se trabaja a temperaturas de -80 a 150 °C, preferiblemente a temperaturas de -30 a 80 °C.

Para la práctica del procedimiento e) según la invención para la preparación de compuestos de fórmula (I), se usan por mol de cetona de fórmula (VIII) en general 1 a 5 mol, preferiblemente 1 a 2 mol, de compuesto de fósforo de fórmula (IX).

Todos los procedimientos según la invención se llevan a cabo en general a presión normal. Sin embargo, es también posible trabajar a presión elevada o reducida, en general entre 10 y 1000 kPa.

Las sustancias según la invención presentan un fuerte efecto microbicida y pueden usarse para combatir microorganismos indeseados como hongos y bacterias en la protección de plantas y la protección de materiales.

Los fungicidas pueden usarse en la protección de plantas para combatir *Plasmodiophoromycetes*, *Oomycetes*, *Chytridiomycetes*, *Zygomycetes*, *Ascomycetes*, *Basidiomycetes* y *Deuteromycetes*.

Los bactericidas pueden usarse en la protección de plantas para combatir *Pseudomonadaceae*, *Rhizobiaceae*, *Enterobacteriaceae*, *Corynebacteriaceae* y *Streptomyetaceae*.

Se citan como ejemplos, pero no limitantes, algunos patógenos de enfermedades fúngicas y bacterianas que entran dentro de los conceptos generales enumerados anteriormente:

- especies de *Xanthomonas* como, por ejemplo, *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;
- 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*;
- 5 especies de *Phytophthora* como, por ejemplo, *Phytophthora infestans*;
- 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*;
- 10 especies de *Erysiphe* como, por ejemplo, *Erysiphe graminis*;
- especies de *Sphaerotheca* como, por ejemplo, *Sphaerotheca fuliginea*;
- especies de *Podosphaera* como, por ejemplo, *Podosphaera leucotricha*;
- especies de *Venturia* como, por ejemplo, *Venturia inaequalis*;
- 15 especies de *Pyrenophora* como, por ejemplo, *Pyrenophora teres* o *P. graminea* (forma de conidio: *Drechslera*, sin: *Helminthosporium*);
- especies de *Cochliobolus* como, por ejemplo, *Cochliobolus sativus* (forma de conidio: *Drechslera*, sin: *Helminthosporium*);
- especies de *Uromyces* como, por ejemplo, *Uromyces appendiculatus*;
- especies de *Puccinia* como, por ejemplo, *Puccinia recondita*;
- 20 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*;
- especies de *Pyricularia* como, por ejemplo, *Pyricularia oryzae*;
- 25 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*;
- especies de *Cercospora* como, por ejemplo, *Cercospora canescens*;
- 30 especies de *Alternaria* como, por ejemplo, *Alternaria brassicae*;
- especies de *Pseudocercospora* como, por ejemplo, *Pseudocercospora herpotrichoides*.

Los principios activos según la invención presentan también un fuerte efecto reforzante en plantas. Son por tanto adecuados para la movilización de las defensas propias de la planta contra la infestación por microorganismos indeseados.

- 35 Se entienden por sustancias reforzantes de plantas (inductoras de resistencia) en el presente contexto aquellas sustancias que son capaces de estimular el sistema de defensa de las plantas ante la posterior inoculación con microorganismos indeseados de modo que las plantas tratadas desplieguen una amplia resistencia contra estos microorganismos.

- 40 Se entiende por microorganismos indeseados en el presente caso los hongos, bacterias y virus fitopatógenos. Las sustancias según la invención pueden usarse también así pues para proteger a plantas durante un intervalo de tiempo conocido después del tratamiento contra la infestación por las plagas citadas. El intervalo de tiempo durante

el cual se causa la protección se extiende en general de 1 a 10 días, preferiblemente de 1 a 7 días, después del tratamiento de las plantas con los principios activos.

La buena fitotolerancia de los principios activos a las concentraciones necesarias para combatir las enfermedades de plantas permite un tratamiento de partes de planta aéreas, de productos de planta y semilla y del suelo.

- 5 A este respecto, pueden usarse los principios activos según la invención con éxito especialmente alto para combatir enfermedades de cereales como, por ejemplo, contra especies de *Pyrenophora*, enfermedades de cultivos de vides, frutas y hortalizas como, por ejemplo, contra especies de *Alternaria* o *Podosphaera*.

Los principios activos según la invención son también adecuados para aumentar el rendimiento de cosecha. Son además mínimamente tóxicos y presentan una buena fitotolerancia.

- 10 Los principios activos según la invención pueden usarse en determinadas concentraciones y cantidades de aplicación también como herbicidas, para influir en el crecimiento de plantas, así como para combatir plagas animales. Pueden usarse dado el caso también como productos intermedios y precursores para la síntesis de otros principios activos.

- 15 Según la invención, pueden tratarse todas las plantas y partes de planta. Por plantas se entiende, en este sentido, todas las plantas y poblaciones de plantas como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluyendo plantas de cultivo de aparición natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de cultivo y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y de ingeniería genética o combinaciones de estos procedimientos, incluyendo las plantas transgénicas e incluyendo las variedades de plantas protegibles por el derecho de protección de variedades o las variedades de plantas no protegibles. Por partes de planta debe entenderse todas las partes y órganos de la planta aéreas y subterráneas, como brote, hoja, flor y raíz, indicándose por ejemplo hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos frutales, frutos y semillas, así como raíces, tubérculos y rizomas. Pertenecen a las partes de planta también productos de cosecha, así como material de reproducción vegetativa y generativa, por ejemplo esquejes, tubérculos, rizomas, acodos, y semillas.

- 25 El tratamiento según la invención de plantas y partes de planta con los principios activos se realiza directamente o mediante acción sobre su entorno, hábitat o espacio de almacenamiento según procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo, mediante inmersión, pulverización, vaporización, nebulización, dispersión, extensión y, en material de reproducción, particularmente en semillas, además mediante envolturas de una o varias capas.

- 30 En la protección de materiales, pueden usarse las sustancias según la invención para la protección de materiales técnicos contra la infestación y degradación por microorganismos indeseados.

- 35 Se entienden como materiales técnicos en el presente contexto materiales no vivos que se preparan para uso en la técnica. Por ejemplo, pueden ser materiales técnicos que deben protegerse mediante los principios activos según la invención de alteraciones o degradaciones microbianas adhesivos, cola, papel y cartón, productos textiles, cuero, madera, pinturas y artículos de plástico, lubricantes refrigerantes y otros materiales que pueden infestarse o degradarse por microorganismos. En el marco de los materiales a proteger, se citan también partes de instalaciones de producción, por ejemplo circuitos de agua fría, que pueden alterarse por la proliferación de microorganismos. En el marco de la presente invención, se citan como materiales técnicos preferiblemente adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera, pintura, lubricantes refrigerantes y líquidos de intercambio de calor, con especial preferencia madera.

- 40 Se citan como microorganismos que pueden causar una degradación o una alteración de los materiales técnicos, por ejemplo, bacterias, hongos, levaduras, algas y organismos mucilaginosos. Preferiblemente, los principios activos según la invención actúan contra hongos, particularmente mohos, hongos decolorantes de madera y destructores de madera (*Basidiomycetes*) así como contra organismos mucilaginosos y algas.

Se citan, por ejemplo, microorganismos de los siguientes géneros:

- 45 *Alternaria*, como *Alternaria tenuis*,
Aspergillus, como *Aspergillus niger*,
Chaetomium, como *Chaetomium globosum*,
Coniophora, como *Coniophora puetana*,
Lentinus, como *Lentinus tigrinus*,
50 *Penicillium*, como *Penicillium glaucum*,
Polyporus, como *Polyporus versicolor*,

Aureobasidium, como *Aureobasidium pullulans*,

Sclerophoma, como *Sclerophoma pityophila*,

Trichoderma, como *Trichoderma viride*,

Escherichia, como *Escherichia coli*,

5 *Pseudomonas*, como *Pseudomonas aeruginosa*,

Staphylococcus, como *Staphylococcus aureus*.

Los principios activos pueden, dependiendo de sus propiedades físicas y/o químicas respectivas, transformarse en las formulaciones habituales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, gránulos, aerosoles, encapsulaciones finas en sustancias poliméricas y en sustancias de revestimiento para semilla, así como formulaciones de nebulización en frío y caliente ULV.

Estas formulaciones se preparan de modo conocido, por ejemplo, mediante mezclado de los principios activos con agentes diluyentes, así pues disolventes líquidos, gases licuados a presión y/o sustancias portadoras sólidas, dado el caso usando agentes tensioactivos, así pues agentes emulsionantes y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes. En el caso de empleo de agua como agente extensor, pueden usarse también, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos se tienen esencialmente en cuenta: compuestos aromáticos como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados como clorobenzenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos como ciclohexano o parafinas, por ejemplo, fracciones de petróleo, alcoholes como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes polares fuertes como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua. Se pretenden como agentes diluyentes o sustancias portadoras en forma de gas licuado aquellos líquidos que, a temperatura normal y presión normal, tienen forma de gas, por ejemplo, gases propulsores de aerosoles como hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono. Como portadores sólidos se tienen en cuenta, por ejemplo: polvos de roca naturales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos minerales sintéticos como sílice de alta dispersión, óxido y silicatos de aluminio. Como sustancias portadoras para gránulos se tienen en cuenta: por ejemplo, rocas naturales rotas y fraccionadas como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como gránulos sintéticos de polvos inorgánicos y orgánicos, así como gránulos de material orgánico como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco. Se tienen en cuenta como emulsionantes y/o agentes espumantes, por ejemplo, emulsionantes no ionogénicos y aniónicos como ésteres de ácido graso de polioxietileno y alcoholéteres grasos de polioxietileno, por ejemplo, alquilarilpoliglicoléteres, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como hidrolizados de proteína. Se tienen en cuenta como dispersantes, por ejemplo: lejías de lignina-sulfito y metilcelulosa.

Pueden usarse en las formulaciones adhesivos como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos en forma de polvo, grano o látex, como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos. Pueden ser aditivos adicionales aceites minerales y vegetales.

Pueden usarse colorantes como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro y colorantes orgánicos como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálica y oligonutrientes como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

40 Las formulaciones contienen en general entre el 0,1 y el 95 % en peso de principio activo, preferiblemente entre el 0,5 y el 90 %.

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

Se tienen en cuenta como componentes de mezcla, por ejemplo, los siguientes compuestos:

Fungicidas:

aldimorf, ampropilfos, ampropilfos-potasio, andoprim, anilazina, azaconazol, azoxistrobina,

50 benalaxilo, benodanilo, benomilo, benzamacrilo, benzamacrilo-isobutilo, bialafos, binapacril, bifenilo, bitertanol, blasticidina-S, bromuconazol, bupirimat, butiobat,

polisulfuro de calcio, carpropamida, capsimicina, captafol, captán, carbendazima, carboxina, carvón, quinometionato, clobentiazona, clorfenazol, cloroneb, cloropicrina, clorotalonilo, clozolinato, clozilación, cufraneb, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, ciprofuram,

ES 2 399 354 T3

- debacarb, diclorofeno, diclobutrazol, diclofluanida, diclomezina, diclorano, dietofencarb, difenoconazol, dimetirimol, dimetomorf, diniconazol, diniconazol-M, dinocap, difenilamina, dipiritiona, ditalimfos, ditianona, dodemorf, dodina, drazoxolona,
- edifenfos, epoxiconazol, etaconazol, etirimol, etridiazol,
- 5 famoxadona, fenapanilo, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fenitropano, fenciclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, flumetover, fluoromida, fluquinconazol, flurprimidol, flusilazol, flusulfamida, flutolanilo, flutriafol, folpet, fosetil-aluminio, fosetil-sodio, ftalida, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, furcarbonilo, furconazol, furconazol-cis, furmeciclox,
- guazatina,
- 10 hexaclorobenceno, hexanoconazol, himexazol,
- imazalilo, imibenconazol, iminoctadina, albesilato de iminoctadina, triacetato de iminoctadina, yodocarb, ipconazol, iprobenfos (IBP), iprodiona, iprovalicarb, irumamicina, isoprotilano, isovalediona,
- kasugamicina, cresoxim-metilo, preparados de cobre como: hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxinato de cobre y mezcla Bordeaux,
- 15 mancobre, mancozeb, maneb, meferimzona, mepanipirim, mepronilo, metalaxilo, metconazol, metasulfocarb, metfuroxam, metiram, metomeclam, metsulfovax, mildiomicina, miclobutanilo, miclozolina,
- dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, nuarimol,
- ofurace, oxadixilo, oxamocarb, ácido oxolínico, oxicarboxim, oxifentiína,
- 20 paclobutrazol, pefurazoato, penconazol, pencicurón, fosdifeno, picoxistrobina, pimaricina, piperalina, polioxina, polioxorim, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propanosina de sodio, propiconazol, propineb, piraclostrobina, pirazofos, pirifenox, pirimetanilo, piroquilon, piroxifur,
- quinconazol, quintozeno (PCNB), quinoxifeno,
- azufre y preparados de azufre, espiroxamina,
- 25 tebuconazol, tecloftalam, tecnazeno, tetciclacis, tetraconazol, tiabendazol, ticiofeno, tifulzamida, tiofanato-metilo, tiram, tioximida, tolclofos-metilo, tolilfluanida, triadimefón, triadimenol, triazbutilo, triazóxido, triclamida, triciclazol, tridemorf, trifloxistrobina, triflumizol, triforina, triticonazol,
- uniconazol,
- validamicina A, vinclozolina, viniconazol,
- zarilamida, zineb, ziram, así como
- 30 Dagger G, OK-8705, OK-8801,
- α -(1,1-dimetiletil)- β -(2-fenoxietil)-1*H*-1,2,4-triazol-1-etanol,
- α -(2,4-diclorofenil)- β -fluoro- β -propil-1*H*-1,2,4-triazol-1-etanol,
- α -(2,4-diclorofenil)- β -metoxi- α -metil-1*H*-1,2,4-triazol-1-etanol,
- α -(5-metil-1,3-dioxan-5-il)- β -[[4-(trifluorometil)fenil]metilen]-1*H*-1,2,4-triazol-1-etanol,
- 35 (5*RS*,6*RS*)-6-hidroxi-2,2,7,7-tetrametil-5-(1*H*-1,2,4-triazol-1-il)-3-octanona,
- (*E*)- α -(metoxiimino)-*N*-metil-2-fenoxifenilacetamida,
- 1-(2,4-diclorofenil)-2-(1*H*-1,2,4-triazol-1-il)etanon-O-(fenilmetil)oxima,
- 1-(2-metil-1-naftalenil)-1*H*-pirrol-2,5-diona,
- 1-(3,5-diclorofenil)-3-(2-propenil)-2,5-pirrolidindiona,
- 40 1-[[diyodometil]sulfonil]-4-metilbenceno,
- 1-[[2-(2,4-diclorofenil)-1,3-dioxolan-2-il]metil]-1*H*-imidazol,
- 1-[[2-(4-clorofenil)-3-feniloxiranil]metil]-1*H*-1,2,4-triazol,

