

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 644**

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: **19.01.2004 E 04703168 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 1590330**

54 Título: **Pirazolilcarboxanilidas para combatir microorganismos no deseados**

30 Prioridad:

**29.01.2003 DE 10303589**

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

**23.04.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DUNKEL, RALF;  
ELBE, HANS-LUDWIG;  
DAHMEN, PETER;  
WACHENDORFF-NEUMANN, ULRIKE;  
KUCK, KARL-HEINZ y  
RIECK, HEIKO.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 401 644 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).

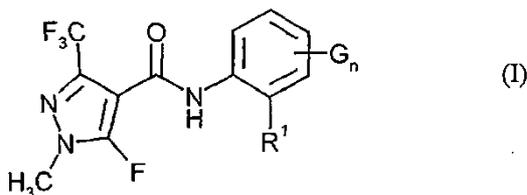
## DESCRIPCIÓN

Pirazolilcarboxanilidas para combatir microorganismos no deseados

La presente invención se refiere a nuevas pirazolilcarboxanilidas, a varios procedimientos para su preparación y a su uso para combatir microorganismos no deseados.

5 Ya se sabe 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 198 40 322, EP-A 0 824 099, JP 63048269). Así, pueden usarse (2-ciclohexil)-anilida del ácido 1,3-dimetil-5-fluoropirazol-4-carboxílico, (2-fenil)-anilida del ácido 1,3-dimetil-pirazol-4-carboxílico y [2-(2-fluoro-fenil)]-anilida del ácido 1,3-dimetil-pirazol-4-carboxílico para combatir hongos. La eficacia de estas sustancias es buena, pero a dosis bajas algunas veces deja que desear.

10 Se encontraron nuevas pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I)



en la que

R<sup>1</sup> representa alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> sin sustituir,

G representa halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

15 n representa 0, 1 ó 2.

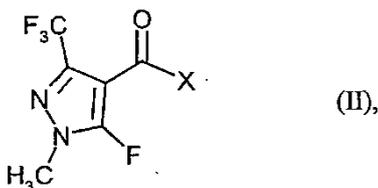
Los compuestos según la invención pueden presentarse dado el caso como mezclas de distintas formas isoméricas posibles, especialmente de estereoisómeros como, por ejemplo, E y Z, treo y eritro, así como isómeros ópticos, pero dado el caso también de tautómeros. Se reivindican tanto los isómeros E como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

20

Además, se encontró que se obtienen pirazolilcarboxanilidas

haciendo reaccionar

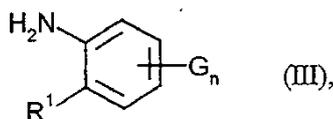
a) derivados de ácido carboxílico de fórmula (II)



25 en la que

X representa halógeno,

con un derivado de anilina de fórmula (III)

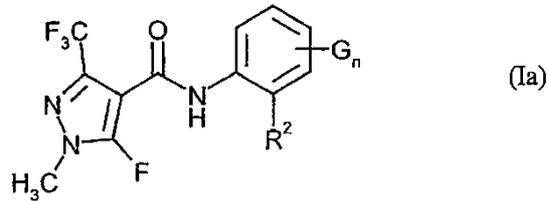


en la que

30 R<sup>1</sup>, G y n tienen los significados especificados anteriormente,

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

b) pirazolilcarboxanilidas de fórmula (Ia)



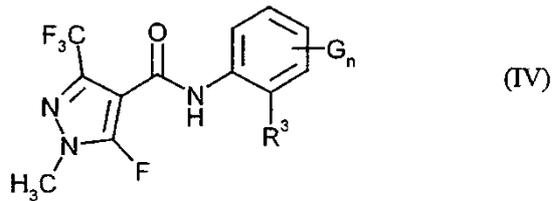
5 en la que

G y n tienen los significados especificados anteriormente y

R<sup>2</sup> representa alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> o alquino C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>,

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

10 c) hidroxialquilpirazolilcarboxanilidas de fórmula (IV)



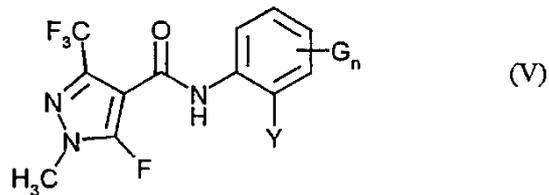
en la que

G y n tienen los significados especificados anteriormente y

R<sup>3</sup> representa hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>,

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

d) halopirazolilcarboxanilidas de fórmula (V)

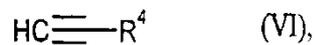


en la que

20 G y n tienen los significados especificados anteriormente y

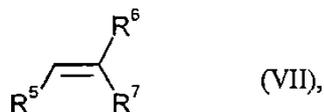
Y representa bromo o yodo,

con un alquino de fórmula (VI)



en la que

R<sup>4</sup> representa alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>,  
o un alqueno de fórmula (VII)



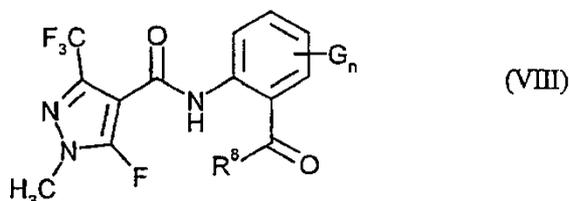
en la que

5 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> representan, independientemente entre sí, respectivamente hidrógeno o alquilo, y el número total de átomos de carbono de la parte de la molécula de cadena abierta no supera el número 20,

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

10 haciendo reaccionar

e) cetonas de fórmula (VIII)



en la que

G y n tienen los significados especificados anteriormente y

15 R<sup>8</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>,  
con un compuesto de fósforo de fórmula general (X)



en la que

R<sup>9</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>,

20 P<sub>x</sub> representa una agrupación -P<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> Cl<sup>-</sup>, -P<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> Br<sup>-</sup>, -P<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> I<sup>-</sup>, -P(=O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> o -P(=O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>,

dado el caso en presencia de un diluyente.