- 1-[1-[2-[(2,4-diclorofenil)metoxi]fenil]etenil]-1*H*-imidazol,
 1-metil-5-nonil-2-(fenilmetil)-3-pirrolidinol,
 2',6'-dibromo-2-metil-4'-trifluorometoxi-4'-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxanilida,
 2,6-dicloro-5-(metiltio)-4-pirimidiniltiocianato,
 5 2,6-dicloro-*N*-(4-trifluorometilbencil)benzamida,
 2,6-dicloro-*N*-[[4-(trifluorometil)fenil]metil]benzamida,
 2-(2,3,3-triyodo-2-propenil)-2*H*-tetrazol,
 2-[(1-metiletil)sulfonil]-5-(triclorometil)-1,3,4-tiadiazol,
 10 2-[[6-desoxi-4-O-(4-O-metil-β-D-glucopiranosil)-α-D-glucopiranosil]-amino]-4-metoxi-1*H*-pirrolo[2,3-*d*]pirimidin-5-carbonitrilo,
 2-aminobutano,
 2-bromo-2-(bromometil)pentanodinitrilo,
 2-cloro-*N*-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1*H*-inden-4-il)-3-piridincarboxamida,
 2-cloro-*N*-(2,6-dimetilfenil)-*N*-(isotiocianatometil)acetamida,
 15 2-fenilfenol (OPP),
 3,4-dicloro-1-[4-(difluorometoxi)fenil]-1*H*-pirrol-2,5-diona,
 3,5-dicloro-*N*-[ciano-[(1-metil-2-propinil)oxi]metil]benzamida,
 3-(1,1-dimetilpropil-1-oxo-1*H*-inden-2-carbonitrilo),
 3-[2-(4-clorofenil)-5-etoxi-3-isoxazolidinil]piridina,
 20 4-cloro-2-ciano-*N,N*-dimetil-5-(4-metilfenil)-1*H*-imidazol-1-sulfonamida,
 4-metiltetrazolo[1,5-*a*]quinazolin-5(4*H*)-ona,
 sulfato de 8-hidroxiquinolina
 2-[(fenilamino)carbonil]hidrazida del ácido 9*H*-xanteno-9-carboxílico,
 dicarboxilato de bis-(1-metiletil)-3-metil-4-[(3-metilbenzoil)oxi]-2,5-tiofeno,
 25 cis-1-(4-clorofenil)-2-(1*H*-1,2,4-triazol-1-il)cicloheptanol,
 clorhidrato de cis-4-[3-[4-(1,1-dimetilpropil)fenil-2-metilpropil]-2,6-dimetilmorfolina,
 [(4-clorofenil)azo]cianoacetato de etilo,
 hidrogenocarbonato de potasio,
 sal de sodio de metanotetriol,
 30 1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1*H*-inden-1-il)-1*H*-imidazol-5-carboxilato de metilo,
N-(2,6-dimetilfenil)-*N*-(5-isoxazolilcarbonil)-DL-alaninato de metilo,
N-(cloroacetil)-*N*-(2,6-dimetilfenil)-DL-alaninato de metilo,
N-(2,6-dimetilfenil)-2-metoxi-*N*-(tetrahidro-2-oxo-3-furanil)acetamida,
N-(2,6-dimetilfenil)-2-metoxi-*N*-(tetrahidro-2-oxo-3-tienil)acetamida,
 35 *N*-(2-cloro-4-nitrofenil)-4-metil-3-nitrobenzenosulfonamida,
N-(4-ciclohexilfenil)-1,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinamina,
N-(4-hexilfenil)-1,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinamina,

- N*-(5-cloro-2-metilfenil)-2-metoxi-*N*-(2-oxo-3-oxazolidinil)acetamida,
N-(6-metoxi)-3-piridinil)ciclopropanocarboxamida,
N-[2,2,2-tricloro-1-[(cloroacetil)amino]etil]benzamida,
N-[3-cloro-4,5-bis-(2-propinilo)fenil]-*N*-metoximetanimidamida,
5 sal de sodio de *N*-formil-*N*-hidroxi-DL-alanina,
fosforamidotioato de O,O-dietil-[2-(dipropilamino)-2-oxoetil]etilo,
fosforamidotioato de O-metil-S-fenilfenilpropilo,
7-carbotioato de S-metil-1,2,3-benzotiadiazol,
espiro[2*H*]-1-benzopiran-2,1'-(3'*H*)-isobenzofuran]-3'-ona,
10 4-[3,4-dimetoxifenil]-3-(4-fluorofenil)acriloil]morfolina.
- Bactericidas:**
- bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetilditiocarbamato de níquel, kasugamicina, octilina, ácido furanocarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomina, tecloftalam, sulfato de cobre y otros preparados de cobre.
- Insecticidas/acaricidas/nematicidas:**
- 15 abamectina, acefato, acetamiprid, acrinatrina, alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, alfa-cipermetrina, alfametrina, amitraz, avermectina, AZ 60541, azadiractina, azametifos, azinfos A, azinfos M, azociclotina,
- Bacillus popilliae*, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus thuringiensis*, baculovirus, *Beauveria bassiana*, *Beauveria tenella*, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, benzoximato, betaciflutrina, bifenazato, bifentrina, bioetanometrina, biopermetrina, bistriflurón, BPMC, bromofos A, bufencarb, buprofezina, butatíofos, butocarboxim, butilpiridabén,
20 cadusafos, carbarilo, carbofurano, carbofenotión, carbosulfán, cartap, cloretocarb, cloretoxifos, clorfenapir, clorfenvinfos, clorfluazurón, clormefos, clorpirifos, clorpirifos M, clorvaportrina, cromafenozida, cis-resmetrina, cispermetrina, clocitrina, cloetocarb, clofentezina, clotianidina, cianofos, ciclopreno, cicloprotrina, ciflutrina, cihalotrina, cihexatina, cipermetrina, ciromazina,
- 25 deltametrina, demetón M, demetón S, demetón-S-metilo, diafentiurón, diazinona, diclorvos, dicofol, diflubenzurón, dimetoato, dimetilvinfos, diofenolano, disulfotón, docusato de sodio, dofenapina,
eflusilanato, emamectina, empenetrina, endosulfán, *Entomophthora spp.*, esfenvelerato, etiofencarb, etiól, etoprofos, etofenprox, etoxazol, etrimfos,
- 30 fenamifos, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenitrotión, fenotiocarb, fenoxacrim, fenoxicarb, fenpropatrina, fenpirad, fenpiritrina, fenpiroximato, fenvalerato, fipronilo, fluazurón, flubrocitrinato, fluciclozurón, flucitrinato, flufenoxurón, flumetrina, flutenzina, fluvalinato, fonofos, fosmetilán, fostiazato, fubfenprox, furatiocarb,
granulovirus,
halofenazida, HCH, heptenofos, hexaflumurón, hexitiazox, hidropreno, imidacloprid, indoxacarb, isazafos, isofenfos, isoxatión, ivermectina,
35 virus de núcleo poliédrico,
lambda-cihalotrina, lufenurón,
malatión, mecarbam, metaldehído, metamidofos, *Metharhizium anisopliae*, *Metharhizium flavoviride*, metidatión, metiocarb, metopreno, metomilo, metoxifeno, metolcarb, metoxadiazona, mevinfos, milbemectina, monocrotofos,
naled, nitenpiram, nitiazina, novalurón,
40 ometoato, oxamilo, oxidemetón M,
Paecilomyces fumosoroseus, paratión A, paratión M, permetrina, fentoato, forato, fosadona, fosmet, fosfamidona, foxima, pirimicarb, pirimifos A, pirimifos M, profenofos, promecarb, propargita, propoxur, protiofos, protoato, pimetrozina, piraclofos, piresmetrina, piretro, piridabén, piridation, pirimidifeno, piriproxifeno,
quinalfos.ppp

- ribavirina,
- saliti3n, sebufos, silafluofeno, espinosad, espirodiclofeno, sulfotep, sulfopros,
- tau-fluvalinato, tebufenozida, tebufenpirad, tebupirimifos, teflubenzur3n, teflutrina, temefos, temivinfos, terbufos, tetraclorvinfos, tetradif3n, tetacipermetrina, tiaclopid, tiametoxam, tiapronilo, tiatrifos, tiociclám hidrogenoxalato,
- 5 tiodicarb, tiofanox, turingiensina, tralocitrina, tralometrina, triarateno, triazamato, triazofos, triazur3n, triclofenidina, triclorf3n, triflumur3n, trimetacarb,
- vamidoti3n, vaniliprol, *Verticillium lecanii*,
- YI 5302,
- zeta-cipermetrina, zolaprofos,
- 10 2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de (1*R*-cis)-[5-(fenilmetil)-3-furani]metil-3-[(dihidro-2-oxo-3(2*H*)-furaniliden)metilo],
- 2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato de (3-fenoxifenil)metilo,
- 1-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]tetrahidro-3,5-dimetil-*N*-nitro-1,3,5-triazin-2(1*H*)-imina,
- 2-(2-cloro-6-fluorofenil)-4-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-4,5-dihidrooxazol,
- 2-(acetiloxi)3-dodecil-1,4-naftalenodiona,
- 15 2-cloro-*N*-[[[4-(1-feniletoxi)fenil]amino]carbonil]benzamida,
- 2-cloro-*N*-[[[4-(2,2-dicloro-1,1-difluoroetoxi)fenil]amino]carbonil]-benzamida,
- carbamato de 3-metilfenilpropilo,
- 4-[4-(4-etoxifenil)-4-metilpentil]-1-fluoro-2-fenoxibenceno,
- 4-cloro-2-(1,1-dimetiletil)-5-[[2-(2,6-dimetil-4-fenoxifenoxi)etil]tio]-3(2*H*)-piridazinona,
- 20 4-cloro-2-(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)metoxi]-3(2*H*)-piridazinona,
- 4-cloro-5-[(6-cloro-3-piridinil)metoxi]-2-(3,4-diclorofenil)-3(2*H*)-piridazinona,
- cepa EG-2348 de *Bacillus thuringiensis*,
- [2-benzoil-1-(1,1-dimetiletil)hidrazida del 3cido benzoico,
- 3ster 2,2-dimetil-3-(2,4-diclorofenil)-2-oxo-1-oxaesp[ro[4.5]dec-3-en-4-3lico del 3cido butanoico,
- 25 [3-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-2-tiazolidiniliden]cianamida,
- dihidro-2-(nitrometilen)-2*H*-1,3-tiazin-3(4*H*)-carboxaldeh3do,
- [2-[[1,6-dihidro-6-oxo-1-(fenilmetil)-4-piridazinil]oxi]etil]carbamato de etilo,
- N*-(3,4,4-trifluoro-1-oxo-3-butenil)glicina,
- N*-(4-clorofenil)-3-[4-(difluorometoxi)fenil]-4,5-dihidro-4-fenil-1*H*-pirazol-1-carboxamida,
- 30 *N*-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]-*N*-metil-*N*'-nitroguanidina,
- N*-metil-*N*-(1-metil-2-propenil)-1,2-hidrazindicarbotiamida,
- N*-metil-*N*-2-propenil-1,2-hidrazindicarbotiamida,
- fosforamidoti3oato de O,O-dietil-[2-(dipropilamino)-2-oxoetil]etilo,
- N*-cianometil-4-trifluorometilnicotinamida,
- 35 3,5-dicloro-1-(3,3-dicloro-2-propeniloxi)-4-[3-(5-trifluorometilpiridin-2-iloxi)propoxi]benceno.

Tambi3n es posible una mezcla con otros principios activos conocidos, como herbicidas o con fertilizantes y reguladores del crecimiento.

Adem3s, los compuestos de f3rmula (I) seg3n la invenci3n presentan tambi3n muy buenas propiedades antimic3ticos. Poseen un espectro de efecto antimic3tico muy amplio, particularmente contra dermatofitos y

levaduras, mohos y hongos difásicos (por ejemplo, contra especies de *Candida* como *Candida albicans* y *Candida glabrata*) así como *Epidermophyton floccosum*, especies de *Aspergillus* como *Aspergillus niger* y *Aspergillus fumigatus*, especies de *Trichophyton* como *Trichophyton mentagrophytes*, especies de *Microsporon* como *Microsporon canis* y *audouinii*. La enumeración de estos hongos no representa en modo alguno una limitación del espectro micótico registrable, sino que tiene solo carácter ilustrativo.

Los principios activos pueden emplearse como tales, en forma de sus formulaciones o de formas de aplicación preparadas a partir de ellas, como soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos para pulverización, pastas, polvos solubles, polvos espolvoreables y gránulos listos para uso. La aplicación se efectúa de modo habitual, por ejemplo, mediante vertido, pulverización, atomización, dispersión, espolvoreado, espumado, recubrimiento y demás. Además, es posible producir los principios activos según el procedimiento de volumen ultrabajo o inyectar el preparado de principio activo o el principio activo mismo en el suelo. Puede tratarse también la semilla de plantas.