25 Finalmente se encontró que las nuevas pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) poseen propiedades microbicidas muy buenas y pueden usarse para combatir microorganismos no deseados tanto en fitoprotección como también en la protección de materiales.

Sorprendentemente, las pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la invención muestran una eficacia fungicida esencialmente mejor que los principios activos previamente conocidos constitucionalmente iguales de igual dirección de acción.

Las pirazolilcarboxanilidas según la invención están definidas en general por la fórmula (I).

30 R<sup>1</sup> representa preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> sin sustituir.

R<sup>1</sup> representa con especial preferencia etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo ramificado, respectivamente unido en sitio discrecional.

G representa con especial preferencia flúor, cloro, metilo, etilo, t-butilo o 2,4-dimetilbutilo.

Además, se prefieren muy especialmente compuestos de fórmula (I) en la que

R<sup>1</sup> representa alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, con especial preferencia alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

Además, se prefieren muy especialmente compuestos de fórmula (I) en la que

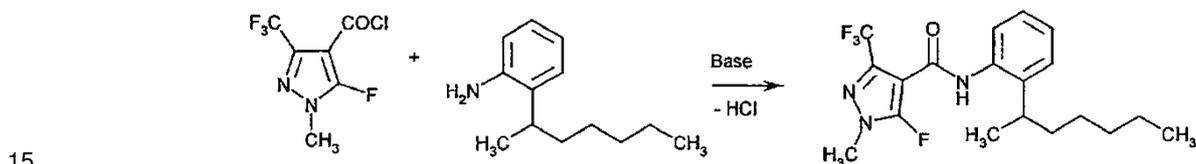
n representa 0.

5 Restos de hidrocarburo saturados pueden ser alquilo, en tanto que sea posible, respectivamente de cadena lineal o ramificados.

10 Sin embargo, las definiciones de restos o explicaciones generales anteriormente citadas o citadas en intervalos preferidos también pueden combinarse discrecionalmente entre sí, es decir, entre los intervalos respectivos e intervalos preferidos. Son válidas correspondientemente para los productos finales, así como para los precursores y productos intermedios.

Las definiciones mencionadas pueden combinarse entre sí de forma discrecional. Además, también pueden suprimirse definiciones individuales.

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



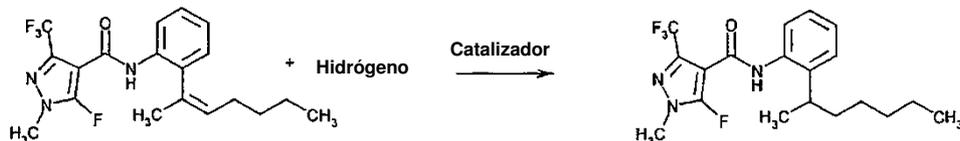
Los derivados de ácido carboxílico necesarios como sustancias de partida para la realización del procedimiento a) según la invención están definidos en general por la fórmula (II). En esta fórmula (II), X representa preferiblemente cloro.

20 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).

Las anilinas además necesarias como sustancias de partida para la realización del procedimiento a) según la invención están definidas en general por la fórmula (III). En esta fórmula (III), R<sup>1</sup>, G y n tienen preferiblemente o con especial preferencia aquellos significados que ya se especificaron en relación con la descripción de los compuestos según la invención de fórmula (I) como preferidos o especialmente preferidos para estos restos.

25 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; el documento DE 2727416; Synthesis (1994), (2), 142-4; el documento EP 0 824 099).

30 Si se usa N-[2-((1Z)-1-metilhex-1-enil)fenil][5-fluoro-1-metil-3-(trifluorometil)pirazol-4-il]carboxamida e hidrógeno como sustancias de partida, así como un catalizador, entonces el transcurso del procedimiento b) según la invención puede ilustrarse por el siguiente esquema de fórmulas:



35 Las pirazolilcarboxanilidas necesarias como sustancias de partida para la realización del procedimiento b) según la invención están definidas en general por la fórmula (Ia). En esta fórmula (Ia), G y n tienen preferiblemente o con especial preferencia aquellos significados que ya se especificaron en relación con la descripción de los compuestos según la invención de fórmula (I) como preferidos o especialmente preferidos para estos restos.

R<sup>2</sup> representa preferiblemente alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> o alquino C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>.

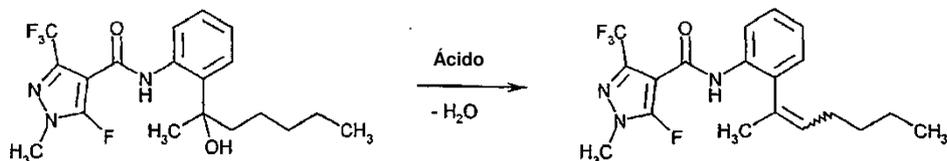
R<sup>2</sup> representa con especial preferencia etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, noninilo o decinilo

respectivamente de cadena lineal o ramificado, respectivamente unido en sitio discrecional.