En el empleo de los principios activos según la invención como fungicidas, las cantidades de aplicación pueden variar dentro de un amplio intervalo según el tipo de administración. En el tratamiento de partes de planta, las cantidades de aplicación de principio activo se encuentran en general entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferiblemente entre 10 y 1.000 g/ha. En el tratamiento de semilla, las cantidades de aplicación de principio activo se encuentran en general entre 0,001 y 50 g por kilogramo de semilla, preferiblemente entre 0,01 y 10 g por kilogramo de semilla. En el tratamiento del suelo, las cantidades de aplicación de principio activo se encuentran en general entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferiblemente entre 1 y 5.000 g/ha.

Como ya se ha mencionado anteriormente, pueden tratarse según la invención todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferida, se tratan especies de plantas y variedades de plantas de origen silvestre u obtenidas mediante procedimientos de cultivo biológico convencional, como cruzamiento o fusión de protoplastos, así como sus partes. En una forma de realización preferida adicional, se tratan plantas transgénicas y variedades de plantas que se han obtenido mediante procedimientos de ingeniería genética dado el caso en combinación con procedimientos convencionales (organismos modificados genéticamente) y sus partes. Los términos "partes" o "partes de plantas" o "partes de planta" se han ilustrado anteriormente.

De forma especialmente preferida, se tratan plantas según la invención de las variedades de plantas respectivamente comerciales o que se encuentran en uso. Por variedades de planta se entiende plantas con nuevas propiedades ("rasgos") que se cultivan tanto mediante cultivo convencional, mediante mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinante. Estas pueden ser especies, razas, biotipos y genotipos.

Según la especie de planta o variedad de planta, su hábitat y condiciones de crecimiento (suelo, clima, periodo vegetativo, alimentación), pueden aparecer también efectos superaditivos ("sinérgicos") mediante el tratamiento según la invención. Así, son posibles por ejemplo cantidades de aplicación reducidas y/o ampliaciones del espectro de acción y/o un reforzamiento del efecto de las sustancias y agentes utilizables según la invención, mejor crecimiento de plantas, tolerancia elevada frente a altas o bajas temperaturas, tolerancia elevada frente a la sequía o frente al contenido de sales del agua o el suelo, rendimiento de floración elevado, recolección facilitada, aceleramiento de la maduración, mayores rendimientos de cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de cosecha, mayor capacidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de cosecha, que superan los efectos que realmente se esperan.

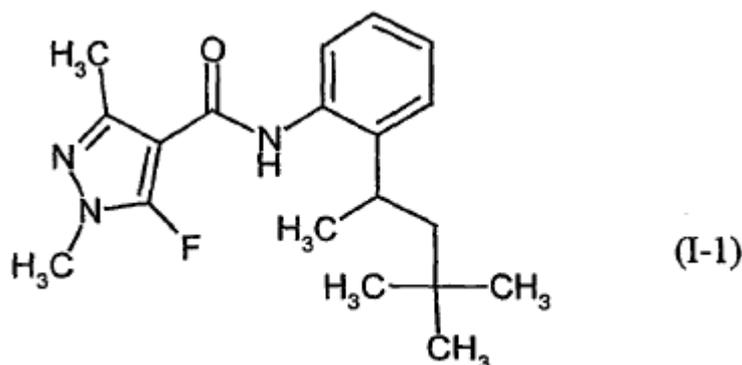
Pertencen a las plantas o variedades de plantas transgénicas preferidas según la invención para tratar (obtenidas por ingeniería genética) todas las plantas que mediante la modificación por ingeniería genética han obtenido material genético que confiere a estas plantas propiedades valiosas especialmente ventajosas ("rasgos"). Son ejemplos de dichas propiedades mejor crecimiento de planta, tolerancia elevada frente a temperaturas altas o bajas, tolerancia elevada frente a la sequía o frente al contenido de sales de agua o suelo, rendimiento de floración elevado, recolección facilitada, aceleramiento de la maduración, mayores rendimientos de cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de cosecha, mayor capacidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de cosecha. Son ejemplos adicionales y especialmente destacados de dichas propiedades una defensa elevada de las plantas frente a plagas animales y microbianas, como frente a insectos, ácaros, hongos, bacterias y/o virus fitopatógenos, así como una tolerancia elevada de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas, se mencionan las plantas de cultivo importantes como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, algodón, colza, así como plantas frutales (con los frutos manzanas, peras, frutos cítricos y uvas), siendo especialmente destacadas maíz, soja, patata, algodón y colza. Como propiedades ("rasgos"), se destacan especialmente la defensa elevada de las plantas frente a insectos mediante toxinas formadas en las plantas, particularmente aquellas 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, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF, así como sus combinaciones) (en adelante, "plantas Bt"). Como propiedades ("rasgos"), se destacan también especialmente la defensa elevada de las plantas frente a hongos, bacterias y virus mediante resistencia sistémica adquirida (SAR), sistemina, fitoalexinas, desencadenantes, así como genes de resistencia y las correspondientes proteínas y toxinas expresadas. Como propiedades ("rasgos"), se destacan además especialmente la tolerancia elevada de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas, por ejemplo, imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (por ejemplo, gen "PAT"). Los genes que confieren las propiedades respectivamente deseadas ("rasgos") pueden aparecer también en combinaciones entre sí en las plantas

transgénicas. Como ejemplos de "plantas Bt", se citan variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patata que se comercializan con las denominaciones comerciales YIELD GARD® (por ejemplo, maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo, maíz), StarLink® (por ejemplo, maíz), Bollgard® (algodón), Nucoton® (algodón) y NewLeaf® (patata). Como ejemplos de plantas tolerantes a herbicidas, se citan variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se comercializan con las denominaciones comerciales Roundup Ready® (tolerancia frente a glifosato, por ejemplo, maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia frente a fosfotricina, por ejemplo, colza), IML® (tolerancia frente a imidazolinonas) y STS® (tolerancia frente a sulfonilureas, por ejemplo, maíz). Como plantas resistentes a herbicidas (cultivadas convencionalmente con tolerancia a herbicidas), se mencionan también las variedades comercializadas con la referencia Clearfield® (por ejemplo, maíz). Por supuesto, estas indicaciones son válidas también para las especies de plantas desarrolladas en el futuro o presentes en el mercado futuro con estas u otras propiedades genéticas desarrolladas en el futuro ("rasgos").

Las plantas indicadas pueden tratarse de forma especialmente ventajosa con los compuestos de fórmula general (I) o las mezclas de principios activos según la invención. Los intervalos preferidos anteriormente citados dados en los principios activos o mezclas son también válidos para el tratamiento de estas plantas. Es especialmente destacado el tratamiento de plantas con los compuestos o mezclas especiales indicados en el presente texto.

Ejemplos de preparación

Ejemplo 1

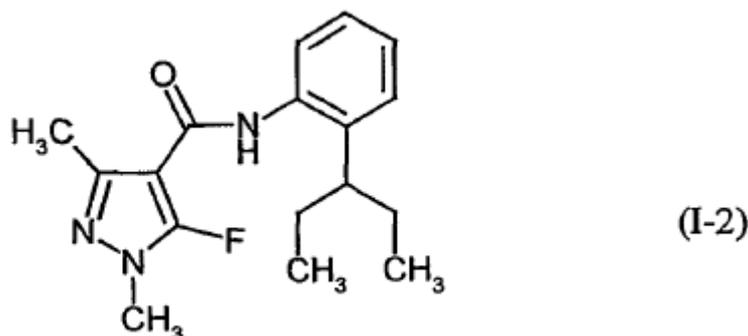


Procedimiento (a):

Se agita a temperatura ambiente durante la noche una mezcla de 382,6 mg (2 mmol) de 2-(1,3,3-trimetilbutil)anilina, 353,2 mg (2 mmol) de cloruro del ácido 5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxílico y 276,4 mg (2 mmol) de carbonato de potasio en 25 ml de acetonitrilo. Se añaden 30 ml de solución saturada de cloruro de amonio y se extrae con 30 ml de acetato de etilo. Se secan las fases orgánicas combinadas sobre sulfato de magnesio y se concentran a presión reducida. El residuo se somete a cromatografía con ciclohexano/acetato de etilo (empezando con ciclohexano puro y terminando con un 80 % de acetato de etilo) en gel de sílice.

Se obtienen 280 mg (42 % del teórico) de 5-fluoro-1,3-dimetil-N-[2-(1,3,3-trimetilbutil)fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida de punto de fusión 78-80 °C.

Ejemplo 2



Procedimiento (b)

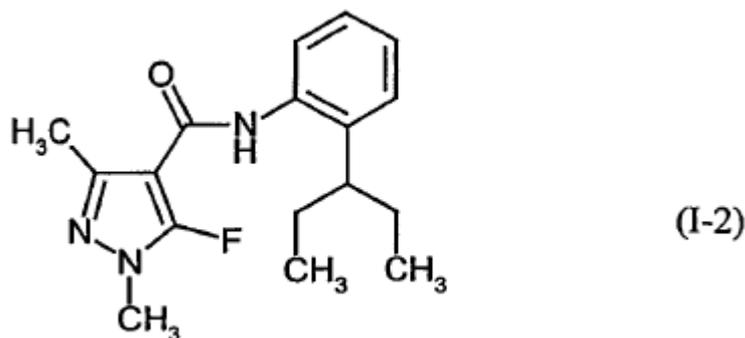
Se hidrogenan 540 mg (1,792 mmol) de N-[2-(1-etenilpropil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida (1-24) en 50 ml de metanol en presencia de 500 mg de Pd/C al 5 % a 80 °C durante 5 horas a una presión de

hidrógeno de 10000 kPa. Se separa por filtración el catalizador, se lava el residuo de filtro con 2 x 50 ml de metanol y se concentran las aguas madre a presión reducida. Se somete a cromatografía el residuo con ciclohexano/acetato de etilo 4:1 en gel de sílice.

- 5 Se obtienen 150 mg (30 % del teórico) de *N*-[2-(1-etilpropil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida como cristales amarillentos.

HPLC: logP= 3,01

Ejemplo 3

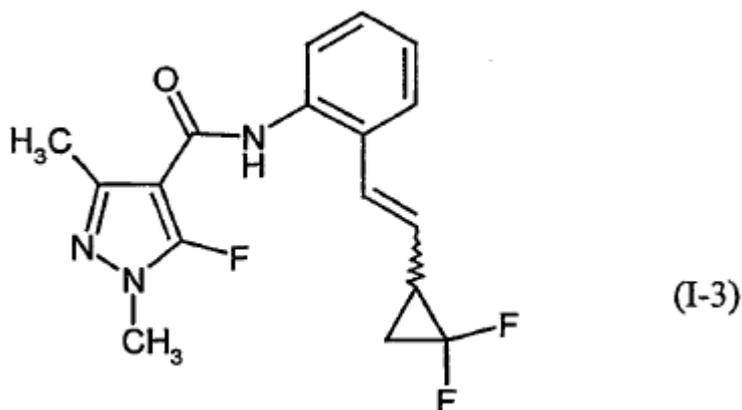


Procedimientos (c) y (b) como reacción en tándem

- 10 Se agitan 450 mg (1,41 mmol) de *N*-[2-(1-etil-1-hidroxipropil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida (IV-1) en 10 ml de diclorometano con adición de 1,6 g (14,1 mmol) de ácido trifluoroacético y 0,16 g (1,41 mmol) de trietilsilano a temperatura ambiente durante 1 hora. Se lleva a pH 7 la solución de reacción con solución saturada de hidrogenocarbonato de sodio y se separa la fase orgánica, se seca sobre sulfato de magnesio y se concentra a presión reducida. Se somete a cromatografía el residuo con ciclohexano/acetato de etilo 4:1 en gel de sílice.
- 15 Se obtienen 120 mg (20 % del teórico) de *N*-[2-(1-etilpropil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida como cristales amarillentos.

HPLC: logP= 3,01.

Ejemplo 4



- 20 Procedimiento (d)

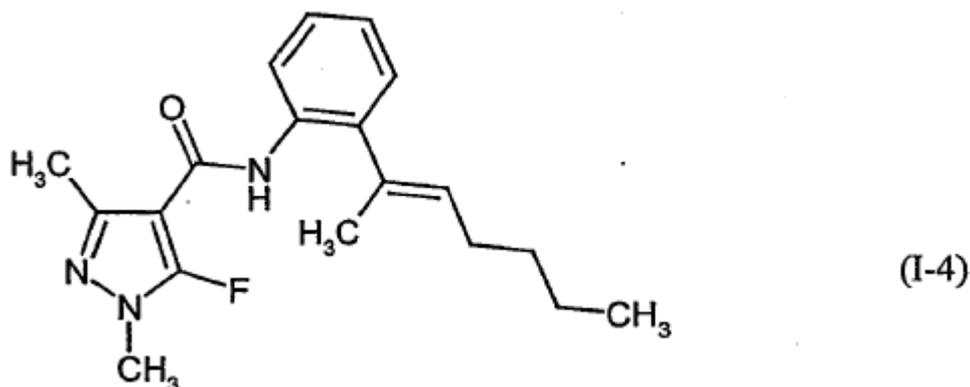
Se disuelven 0,718 g (2 mmol) de la yodoanilida 5-fluoro-*N*-(2-yodofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida, 0,25 g (2,5 mmol) de 1,1-difluoro-2-vinilciclopropano y 0,33 ml (2,4 mmol) de trietilamina en 4 ml de dimetilformamida, a continuación se conduce durante 5 minutos argón por la solución de reacción. Se añaden entonces 20 mg (0,09 mmol) de acetato de paladio y se agita durante 16 horas a 100 °C en un recipiente cerrado herméticamente.

- 25 Después de terminar la reacción, se añade la mezcla a un cartucho de sílice y se eluye con acetato de etilo. Se mezcla el eluido con carbón activado, se filtra y se concentra a presión reducida. Se somete a cromatografía el residuo con ciclohexano/acetato de etilo (3:1 a 1:1) en gel de sílice.