Los compuestos de fórmula (Ia) pueden prepararse según el procedimiento a), c), d) o e).

Si se usa [5-fluoro-1-metil-3-(trifluorometil)pirazol-4-il]-N-[2-(1-hidroxi-1-metilhexil)fenil]carboxamida como sustancia de partida, así como un ácido, entonces el transcurso del procedimiento c) puede ilustrarse mediante el siguiente esquema de fórmulas:

5



Las hidroxialquilpirazolilcarboxanilidas necesarias como sustancias de partida para la realización del procedimiento c) están definidas en general por la fórmula (IV). En esta fórmula (IV), G y n tienen preferiblemente o con especial preferencia aquellos significados que ya se especificaron en relación con la descripción de los compuestos según la invención de fórmula (I) como preferidos o especialmente preferidos para estos restos.

10

R<sup>3</sup> representa preferiblemente hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>.

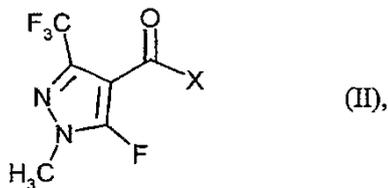
R<sup>3</sup> representa con especial preferencia hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, hidroxipentilo, hidroxihexilo, hidroxihexilo, hidroxioctilo, hidroxinonilo o hidroxidecilo respectivamente de cadena lineal o ramificado, respectivamente unido en sitio discrecional.

15 Los compuestos de fórmula (IV) todavía no son conocidos y, como compuestos nuevos, también son objeto de la presente solicitud.

También se encontró que las hidroxialquilpirazolilcarboxanilidas de fórmula (IV) poseen propiedades microbidas muy buenas y pueden usarse para combatir microorganismos no deseados tanto en fitoprotección como también en la protección de materiales.

20 Las hidroxialquilpirazolilcarboxanilidas de fórmula (IV) se obtienen haciendo reaccionar

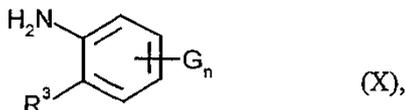
f) derivados de ácido carboxílico de fórmula (II)



en la que

X tiene los significados especificados anteriormente,

25 con un derivado de hidroxialquilanilina de fórmula (X)

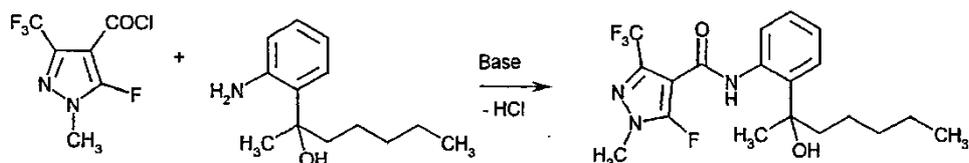


en la que

R<sup>3</sup>, G y n tienen los significados especificados anteriormente,

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

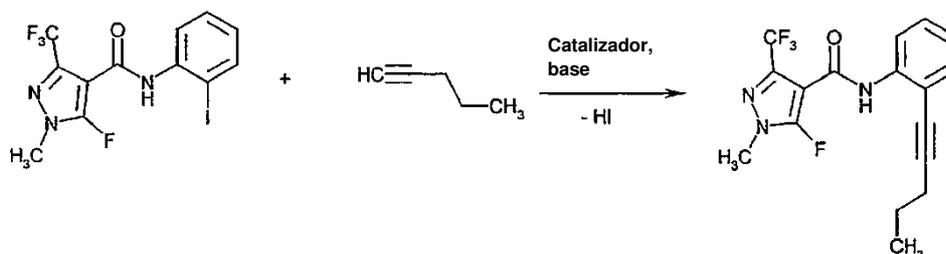
30 Si se usa cloruro de 5-fluoro-1-metil-3-(trifluorometil)pirazol-4-carbonilo y 2-(2-aminofenil)-2-heptanol como sustancias de partida, entonces el transcurso del procedimiento f) puede ilustrarse mediante el siguiente esquema de fórmulas:



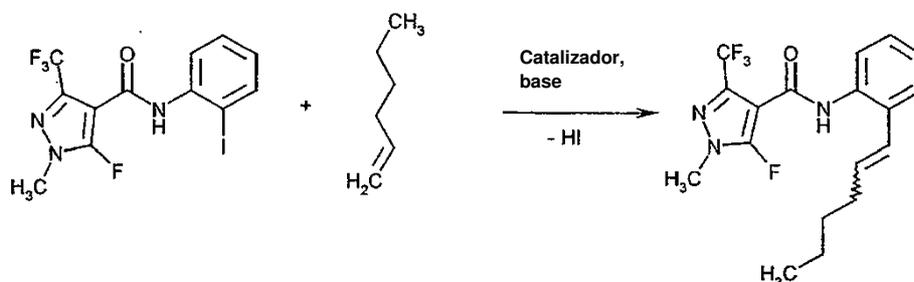
Los derivados de ácido carboxílico de fórmula (II) necesarios como sustancias de partida para la realización del procedimiento f) ya se han descrito anteriormente en relación con la descripción del procedimiento a) según la invención.

- 5 Los derivados de hidroxialquililanilina además necesarios como sustancias de partida para la realización del procedimiento f) están definidos en general por la fórmula (X). En esta fórmula (X), R<sup>3</sup>, G y n tienen preferiblemente o con especial preferencia aquellos significados que ya se especificaron en relación con la descripción de los compuestos según la invención de fórmulas (I) o (IV) como preferiblemente o como con especial preferencia para estos restos.
- 10 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).

Si se usa [5-fluoro-1-metil-3-(trifluorometil)pirazol-4-il]-N-(2-iodfenil)-carboxamida y 1-pentino o alternativamente 1-hexeno como sustancias de partida, así como respectivamente un catalizador y una base, entonces el transcurso del procedimiento d) puede ilustrarse por los dos siguientes esquemas de fórmulas:



15

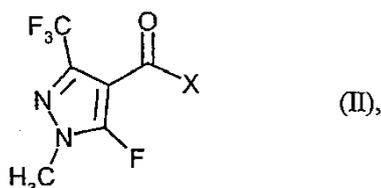


Las halopirazolilcarboxanilidas necesarias como sustancias de partida para la realización del procedimiento d) están definidas en general por la fórmula (V). En esta fórmula (V), G y n tienen preferiblemente o con especial preferencia aquellos significados que ya se especificaron en relación con la descripción de los compuestos según la invención de fórmula (I) como preferidos o especialmente preferidos para estos restos. Y representa preferiblemente bromo o yodo.

20

Se obtienen haciendo reaccionar

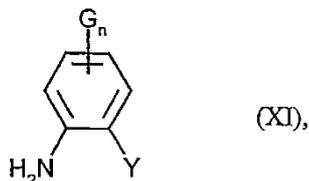
- g) derivados de ácido carboxílico de fórmula (II)



25

en la que

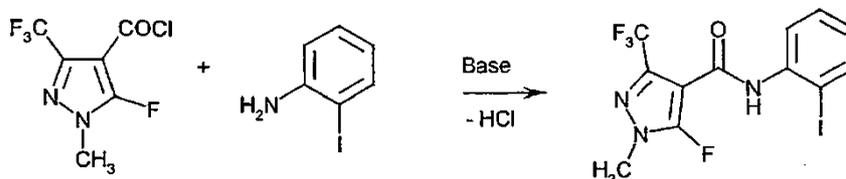
X tiene los significados especificados anteriormente,  
con una haloanilina de fórmula (XI)



en la que

- 5 G, n y Y tienen los significados especificados anteriormente,  
dado el caso en presencia de un aceptor de ácido y dado el caso en presencia de un diluyente.

Si se usa cloruro de 5-fluoro-1-metil-3-(trifluorometil)pirazol-4-carbonilo y 2-yodoanilina como sustancias de partida, entonces el transcurso del procedimiento g) según la invención puede ilustrarse mediante el siguiente esquema de fórmulas:



10

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

15

Las haloanilinas necesarias como sustancias de partida para la realización del procedimiento g) están definidas en general por la fórmula (XI). En esta fórmula (XI), G, n y Y tienen preferiblemente o con especial preferencia aquellos significados que ya se especificaron en relación con la descripción de los compuestos según la invención de fórmulas (I) o (V) como preferidos o especialmente preferidos para estos restos.

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

20

Los alquinos además necesarios como sustancias de partida para la realización del procedimiento d) están definidos en general por la fórmula (VI).

R<sup>4</sup> representa preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>.

R<sup>4</sup> representa con especial preferencia etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo respectivamente de cadena lineal o ramificado, respectivamente unido en sitio discrecional.

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

25

Los alquenos además necesarios alternativamente como sustancias de partida para la realización del procedimiento d) están definidos en general por la fórmula (VII).

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> representan preferiblemente, independientemente entre sí, respectivamente hidrógeno o alquilo, no superando el número total de átomos de carbono de la parte de la molécula de cadena abierta el número 12.

30

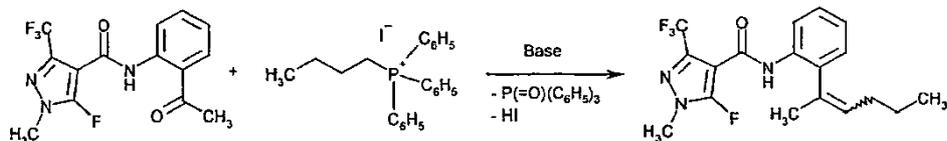
R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> representan con especial preferencia, independientemente entre sí, respectivamente hidrógeno, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo respectivamente de cadena lineal o ramificado, respectivamente unido en sitio discrecional, no superando el número total de átomos de carbono de la parte de la molécula de cadena abierta el número 12.

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

35

Si se usa N-(2-acetilfenil)[5-fluoro-1-metil-3-(trifluorometil)pirazol-4-il]carboxamida y yoduro de butil(trifenil)-fosfonio como sustancias de partida, entonces el transcurso del procedimiento e) puede ilustrarse mediante el siguiente

esquema de fórmulas:



5 Las cetonas necesarias como sustancias de partida para la realización del procedimiento e) están definidas en general por la fórmula (VIII). En esta fórmula (VIII), G y n tienen preferiblemente o con especial preferencia aquellos significados que ya se especificaron en relación con la descripción de los compuestos según la invención de fórmula (I) como preferidos o especialmente preferidos para estos restos.