Se obtienen 154 mg (23 % del teórico) de *N*-[2-[2-(2,2-difluorociclopropil)etenil]fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida.

HPLC: logP= 2,59.

Ejemplo 5



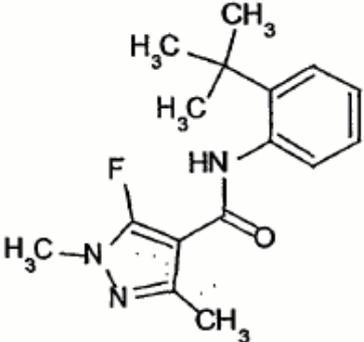
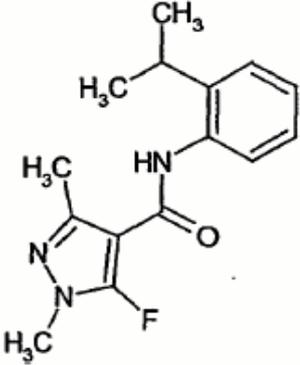
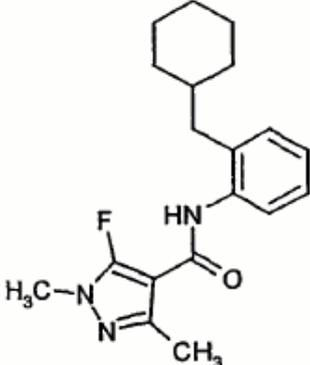
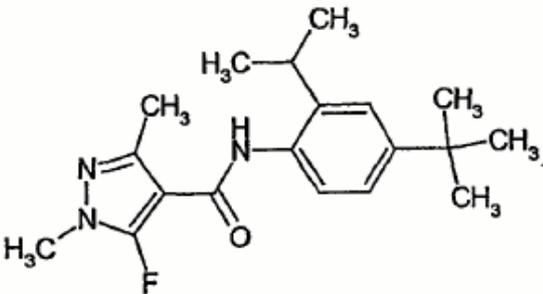
Procedimiento (e):

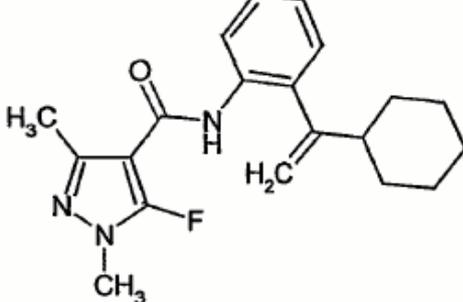
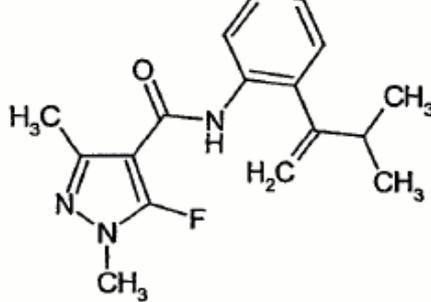
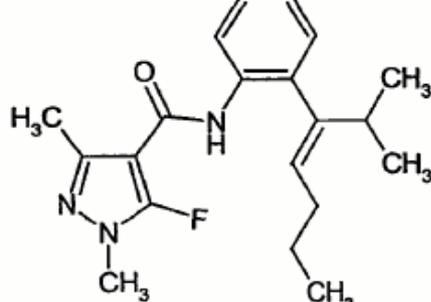
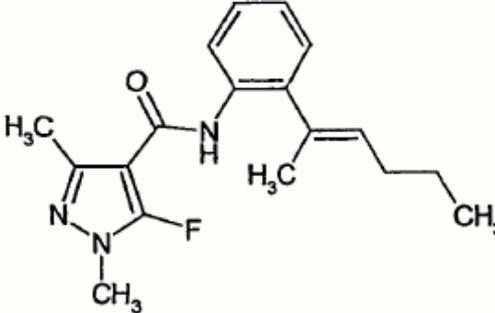
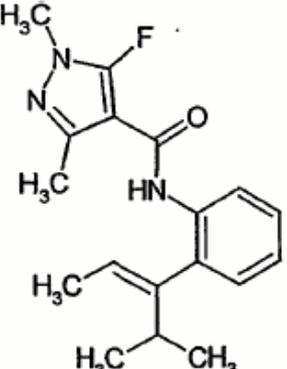
- 5 Se suspenden 227 mg (0,55 mmol) de bromuro de n-butiltrifenilfosfonio en 2 ml de tetrahidrofurano, se mezclan a -30 °C con 0,34 ml (0,55 mmol) de una solución de n-BuLi en hexano y se agita durante 20 min a esta temperatura. Se añade entonces una suspensión de 138 mg (0,5 mmol) de *N*-(2-acetilfenil)-5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida en 2 ml de tetrahidrofurano y se agita sin enfriamiento adicional durante 16 horas. Se añaden 3 ml de agua y se extrae 3 veces con 20 ml de acetato de etilo respectivamente. Se secan las fases orgánicas combinadas
- 10 sobre sulfato de magnesio y se concentran a presión reducida. Se somete a cromatografía el residuo con ciclohexano/acetato de etilo (5:1 a 1:1).

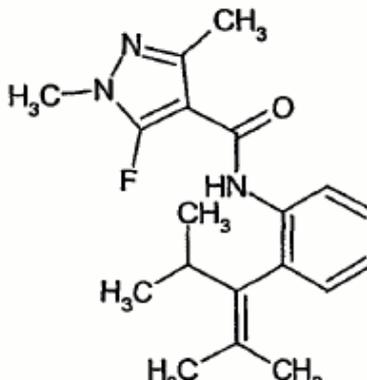
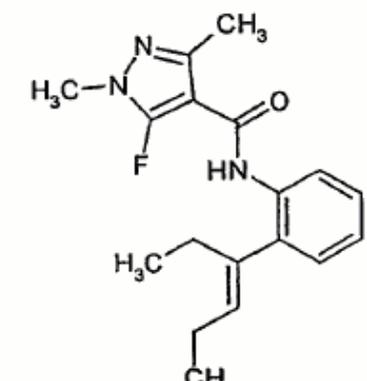
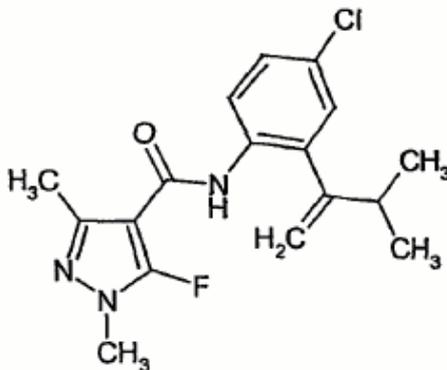
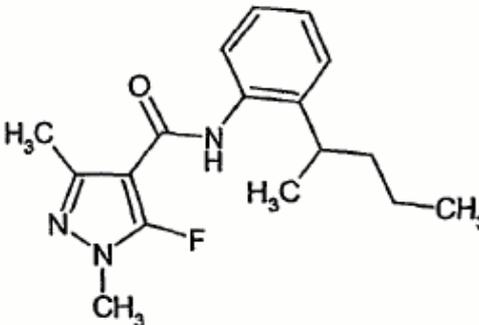
Se obtienen 17 mg (10 % del teórico) de 5-fluoro-1,3-dimetil-*N*-[2-(1-metil-1-hexenil)fenil]-1*H*-pirazol-4-carboxamida.

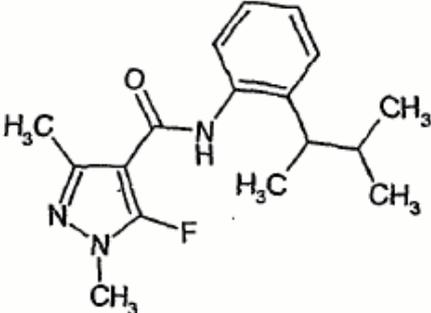
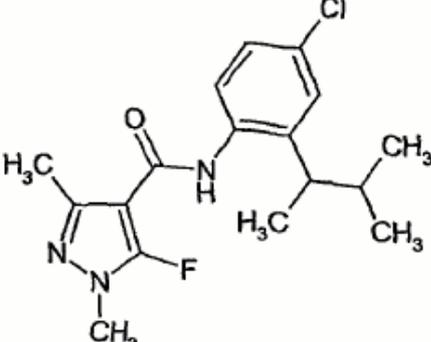
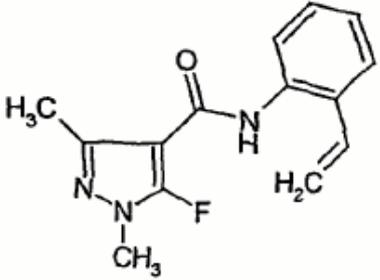
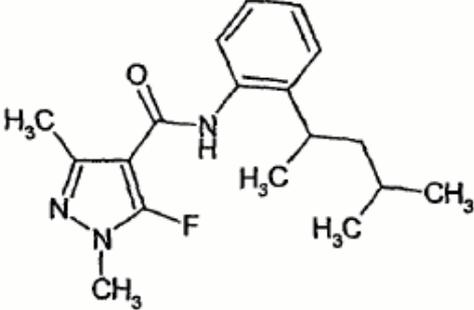
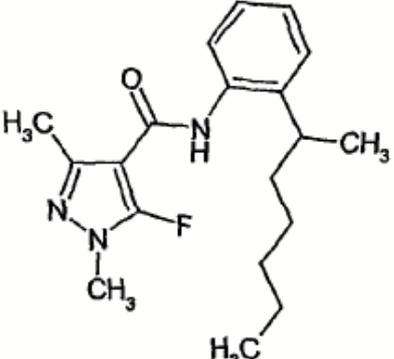
HPLC: logP= 4,36.

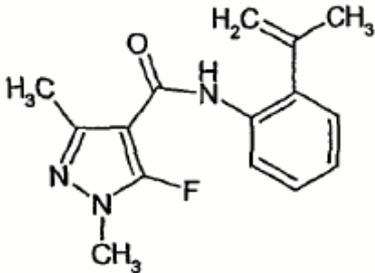
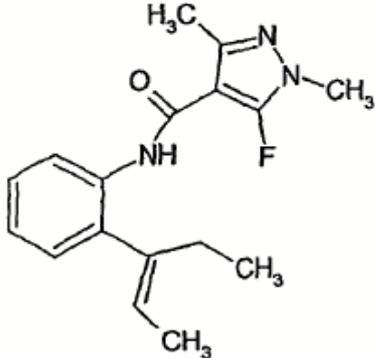
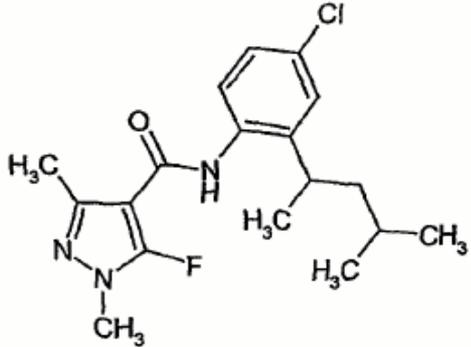
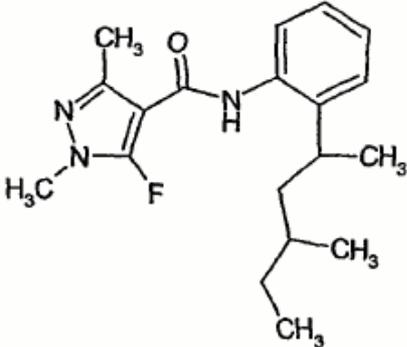
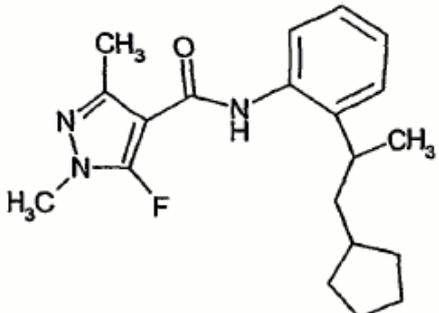
- 15 Análogamente a los ejemplos 1 a 5, así como correspondientemente a los datos en las descripciones de procedimiento generales, se obtienen los compuestos de fórmula (I) citados en la tabla 1 siguiente.