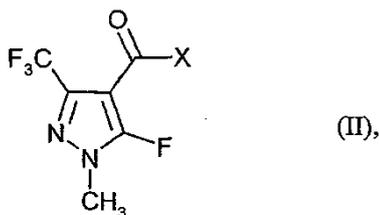
R<sup>8</sup> representa preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>.

R<sup>8</sup> representa con especial preferencia etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo respectivamente de cadena lineal o ramificado, respectivamente unido en sitio discrecional.

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

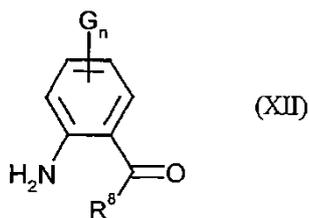
Se obtienen haciendo reaccionar

h) derivados de ácido carboxílico de fórmula (II)



15 en la que

X tiene los significados especificados anteriormente,  
con cetoanilinas de fórmula (XII)

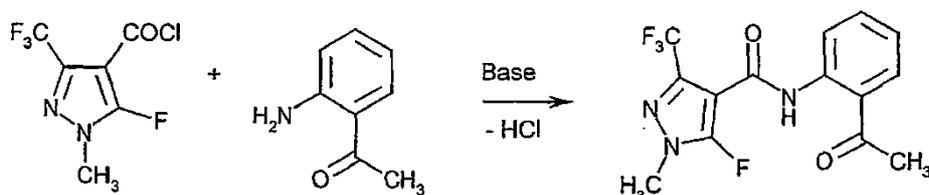


en la que

20 R<sup>8</sup>, G y n tienen los significados especificados anteriormente,

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

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



25

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

5 Las cetoanilinas además necesarias como sustancias de partida para la realización del procedimiento h) están definidas en general por la fórmula (XII). En esta fórmula (XII), R<sup>9</sup>, G y n tienen preferiblemente o con especial preferencia aquellos significados que ya se especificaron en relación con la descripción de los compuestos según la invención de fórmulas (I) o (VIII) como preferidos o especialmente preferidos para estos restos.

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

10 Los compuestos de fósforo además necesarios como sustancias de partida para la realización del procedimiento e) están definidos en general por la fórmula (IX).

R<sup>9</sup> representa preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>.

R<sup>11</sup> representa con especial preferencia etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo respectivamente de cadena lineal o ramificado, respectivamente unido en sitio discrecional.

15 Px representa preferiblemente una agrupación -P<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> Cl<sup>-</sup>, -P<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> Br<sup>-</sup>, -P<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> I<sup>-</sup>, -P(=O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> o -P(=O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

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

20 Como diluyentes para la realización de los procedimientos a), f), g) y h) se consideran todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen 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 éter dietílico, éter diisopropílico, éter metil-t-butílico, éter metil-t-amílico, dioxano, tetrahydrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano o anisol, o amidas como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona o triamida de ácido hexametilfosfórico.

30 Los procedimientos a), f), g) y h) se realizan dado el caso en presencia de un aceptor de ácido adecuado. Como tales se consideran todas las bases inorgánicas u orgánicas habituales. A éstas pertenecen preferiblemente hidruros, hidróxidos, amidas, alcoholatos, acetatos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinotérreos o metales alcalinos como, por ejemplo, hidruro de sodio, amida de sodio, metilato de sodio, etilato de sodio, terc-butilato de potasio, hidróxido sódico, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de calcio, acetato de amonio, carbonato sódico, carbonato potásico, hidrogenocarbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio o carbonato de amonio, así como aminas terciarias como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetil-bencilamina, piridina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilaminopiridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) o diazabicycloundeceno (DBU).

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

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

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

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

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

50 Como diluyentes para la realización del procedimiento b) según la invención se consideran todos los disolventes

orgánicos inertes. A éstos pertenecen preferiblemente hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos como, por ejemplo, éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o decalina; éteres como éter dietílico, éter diisopropílico, éter metil-t-butílico, éter metil-t-amílico, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano o anisol, o alcoholes como metanol, etanol, n- o i-propanol, n-, i-, sec- o terc-butanol, etanodiol, propano-1,2-diol, etoxietanol, metoxietanol, éter monometílico de dietilenglicol o éter monoetílico de dietilenglicol.

El procedimiento b) según la invención se realiza dado el caso en presencia de un catalizador. Como tales se consideran todos los catalizadores que normalmente se usan para hidrogenaciones. A modo de ejemplo son de mencionar: níquel Raney, paladio o platino, dado el caso sobre un material de soporte como, por ejemplo, carbón activo.

La hidrogenación en el procedimiento b) según la invención también puede realizarse en presencia de trietilsilano en vez de en presencia de hidrógeno en combinación con un catalizador.

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

Como diluyentes para la realización del procedimiento c) se consideran todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen 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 éter dietílico, éter diisopropílico, éter metil-t-butílico, éter metil-t-amílico, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano o anisol; cetonas como acetona, butanona, metil-isobutilcetona o ciclohexanona; nitrilos como acetonitrilo, propionitrilo, n- o i-butironitrilo o benzonitrilo; amidas como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona o triamida de ácido hexametilfosfórico; ésteres como acetato de metilo o acetato de etilo; sulfóxidos como sulfóxido de dimetilo; sulfonas como sulfolano; alcoholes como metanol, etanol, n- o i-propanol, n-, i-, sec- o terc-butanol, etanodiol, propano-1,2-diol, etoxietanol, metoxietanol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, sus mezclas con agua o agua pura.

El procedimiento c) se realiza dado el caso en presencia de un ácido. Como tales se consideran todos los ácidos protónicos inorgánicos y orgánicos como también ácidos de Lewis, así como también todos los ácidos poliméricos. A éstos pertenecen, por ejemplo, cloruro de hidrógeno, 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, arcilla ácida y gel de sílice ácido.

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

Los procedimientos c) y b) también pueden realizarse en una reacción en tándem ("reacción en una sola etapa"). Para esto, un compuesto de fórmula (IV) se hace reaccionar 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.

Como diluyentes para la realización del procedimiento d) se consideran todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen preferiblemente nitrilos como acetonitrilo, propionitrilo, n- o i-butironitrilo o benzonitrilo, o amidas como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona o triamida de ácido hexametilfosfórico.

El procedimiento d) se realiza dado el caso en presencia de un aceptor de ácido adecuado. Como tales se consideran todas las bases inorgánicas u orgánicas habituales. A éstas pertenecen preferiblemente hidruros, hidróxidos, amidas, alcoholatos, acetatos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinotérreos o metales alcalinos como, por ejemplo, hidruro de sodio, amida de sodio, metilato de sodio, etilato de sodio, terc-butilato de potasio, hidróxido sódico, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de calcio, acetato de amonio, carbonato sódico, carbonato potásico, hidrogenocarbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio o carbonato de amonio, así como aminas terciarias como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetil-bencilamina, piridina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilaminopiridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) o diazabicycloundeceno (DBU).

El procedimiento d) se realiza en presencia de uno o varios catalizadores.

Para esto son especialmente adecuados sales o complejos de paladio. Para esto se consideran preferiblemente cloruro de paladio, acetato de paladio, tetraquis-(trifenilfosfina)-paladio o dicloruro de bis-(trifenilfosfina)-paladio. También puede generarse un complejo de paladio en la mezcla de reacción cuando a la reacción se añade por separado una sal de paladio y un ligando complejo.

5 Como ligandos se consideran preferiblemente compuestos de organofósforo. A modo de ejemplo son de mencionar: trifenilfosfina, tri-*o*-tolilfosfina, 2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftilo, dicitclohexilfosfinobifenilo, 1,4-bis(difenilfosfina)butano, bisdifenilfosferroceno, di(terc-butilfosfina)bifenilo, di(ciclohexilfosfina)bifenilo, 2-dicitclohexilfosfina-2'-N,N-dimetilaminobifenilo, triciclohexilfosfina, tri-terc-butilfosfina. Pero también puede renunciarse a ligandos.

10 El procedimiento d) se realiza además dado el caso en presencia de otra sal metálica, como sales de cobre, por ejemplo, yoduro de cobre (I).

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

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

20 Como diluyentes para la realización del procedimiento e) se consideran todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen 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 éter dietílico, éter diisopropílico, éter metil-*t*-butílico, éter metil-*t*-amílico, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano o anisol; nitrilos como acetonitrilo, propionitrilo, *n*- o *i*-butironitrilo o benzonitrilo; amidas como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona o triamida de ácido hexametilfosfórico; ésteres como acetato de metilo o acetato de etilo; sulfóxidos como sulfóxido de dimetilo; sulfonas como sulfolano; alcoholes como metanol, etanol, *n*- o *i*-propanol, *n*-, *i*-, *sec*- o terc-butanol, etanodiol, propano-1,2-diol, etoxietanol, metoxietanol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol.

30 El procedimiento e) se realiza dado el caso en presencia de un aceptor de ácido adecuado. Como tales se consideran todas las bases fuertes habituales. A éstas pertenecen preferiblemente hidruros, hidróxidos, amidas, alcoholatos de metales alcalinotérreos o metales alcalinos o compuestos de hidrocarburo de metales alcalinos como, por ejemplo, hidruro de sodio, hidróxido sódico, hidróxido de potasio, amida de sodio, diisopropilamida de litio, metilato de sodio, etilato de sodio, terc-butilato de potasio, metil-litio, fenil-litio o butil-litio.

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

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

Todos los procedimientos se realizan en general bajo presión normal. Sin embargo, también es posible trabajar a presión elevada o reducida - en general entre 0,1 bar (0,01 MPa) y 10 bar (1,0 MPa).

40 Las sustancias según la invención presentan una fuerte acción microbicida y pueden usarse para combatir microorganismos no deseados como hongos y bacterias, en fitoprotección y en la protección de materiales.

Los fungicidas pueden usarse en fitoprotección para combatir plasmidioforomicetos, oomicetos, quitridiomomicetos, zigomicetos, ascomicetos, basidiomicetos y deuteromicetos.

Los bactericidas pueden usarse en fitoprotección para combatir pseudomonadáceas, rizobiáceas, enterobacteriáceas, corinebacteriáceas y estreptomicetáceas.