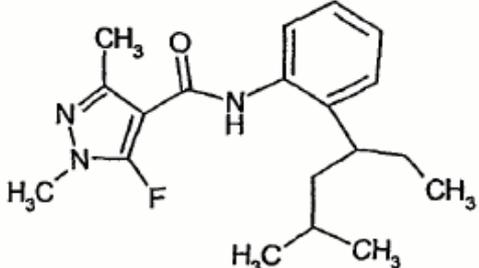
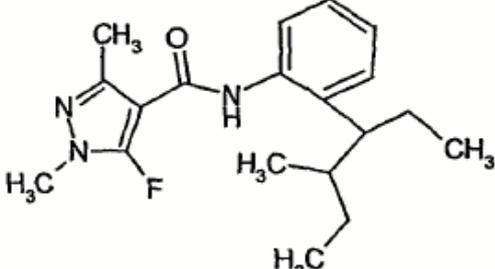
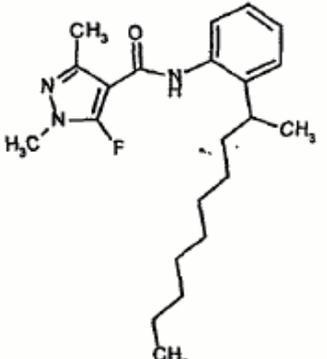
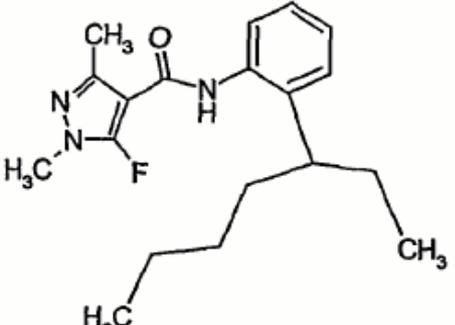
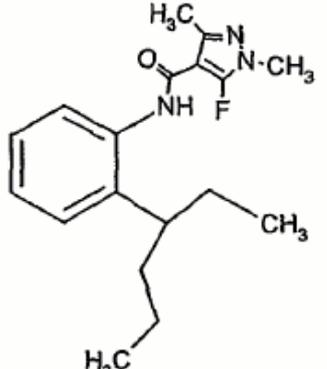
Nº ej.	Compuesto	logP	Pf. (°C)
I-5			
I-6			114
I-7			92-94
I-8			

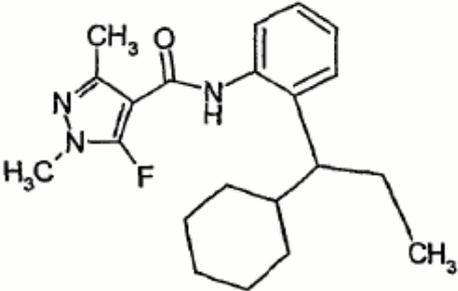
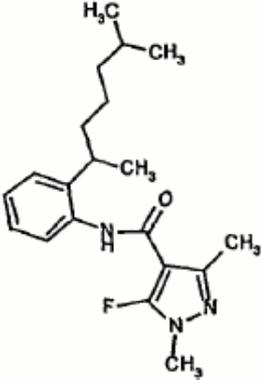
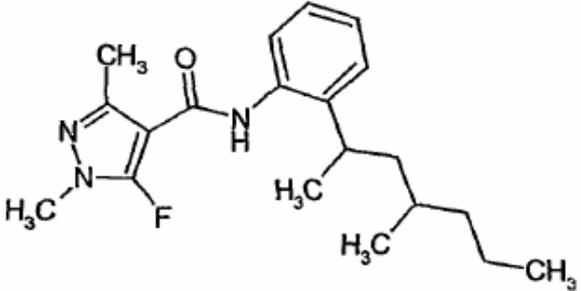
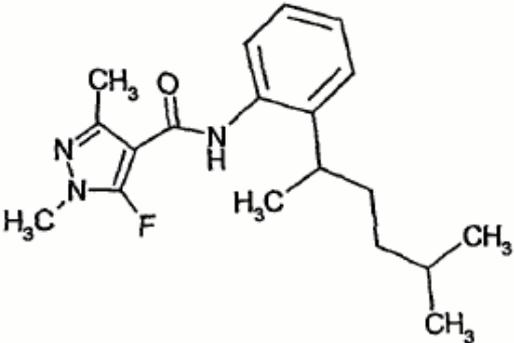
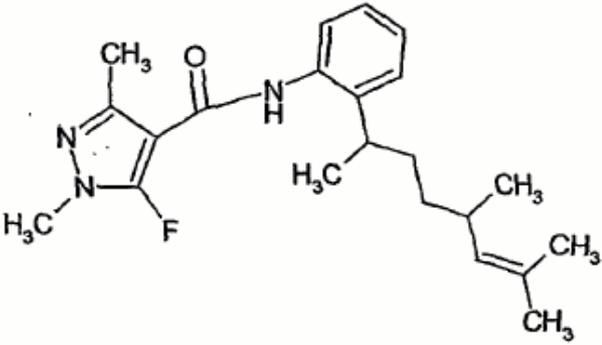
Nº ej.	Compuesto	logP	Pf. (°C)
I-9		4,36	132-134
I-10		3,37	109-111
I-11			
I-12			97
I-13			143

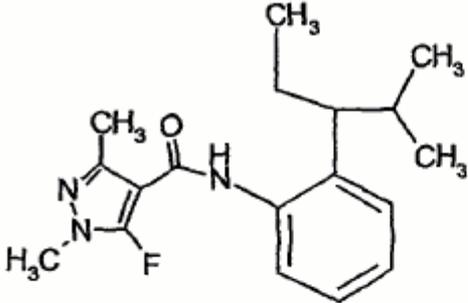
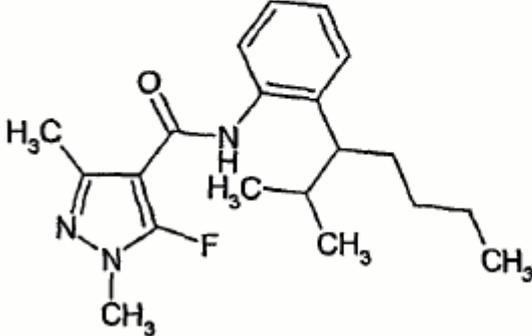
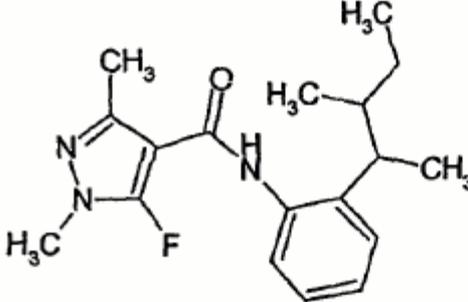
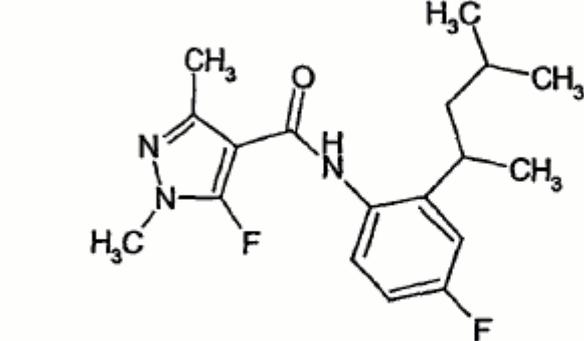
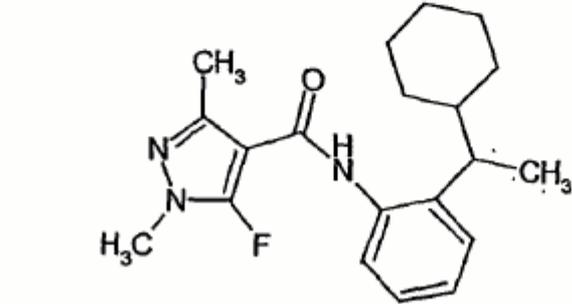
Nº ej.	Compuesto	logP	Pf. (°C)
I-14			151
I-15			
I-16		4,11	155-157
I-17		3,01	84-87

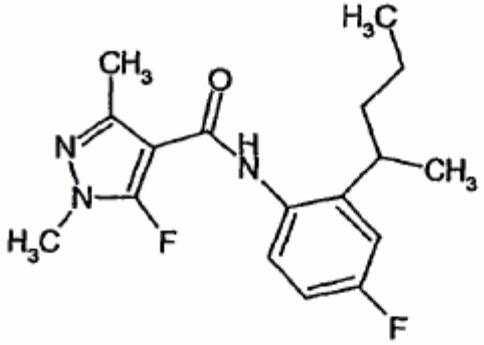
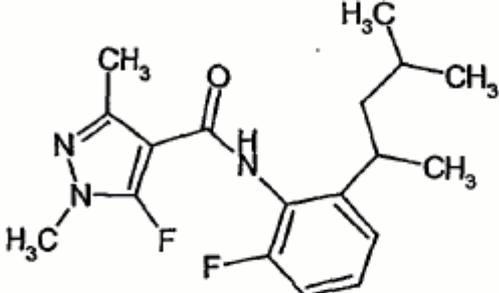
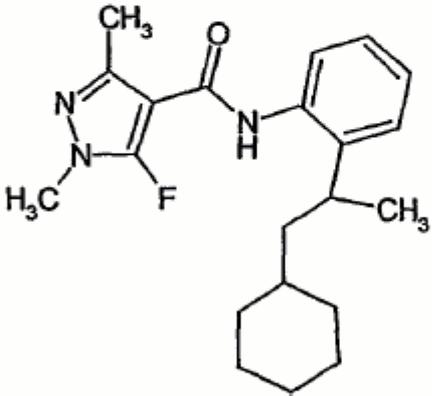
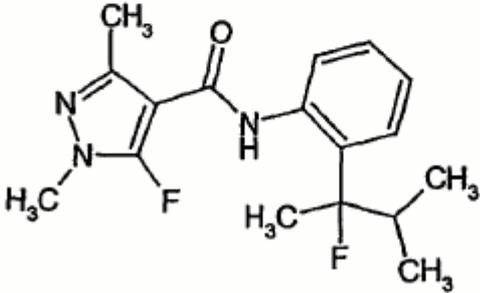
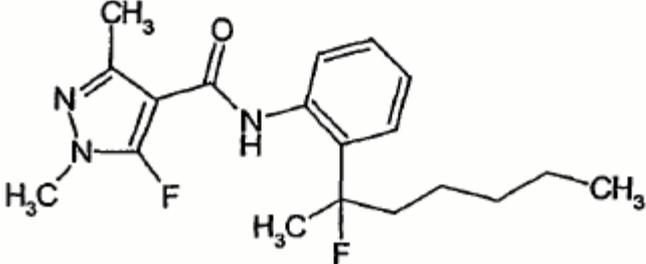
Nº ej.	Compuesto	logP	Pf. (°C)
I-18		2,92	85
I-19		3,43	123-124
I-20		1,92	
I-21		3,26	
I-22		3,83	

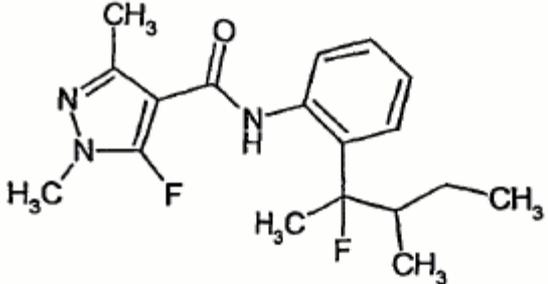
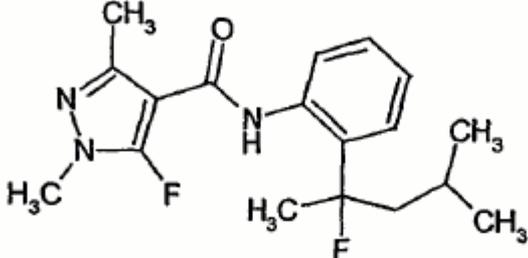
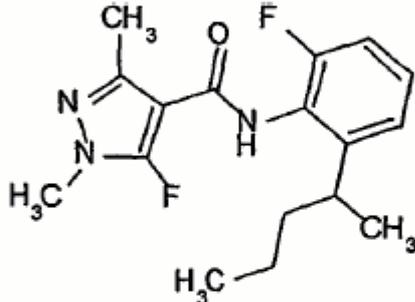
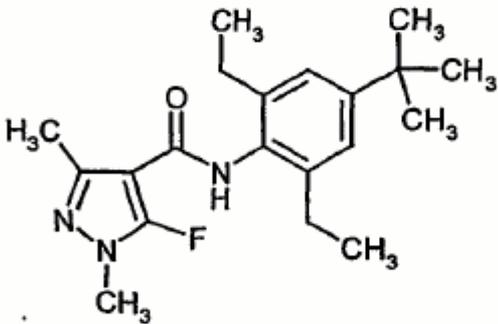
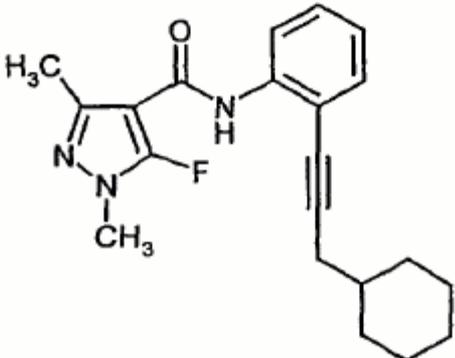
Nº ej.	Compuesto	logP	Pf. (°C)
I-23		2,57	
I-24		3,45	
I-25		3,82	111-13
I-26		3,67	
I-27		3,82	

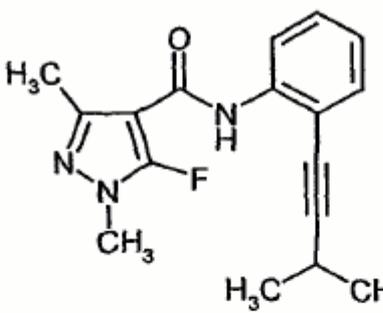
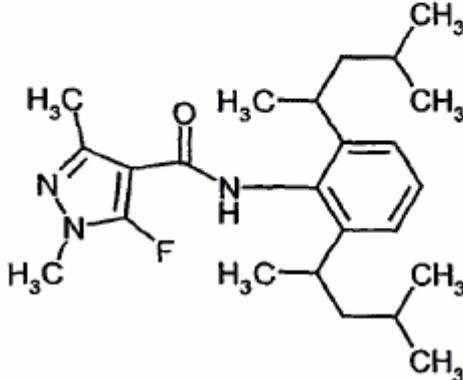
Nº ej.	Compuesto	logP	Pf. (°C)
I-28		3,73	
I-29		3,74	
I-30		5,29	
I-31		3,85	
I-32		3,42	

Nº ej.	Compuesto	logP	Pf. (°C)
I-33		4,34	
I-34		4,22	
I-35		4,11	
I-36		3,76	
I-37		4,49	

Nº ej.	Compuesto	logP	Pf. (°C)
I-38		3,37	
I-39		4,24	
I-40		3,28	
I-41		3,32	
I-42		3,82	

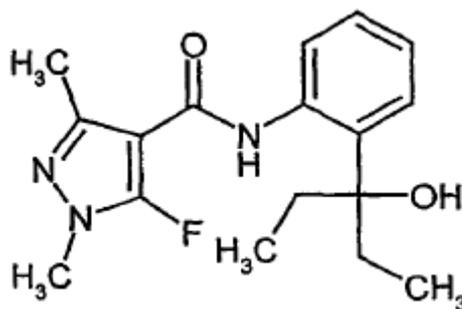
Nº ej.	Compuesto	logP	Pf. (°C)
I-43		3,05	
I-44		3,16	
I-45		4,2	
I-46		3,09	
I-47		4,01	

Nº ej.	Compuesto	logP	Pf. (°C)
I-48		3,44	
I-49		3,47	
I-50		2,86	
I-51			
I-52		5,08	

Nº ej.	Compuesto	logP	Pf. (°C)
I-53		3,59	
I-54		4,90	

Preparación de los productos intermedios

Ejemplo (IV-1)



5 Procedimiento (f):

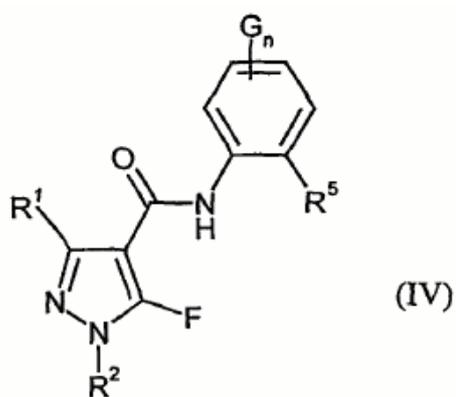
Se agitan 358,5 mg (2 mmol) de 3-(2-aminofenil)-3-pentanol y 353,2 mg (2 mmol) de cloruro del ácido 5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxílico con 276,4 mg (2 mmol) de carbonato de potasio en 15 ml de acetonitrilo a temperatura ambiente durante 16 horas. Después de añadir 30 ml de solución saturada de cloruro de amonio, se extrae con 30 ml de acetato de etilo. Se lavan las fases orgánicas combinadas con 30 ml de solución concentrada de cloruro de sodio, se secan sobre sulfato de magnesio y se concentran a presión reducida. Se somete a cromatografía el residuo con ciclohexano/acetato de etilo (empezando con ciclohexano puro y terminando con el 80 % de acetato de etilo) en gel de sílice.

10

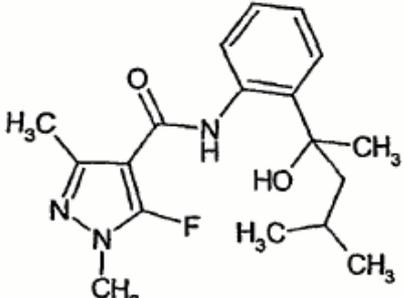
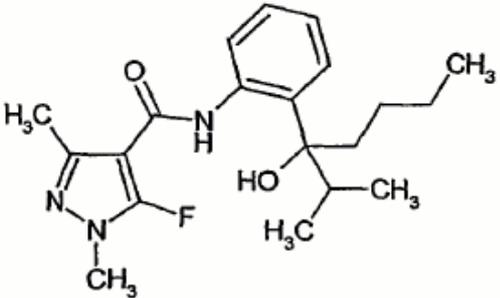
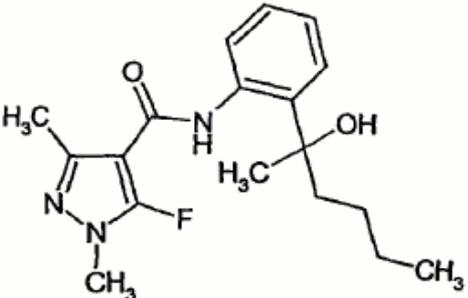
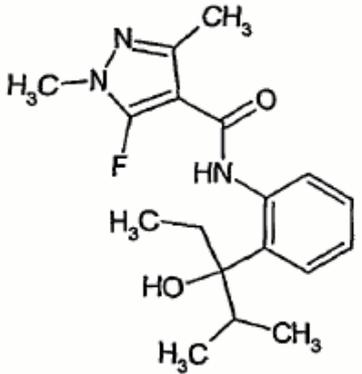
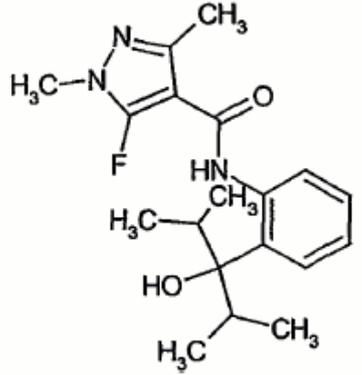
Se obtienen 350 mg (45 % del teórico) de *N*-[2-(1-etil-1-hidroxiopropil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida como cristales incoloros.

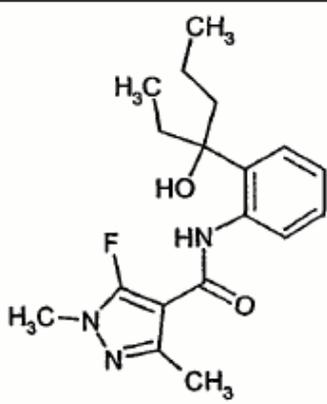
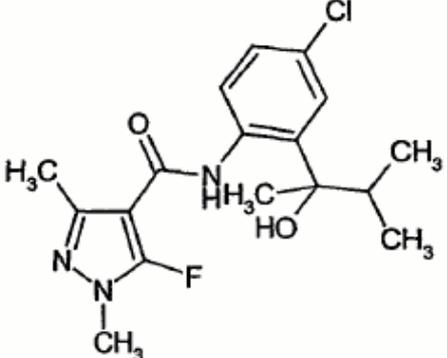
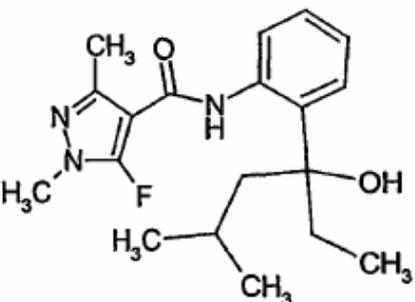
15 HPLC: logP= 2,47.

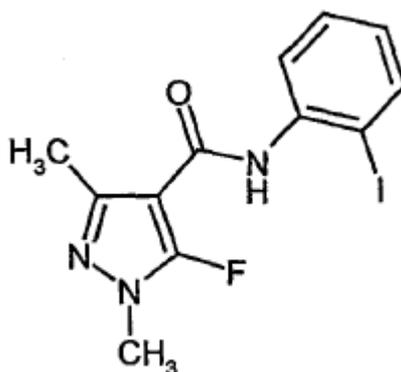
Se obtienen los compuestos de fórmula (IV) citados en la siguiente Tabla 2 análogamente al Ejemplo (IV-1), así como correspondientemente a los datos en las descripciones de procedimiento generales.



Nº Ej.	Compuesto	logP	Pf. (°C)
IV-2		2,4	158
IV-3		3,13	
IV-4		3,1	227
IV-5		2,41	162-164

Nº ej.	Compuesto	logP	Pf. (°C)
IV-6		2,68	150-152
IV-7			173
IV-8			161
IV-9			165
IV-10			181

Nº Ej.	Compuesto	logP	Pf. (°C)
IV-11			167
IV-12		2,99	
IV-13		3,11	

Ejemplo (V-1)

Procedimiento (g):

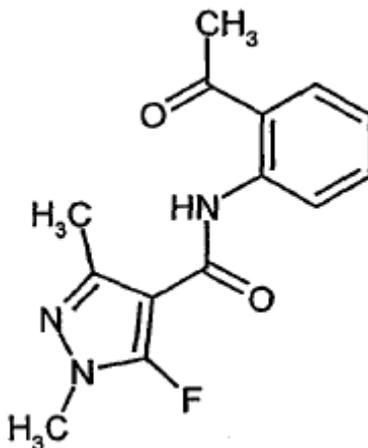
- Se agita una mezcla de 5,86 g (42 mmol) de carbonato de potasio y 6,2 g (28,3 mmol) de 2-yodoanilina en 100 ml de acetonitrilo durante 10 min a temperatura ambiente. Se añade lentamente una solución de 5 g (28,3 mmol) de

5 cloruro de 5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carbonilo en 10 ml de acetonitrilo y se agita durante 16 horas a reflujo. Se concentra la mezcla de reacción a presión reducida y se mezcla con 200 ml de acetato de etilo y 100 ml de agua. Se separa la fase orgánica y se extrae la fase acuosa 3 veces con 200 ml de acetato de etilo. Se secan las fases orgánicas combinadas sobre sulfato de magnesio y se concentran a presión reducida. Se agita el residuo en 50 ml de éter.

Se obtienen 4,78 g (47 % del teórico) de 5-fluoro-*N*-(2-yodofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida.

HPLC: logP= 2,44.

Ejemplo (VIII-1)



10 Procedimiento (h):

Se añade lentamente una solución de 8 g (45 mmol) de cloruro de 5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carbonilo en 30 ml de acetonitrilo a una mezcla de 10,4 g (76 mmol) de carbonato de potasio y 5,1 g (38 mmol) de 2-aminoacetofenona en 40 ml de acetonitrilo y se agita durante 16 horas a 80 °C. Se concentra la mezcla de reacción a presión reducida y se mezcla con 200 ml de acetato de etilo y 70 ml de agua. Se separa la fase orgánica y se extrae la fase acuosa 3 veces con 200 ml de acetato de etilo. Se secan las fases orgánicas combinadas sobre sulfato de magnesio y se concentran a presión reducida. Se filtra el residuo por cartuchos de gel de sílice con diclorometano, se concentra el filtrado a presión reducida y se agita el producto bruto con diisopropiléter.

Se obtienen 2,5 g (24 % del teórico) de *N*-(2-acetilfenil)-5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida.

HPLC: logP= 2,15.

20 La determinación de los valores de logP dados en las tablas previas y los ejemplos de preparación se realiza según la directiva EEC 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 un 0,1 % de ácido fosfórico acuoso y acetonitrilo como eluyentes, con gradiente lineal del 10 % de acetonitrilo al 90 % de acetonitrilo.

25 La calibración se realiza con alcan-2-onas no ramificadas (de 3 a 16 átomos de carbono) cuyos valores de logP son conocidos (determinación de los valores de logP basada en los tiempos de retención mediante interpolación lineal entre dos alcanonas consecutivas).

Se establecieron los valores de lambda máximos mediante los espectros de UV de 200 nm a 400 nm en los máximos de las señales cromatográficas.

30 Ejemplos de aplicación:

Ejemplo A

Ensayo de *Pyrenophora teres* (cebada) / protector

Disolvente: 25 partes en peso de *N,N*-dimetilacetamida

Emulsionante: 0,6 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

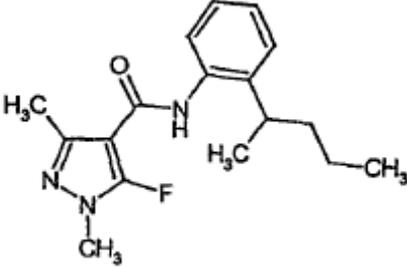
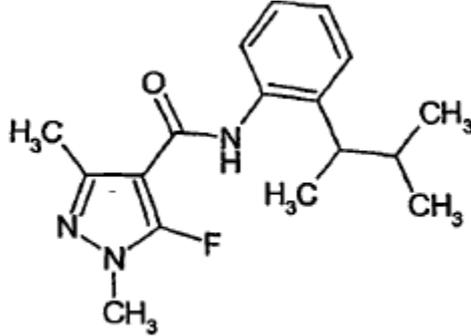
- 5 Para ensayar la actividad protectora, se pulverizan plantas jóvenes con el preparado de principio activo en las cantidades de aplicación dadas. Después de secar el depósito de pulverización, se pulverizan las plantas con una suspensión de conidios de *Pyrenophora teres*. Las plantas permanecen durante 48 horas a 20 °C y el 100 % de humedad ambiental relativa en una cámara de incubación.

Se colocan entonces las plantas en un invernadero a una temperatura de aprox. 20 °C y humedad ambiental relativa de aprox. el 80 %.

- 10 7 días después de la inoculación, se realiza la valoración. En este sentido, 0 % significa un grado de eficacia que corresponde al de los controles, mientras que un grado de eficacia del 100 % significa que no se ha observado infestación.

En este ensayo, los compuestos 16 y 17 de los ejemplos de preparación muestran, por ejemplo, a una cantidad de aplicación de 250 g/ha un grado de eficacia del 95 % o más.

- 15 Tabla A

Ensayo de <i>Pyrenophora teres</i> (cebada) / protector		
Principio activo según la invención	Cantidad de aplicación de principio activo en g/ha	Grado de eficacia en %
 <p>(16)</p>	250	100
 <p>(17)</p>	250	100

Ejemplo B

Ensayo de *Podosphaera* (manzana) / protector

Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona
24,5 partes en peso de dimetilacetamida

- 20 Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

- 25 Para ensayar la actividad protectora, se pulverizan plantas jóvenes con el preparado de principio activo en las cantidades de aplicación dadas. Después de secar el depósito de pulverización, se inoculan las plantas con una

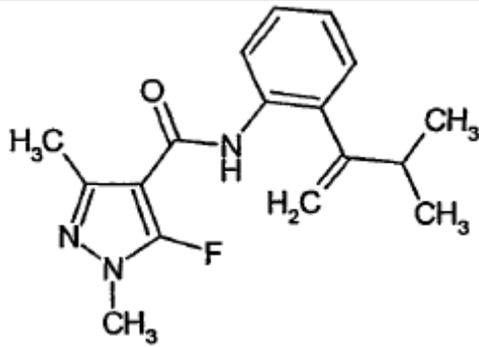
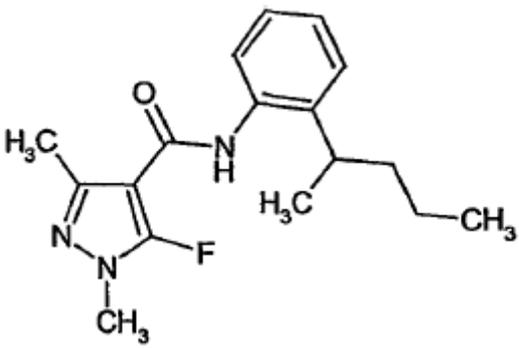
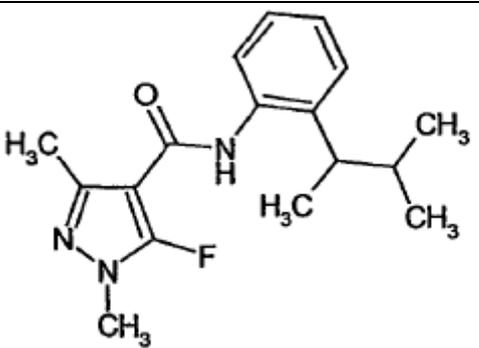
suspensión acuosa de esporas del patógeno de oídio del manzano *Podosphaera leucotricha*. Se colocan entonces las plantas en un invernadero a aprox. 23 °C y una humedad ambiental relativa de aprox. 70 %.

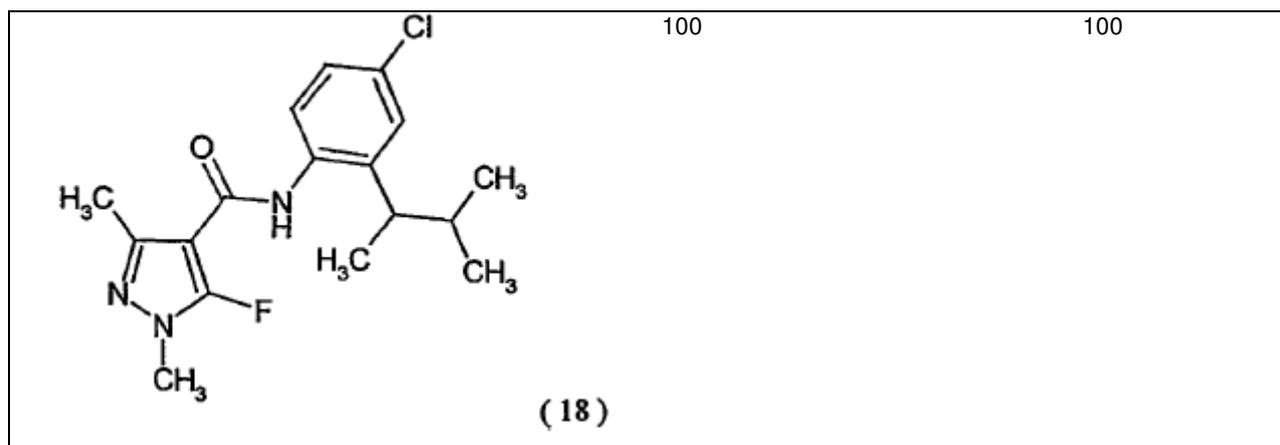
10 días después de la inoculación, se realiza la valoración. En este sentido, 0 % significa un grado de eficacia que corresponde al de los controles, mientras que un grado de eficacia de 100 % significa que no se ha observado infestación.

5

En este ensayo, los compuestos 9, 16, 17 y 18 de los ejemplos de preparación muestran, por ejemplo, a una cantidad de aplicación de 150 g/ha un grado de eficacia del 90 % o más.

Tabla B

Ensayo de <i>Podosphaera</i> (manzana) / protector		
Principio activo según la invención	Cantidad de aplicación de principio activo en g/ha	Grado de eficacia en %
 <p>(9)</p>	100	90
 <p>(16)</p>	100	100
 <p>(17)</p>	100	100

**Ejemplo C**

Ensayo de *Alternaria* (tomate) / protector

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

Emulsionantes: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

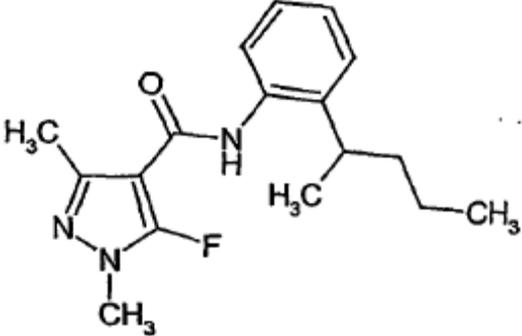
- 5 Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

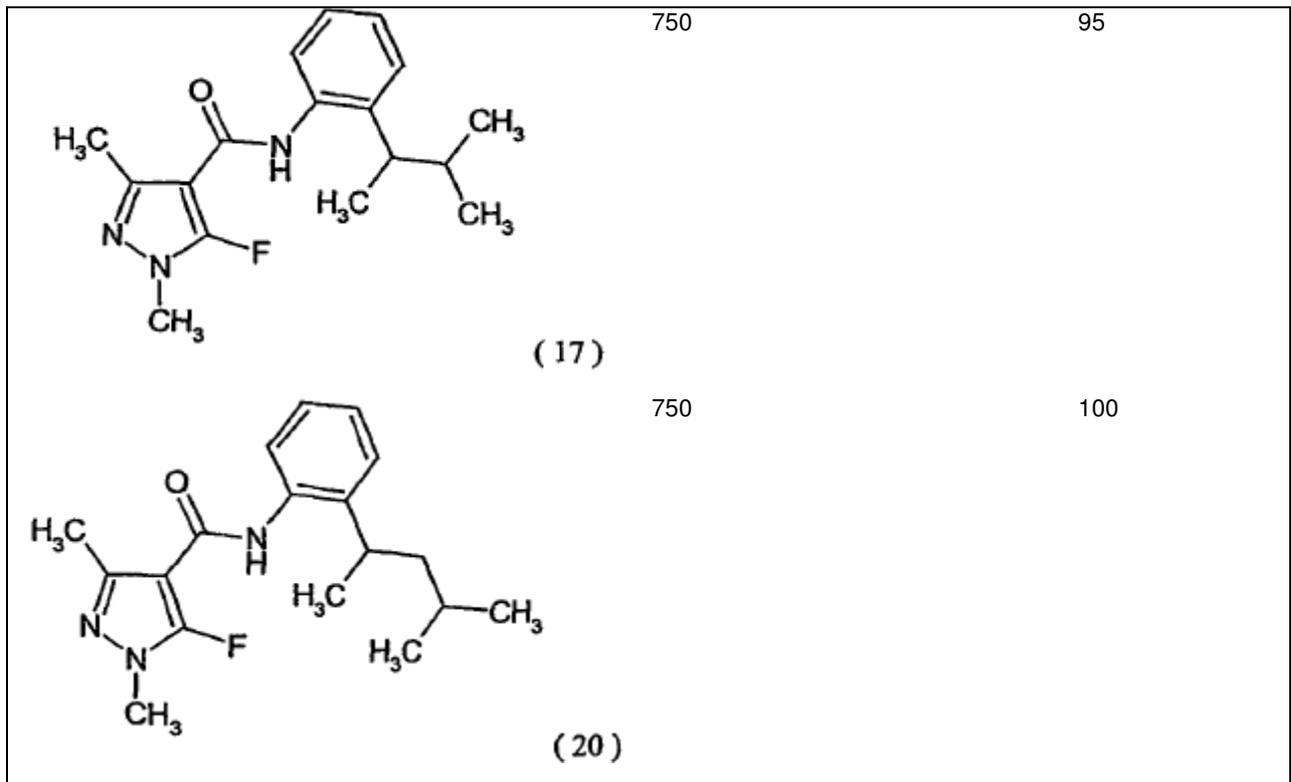
- 10 Para ensayar la actividad protectora, se pulverizan plantas de tomate jóvenes con el preparado de principio activo en las cantidades de aplicación dadas. Un día después del tratamiento, se inoculan las plantas con una suspensión de esporas de *Alternaria solani* y se dejan entonces durante 24 h al 100 % de humedad relativa y 20 °C. A continuación, se dejan las plantas al 96 % de humedad ambiental relativa y una temperatura de 20 °C.

7 días después de la inoculación, se realiza la valoración. En este sentido, 0 % significa un grado de eficacia que corresponde al de los controles, mientras que un grado de eficacia de 100 % significa que no se ha observado infestación.

- 15 En este ensayo, los compuestos 16, 17 y 20 de los ejemplos de preparación muestran, por ejemplo, a una cantidad de aplicación de 750 g/ha un grado de eficacia del 90 % o más.

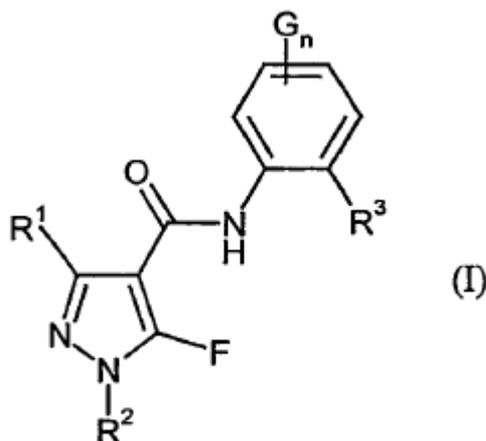
Tabla C

Ensayo de <i>Alternaria</i> (tomate) / protector		
Principio activo según la invención	Cantidad de aplicación de principio activo en g/ha	Grado de eficacia en %
 <p style="text-align: center;">(16)</p>	750	95



REIVINDICACIONES

1. Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I)

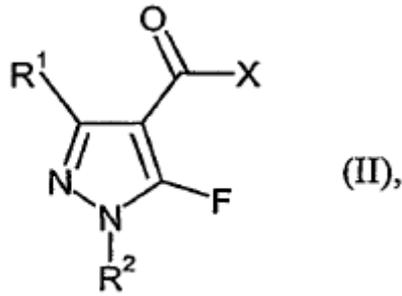


en la que

- 5 R¹ representa hidrógeno, ciano, halógeno, nitro, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ de 1 a 5 átomos de halógeno, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxilo C₁-C₄, haloalcoxilo C₁-C₄ de 1 a 5 átomos de halógeno, alquil C₁-C₄-tio, haloalquil C₁-C₄-tio de 1 a 5 átomos de halógeno o aminocarbonilalquilo C₁-C₄,
- R² representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₆ de 1 a 5 átomos de halógeno, alquenilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alquil C₁-C₄-tioalquilo C₁-C₄, haloalquil C₁-C₄-tioalquilo C₁-C₄ de 1 a 5 átomos de halógeno, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄ de 1 a 5 átomos de halógeno,
- 10 G representa halógeno o alquilo C₁-C₄,
- G representa además alquilo C₅-C₆,
- R³ representa alquilo C₅-C₂₀ no sustituido o representa alquilo C₁-C₂₀ que está sustituido una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C₃-C₆, o representa alquenilo C₂-C₂₀ o alquinilo C₂-C₂₀ cada uno de los cuales está dado el caso sustituido una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C₃-C₆, pudiendo estar a su vez la parte cicloalquilo dado el caso sustituida una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o alquilo C₁-C₄, y
- 15 n representa 0, 1 o 2.
2. Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que
- 20 G representa halógeno o alquilo C₁-C₄
- y R¹, R², R³ y n tienen los significados dados en la reivindicación 1.
3. Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que
- R¹ representa hidrógeno, ciano, halógeno, nitro, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ de 1 a 5 átomos de flúor, cloro y/o bromo, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxilo C₁-C₄, haloalcoxilo C₁-C₄ de 1 a 5 átomos de flúor, cloro y/o bromo, alquil C₁-C₄-tio, haloalquil C₁-C₄-tio de 1 a 5 átomos de flúor, cloro y/o bromo o aminocarbonilalquilo C₁-C₄,
- 25 R² representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₆ de 1 a 5 átomos de flúor, cloro y/o bromo, alquenilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alquil C₁-C₄-tioalquilo C₁-C₄, haloalquil C₁-C₄-tioalquilo C₁-C₄ de 1 a 5 átomos de flúor, cloro y/o bromo, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄ de 1 a 5 átomos de flúor, cloro y/o bromo,
- 30 G representa halógeno o alquilo C₁-C₄,
- G representa además alquilo C₅-C₆,
- R³ representa alquilo C₆-C₁₂ no sustituido o alquilo C₁-C₁₂ sustituido una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con flúor, cloro, bromo y/o cicloalquilo C₃-C₆ o alquenilo C₂-C₁₂ o alquinilo C₂-C₁₂ dado el caso sustituido respectivamente una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con flúor, cloro, bromo y/o

cicloalquilo C₃-C₆, pudiendo estar la parte cicloalquilo a su vez dado el caso sustituida una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o alquilo C₁-C₄,

- n representa 0, 1 o 2.
4. Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 3, en la que
- 5 G representa halógeno o alquilo C₁-C₄,
y R¹, R², R³ y n tienen los significados dados en la reivindicación 3.
5. Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que
- R¹ representa hidrógeno, metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo o trifluoroetilo.
R² representa hidrógeno, metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo o trifluoroetilo.
- 10 G representa flúor, cloro o metilo.
G representa además etilo o t-butilo.
G representa además 2,4-dimetilbutilo.
R³ representa etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, noninilo o decinilo respectivamente de cadena lineal o ramificada, respectivamente ligado en cualquier punto, dado el caso sustituido respectivamente una a cuatro veces, de forma igual o distinta, con flúor, ciclopropilo, difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y/o ciclohexilo.
- n representa 0, 1 o 2.
6. Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 5, en la que
- 20 G representa flúor, cloro o metilo,
y R¹, R², R³ y n tienen los significados dados en la reivindicación 5.
7. Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en la que
- R¹ representa metilo y
R² representa metilo.
- 25 8. Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, en la que
R³ representa alquilo C₆-C₂₀ no sustituido.
9. Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en la que
- n representa 0.
10. Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, en la que
- 30 R¹ representa metilo,
R² representa metilo,
R³ representa 1,3-dimetilbutilo,
n representa 0.
11. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1, caracterizado
- 35 porque
- a) se hacen reaccionar derivados de ácido carboxílico de fórmula (II)

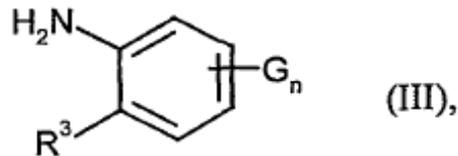


en la que

R¹ y R² tienen los significados dados en la reivindicación 1 y

X representa halógeno,

5 con un derivado de anilina de fórmula (III)

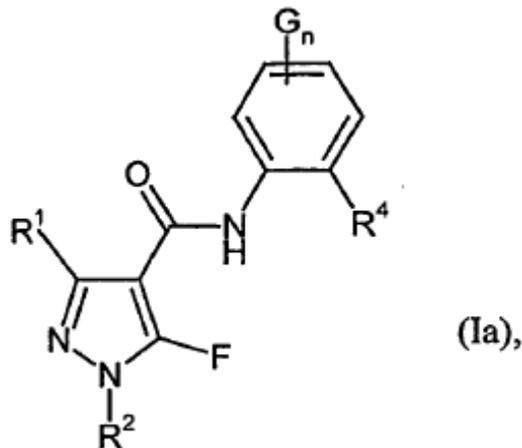


en la que

G, R³ y n tienen los significados dados en la reivindicación 1,

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

10 b) se hidrogenan pirazolilcarboxanilidas de fórmula (Ia)



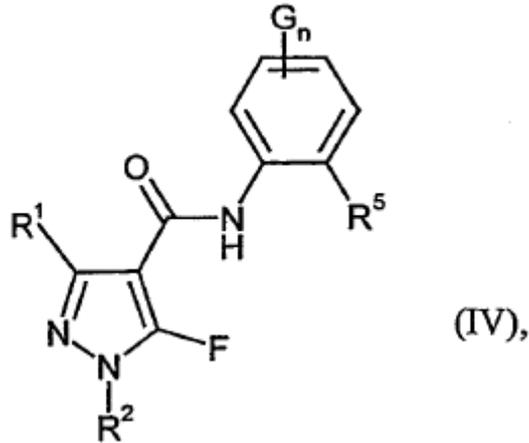
en la que

R¹, R², G y n tienen los significados dados en la reivindicación 1 y

15 R⁴ dado el caso representa respectivamente alqueno C₂-C₂₀ o alquilo C₂-C₂₀ dado el caso sustituidos respectivamente una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C₃-C₆, pudiendo estar sustituida la parte cicloalquilo a su vez con halógeno o alquilo C₁-C₄,

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

c) se deshidratan hidroxialquilpirazolilcarboxanilidas de fórmula (IV)



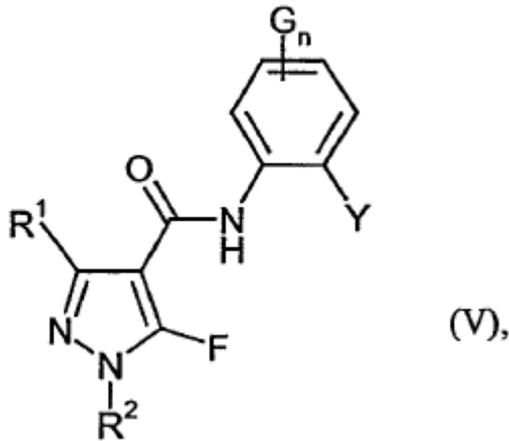
en la que

R^1 , R^2 , G y n tienen los significados dados en la reivindicación 1,

5 R^5 adicionalmente representa hidroxialquilo C_2-C_{20} dado el caso sustituido una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C_3-C_6 , pudiendo estar la parte cicloalquilo dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C_1-C_4 ,

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

d) se hacen reaccionar halopirazolilcarboxanilidas de fórmula (V)

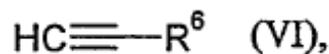


10 en la que

R^1 , R^2 , G y n tienen los significados dados en la reivindicación 1

Y representa bromo o yodo,

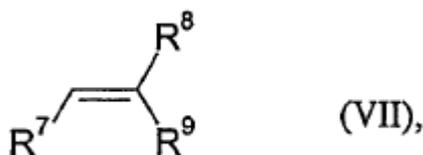
con un alquino de fórmula (VI)



15 en la que

R^6 representa alquilo C_2-C_{18} dado el caso sustituido una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C_3-C_6 , pudiendo estar la parte cicloalquilo dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C_1-C_4 ,

o con un alqueno de fórmula (VII)

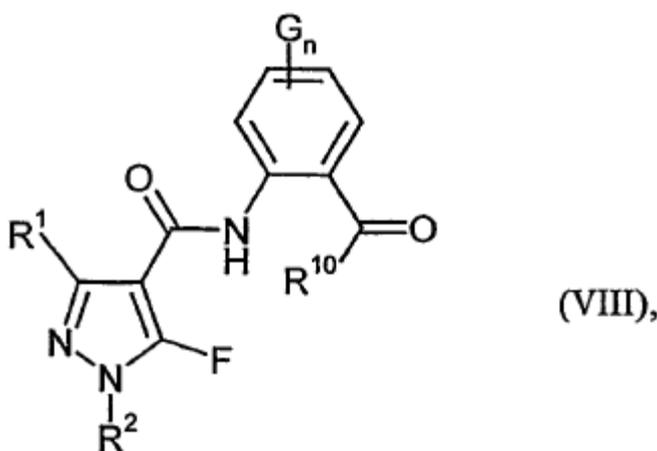


en la que

R^7 , R^8 y R^9 representan independientemente entre sí respectivamente hidrógeno o alquilo dado el caso sustituido una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C_3 - C_6 , pudiendo estar la parte cicloalquilo dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C_1 - C_4 y no superando el número total de átomos de carbono de la parte de cadena abierta de la molécula el número 20,

dado el caso en presencia de un diluyente, dado el caso en presencia de un aglutinante de ácido, y en presencia de uno o varios catalizadores, o

e) se hacen reaccionar cetonas de fórmula (VIII)



en la que

R^1 , R^2 , G y n tienen los significados dados en la reivindicación 1 y

R^{10} representa hidrógeno o alquilo C_1 - C_{18} dado el caso sustituido una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C_3 - C_6 , pudiendo estar la parte cicloalquilo dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C_1 - C_4 ,

con un compuesto de fósforo de fórmula general (IX)



en la que

R^{11} representa hidrógeno o alquilo C_1 - C_{18} dado el caso sustituido una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C_3 - C_6 , pudiendo estar la parte cicloalquilo dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C_1 - C_4 , y

P_x representa un agrupamiento $-P^+(C_6H_5)_3Cl^-$, $-P^+(C_6H_5)_3Br^-$, $-P^+(C_6H_5)_3I^-$, $-P(=O)(OCH_3)_3$ o $-P(=O)(OC_2H_5)_3$,

dado el caso en presencia de un diluyente.

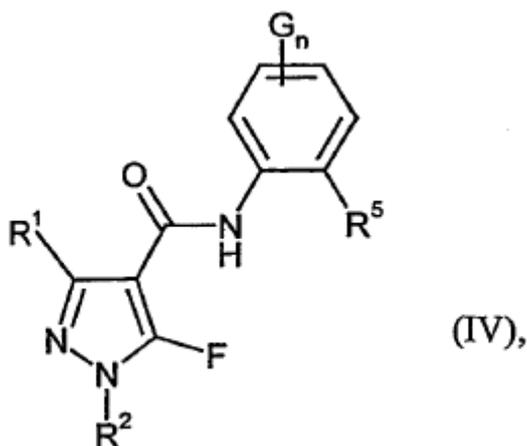
12. Agente para combatir microorganismos indeseados, caracterizado por un contenido de al menos una pirazolilcarboxanilida de fórmula (I) según la reivindicación 1 además de agentes diluyentes y/o sustancias tensioactivas.

13. Uso de pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1 para combatir microorganismos indeseados.

14. Procedimiento para combatir microorganismos indeseados, caracterizado porque se aplican pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1 sobre los microorganismos y/o su hábitat.

15. Procedimiento para preparar agentes para combatir microorganismos indeseados, caracterizado porque se mezclan pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1 con agentes diluyentes y/o sustancias tensioactivas.

16. Hidroxialquilpirazolilcarboxanilidas de fórmula (IV)



5

en la que

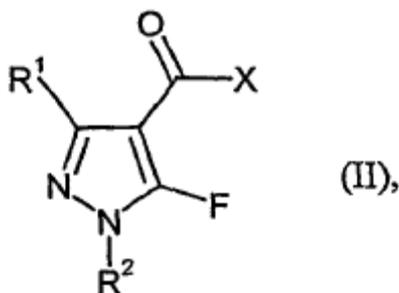
R^1 , R^2 , G y n tienen los significados dados en una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, y

R^5 representa hidroxialquilo C_2-C_{20} dado el caso sustituido adicionalmente una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C_3-C_6 , pudiendo estar la parte cicloalquilo dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C_1-C_4 .

10

17. Procedimiento para preparar hidroxialquilpirazolilcarboxanilidas de fórmula (IV) según la reivindicación 13, caracterizado porque

f) se hacen reaccionar derivados de ácido carboxílico de fórmula (II)

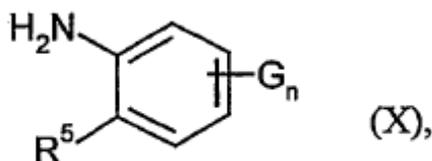


15 en la que

R^1 y R^2 tienen los significados dados en la reivindicación 1, y

X representa halógeno

con un derivado de hidroxialquilanilina de fórmula (X)



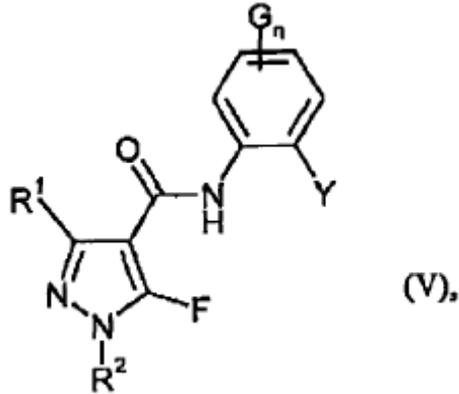
20 en la que

R^3 , G y n tienen los significados dados en la reivindicación 1,

R⁵ representa hidroxialquilo C₂-C₂₀ dado el caso sustituido adicionalmente una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C₃-C₆, pudiendo estar la parte cicloalquilo dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C₁-C₄.

dado el caso en presencia de un aglutinante de ácido y dado el caso en presencia de un diluyente.

- 5 18. Halopirazolilcarboxanilidas de fórmula (V)



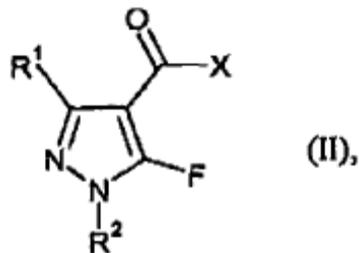
en la que

R¹, R², G y n tienen los significados dados en una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 e

Y representa yodo.

- 10 19. Procedimiento para preparar halopirazolilcarboxanilidas de fórmula (V) según la reivindicación 14, caracterizado porque

g) se hacen reaccionar derivados de ácido carboxílico de fórmula (II)

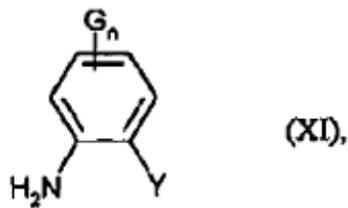


en la que

- 15 R¹ y R² tienen los significados dados en la reivindicación 1, y

X representa halógeno

con una haloanilina de fórmula (XI)



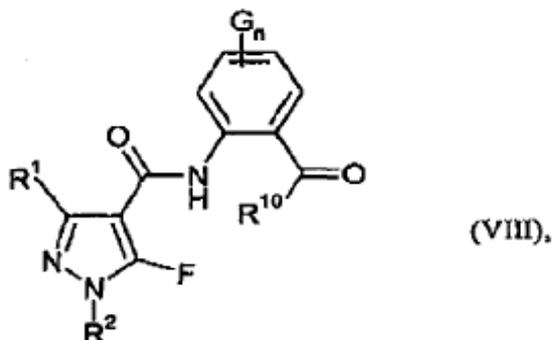
en la que

- 20 G y n tienen los significados dados en la reivindicación 1,

Y representa bromo o yodo,

dado el caso en presencia de un aglutinante de ácido y dado el caso en presencia de un diluyente.

20. Cetonas de fórmula (VIII)



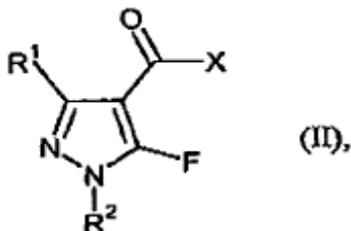
en la que

5 R^1 , R^2 , G y n tienen los significados dados en una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 y

R^{10} representa hidrógeno o alquilo C_1 - C_{18} dado el caso sustituido adicionalmente una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C_3 - C_6 , pudiendo estar la parte cicloalquilo dado el caso sustituida a su vez con halógeno y/o alquilo C_1 - C_4 .

21. Procedimiento para preparar cetonas de fórmula (VIII) según la reivindicación 17, caracterizado porque

10 h) se hacen reaccionar derivados de ácido carboxílico de fórmula (II)

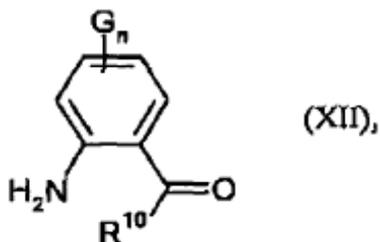


en la que

R^1 y R^2 tienen los significados dados en la reivindicación 1, y

X representa halógeno,

15 con cetoanilinas de fórmula (XII)



en la que

G y n tienen los significados dados en la reivindicación 1,

20 R^{10} representa hidrógeno o alquilo C_1 - C_{18} dado el caso sustituido una o varias veces, de forma igual o distinta, con halógeno y/o cicloalquilo C_3 - C_6 , pudiendo estar la parte cicloalquilo sustituida dado el caso a su vez con halógeno y/o alquilo C_1 - C_4 ,

dado el caso en presencia de un aglutinante de ácido y dado el caso en presencia de un diluyente.

22. Uso de pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1 para el tratamiento de semilla.