45 A modo de ejemplo, pero no de forma limitante, son de mencionar algunos patógenos de enfermedades fúngicas y bacterianas que se encuentran bajo los géneros anteriormente citados:

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*;
- especies de *Phytophthora*, como por ejemplo *Phytophthora infestans*;
- 5 especies de *Pseudoperonospora*, como por ejemplo *Pseudoperonospora humuli* o *Pseudoperonospora cubensis*;
- especies de *Plasmopara*, como por ejemplo *Plasmopara viticola*;
- especies de *Bremia*, como por ejemplo *Bremia lactucae*;
- especies de *Peronospora*, como por ejemplo *Peronospora pisi* o *P. brassicae*;
- especies de *Erysiphe*, como por ejemplo *Erysiphe graminis*;
- 10 especies de *Sphaerotheca*, como por ejemplo *Sphaerotheca fuliginea*;
- especies de *Podosphaera*, como por ejemplo *Podosphaera leucotricha*;
- especies de *Venturia*, como por ejemplo *Venturia inaequalis*;
- especies de *Pyrenophora*, como por ejemplo *Pyrenophora teres* o *Pyrenophora graminea* (forma de conidios: *Drechslera*, sin.: *Helminthosporium*);
- 15 especies de *Cochliobolus*, como por ejemplo *Cochliobolus sativus* (forma de conidios: *Drechslera*, sin.: *Helminthosporium*);
- especies de *Uromyces*, como por ejemplo *Uromyces appendiculatus*;
- especies de *Puccinia*, como por ejemplo *Puccinia recondita*;
- especies de *Sclerotinia*, como por ejemplo *Sclerotinia sclerotiorum*;
- 20 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*;
- especies de *Fusarium*, como por ejemplo *Fusarium culmorum*;
- 25 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*;
- especies de *Alternaria*, como por ejemplo *Alternaria brassicae*;
- 30 especies de *Pseudocercospora*, como por ejemplo *Pseudocercospora herpotrichoides*.

Los principios activos según la invención también presentan una fuerte acción vigorizante en las plantas. A este respecto son adecuados para la movilización de las defensas de las propias plantas contra la plaga de microorganismos no deseados.

- 35 Por sustancias vigorizantes de las plantas (inductoras de resistencia) debe entenderse en el presente contexto aquellas sustancias que pueden estimular el sistema inmune de las plantas de tal manera que las plantas tratadas desarrollen en la posterior inoculación con microorganismos no deseados una amplia resistencia contra estos microorganismos.

- 5 Por microorganismos no deseados debe entenderse en el presente caso hongos, bacterias y virus fitopatógenos. Las sustancias según la invención también pueden usarse para proteger plantas dentro de un cierto espacio de tiempo después del tratamiento contra la infestación por los organismos patógenos mencionados. El espacio de tiempo dentro del cual se proporciona la protección dura en general de 1 a 10 días, preferiblemente 1 a 7 días, después del tratamiento de las plantas con los principios activos.
- La buena tolerancia por parte de las plantas de los principios activos en las concentraciones necesarias para combatir enfermedades vegetales permite un tratamiento de partes vegetales aéreas, de plantones y semillas, y del suelo.
- 10 A este respecto, los principios activos según la invención pueden usarse con resultados especialmente buenos para combatir enfermedades de los cereales como, por ejemplo, contra especies de *Pyrenophora*, de enfermedades en la viticultura, la fruticultura y el cultivo de hortalizas como, por ejemplo, contra especies de *Alternaria* o *Podosphaera*.
- Los principios activos según la invención también son adecuados para aumentar la cosecha. Además, son menos tóxicos y presentan una buena tolerancia por parte de las plantas.
- 15 Los principios activos según la invención también pueden usarse dado el caso en determinadas concentraciones y dosis, como herbicidas para influir en el crecimiento vegetal, así como para combatir parásitos animales. Opcionalmente también pueden usarse como productos intermedios y precursores para la síntesis de otros principios activos.
- 20 Según la invención pueden tratarse todas las plantas y partes vegetales. A este respecto, por plantas se entiende todas las plantas y poblaciones vegetales, como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluidas plantas de cultivo de procedencia natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de cultivo selectivo y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y genéticos o combinaciones de estos procedimientos, incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades vegetales que pueden protegerse o pueden no protegerse por los derechos de protección de especies. Por partes vegetales debe entenderse todas las partes y órganos aéreos y subterráneos de las plantas, como brote, hoja, flor y raíz, enumerándose a modo de ejemplo hojas, acículas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, así como raíces, tubérculos y rizomas. A las partes vegetales también pertenece la cosecha, así como el material de multiplicación vegetativo y generativo, por ejemplo acodos, tubérculos, rizomas, esquejes y semillas.
- 25 El tratamiento de las plantas y las partes vegetales según la invención con los principios activos se realiza directamente o mediante acción sobre su entorno, hábitat o local de almacenamiento según los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo, mediante inmersión, pulverización, gasificación, nebulizado, esparcido, pintura y, en el caso del material de multiplicación, especialmente de semillas, además mediante envoltorio de una o varias capas.
- 30 En la protección de materiales pueden usarse las sustancias según la invención para proteger materiales industriales de la infestación y de la destrucción por microorganismos no deseados.
- Por materiales industriales debe entenderse en el presente contexto materiales no vivos que han sido preparados para el uso en la técnica. A modo de ejemplo pueden ser materiales industriales, que deben protegerse mediante los principios activos según la invención de la modificación o destrucción microbiana, adhesivos, colas, papel y cartón, productos textiles, cuero, madera, materiales de recubrimiento y artículos de plástico, lubricantes de refrigeración y otros materiales que pueden ser atacados o desintegrados por microorganismos. En el marco de los materiales que van a protegerse también son de mencionar piezas de plantas de producción, por ejemplo, circuitos de agua de refrigeración que pueden dañarse mediante la multiplicación de microorganismos. En el marco de la presente invención, como materiales industriales son de mencionar preferiblemente adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera, materiales de recubrimiento, lubricantes de refrigeración y líquidos transmisores de calor, con especial preferencia madera.
- 40 Como microorganismos que pueden producir una descomposición o una modificación de los materiales industriales son de mencionar, por ejemplo, bacterias, hongos, levaduras, algas y organismos mucosos. Los principios activos según la invención actúan preferiblemente contra hongos, especialmente mohos, hongos colorantes de la madera y destructores de la madera (basidiomicetos), así como contra organismos mucilaginosos y algas.
- 45 A modo de ejemplo son de mencionar microorganismos de los siguientes géneros:

*Alternaria*, como *Alternaria tenuis*,

*Aspergillus*, como *Aspergillus niger*,

*Chaetomium*, como *Chaetomium globosum*,

*Coniophora*, como *Coniophora puetana*,

*Lentinus*, como *Lentinus tigrinus*,

5 *Penicillium*, como *Penicillium glaucum*,

*Polyporus*, como *Polyporus versicolor*,

*Aureobasidium*, como *Aureobasidium pullulans*,

*Sclerophoma*, como *Sclerophoma pityophila*,

*Trichoderma*, como *Trichoderma viride*,

10 *Escherichia*, como *Escherichia coli*,

*Pseudomonas*, como *Pseudomonas aeruginosa*,

*Staphylococcus*, como *Staphylococcus aureus*.

15 Los principios activos pueden convertirse, en función de sus propiedades físicas y/o químicas respectivas, en las formulaciones habituales como disoluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, gránulos, aerosoles, encapsulaciones muy finas en sustancias poliméricas y en masas de envoltura para semillas, así como formulaciones de vapor frío y caliente de ULV.

20 Estas formulaciones se preparan de manera conocida, por ejemplo, mediante mezclado de los principios activos con diluyentes, es decir, disolventes líquidos, gases licuados a presión y/o vehículos sólidos, dado el caso usando agentes tensioactivos, es decir, emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En el caso de uso de agua como diluyente también pueden usarse, por ejemplo, disolventes orgánicos como coadyuvantes. Como disolventes líquidos se consideran esencialmente: compuestos aromáticos como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados como clorobencenos, 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 fuertemente polares como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua. Diluyentes gaseosos licuados o vehículos se refiere a aquellos líquidos que a temperatura normal y a presión normal son gaseosos, por ejemplo, propulsores para aerosoles como hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono. Como vehículos sólidos se consideran: por ejemplo, polvos minerales naturales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierras de diatomeas y polvos minerales sintéticos como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos. Como vehículos sólidos para gránulos se consideran: por ejemplo, rocas naturales rotas y fraccionadas como calcita, piedra pómez, mármol, 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. Como emulsionantes y/o espumantes se consideran: por ejemplo, emulsionantes no ionógenos y aniónicos como ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, éteres de alcoholes grasos de polioxietileno, por ejemplo, alquilarilpoliglicoléteres, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como hidrolizados de proteínas. Como dispersantes se consideran: por ejemplo, lejías residuales de sulfito con lignina y metilcelulosa.

40 En las formulaciones pueden usarse agentes adherentes como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos, en polvo, granulados o con forma de látex como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales como cefalinas y lecitinas, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

Pueden usarse colorantes como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul de Prusia 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.

45 Las formulaciones contienen generalmente entre el 0,1 y el 95 por ciento en peso de principio activo, preferiblemente entre el 0,5 y el 90 %.

Los principios activos según la invención pueden usarse como tales o también en sus formulaciones en mezcla con fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas o insecticidas conocidos para así ampliar, por ejemplo, el espectro

de acción o evitar desarrollos de resistencias. A este respecto, en muchos casos se obtienen efectos sinérgicos, es decir, la eficacia de la mezcla es mayor que la eficacia de los componentes por separado.

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

#### Fungicidas:

5 2-fenilfenol; sulfato de 8-hidroxiquinolina; acibenzolar-S-metilo; aldimorf; amidoflumet; ampropilfos; ampropilfos-potasio; andoprim; anilazina; azaconazol; azoxistrobina; benalaxilo; benodanilo; benomilo; bentiavalicarb-isopropilo; benzamacrilo; benzamacrilo-isobutilo; bilanafos; binapacrilo; bifenilo; bitertanol; blasticidina-S; bromuconazol; bupirimato; butiobato; butilamina; polisulfuro de calcio; capsimicina; captafol; captan; carbendazim; carboxina; carpropamida; carvona; quinometionato; clobentiazona; clorfenazol; cloroneb; clortalonilo; clozolinato; clozilacon; ciazofamida; ciflufenamida; cimoxanilo; ciproconazol; ciprodinilo; ciprofuram; dagger G; debacarb; diclofluanida; diclona; diclorofeno; diclocimet; diclomezina; dicloran; dietofencarb; difenoconazol; diflumetorim; dimetirimol; dimetomorf; dimoxistrobina; diniconazol; diniconazol-M; dinocap; difenilamina; dipirition; ditalimfos; ditianon; dodina; drazoxolon; edifenfos; epoxiconazol; etaboxam; etirimol; etridiazol; famoxadona; fenamidona; fenapanilo; fenarimol; fenbuconazol; fenfuram; fenhexamida; fenitropan; fenoxanilo; fenciclonilo; fenpropidina; fenpropimorf; ferbam; fluazinam; flubenzimina; fludioxonilo; flumetover; flumorf; fluoromida; fluoxastrobina; fluquinconazol; flurprimidol; flusilazol; flusulfamida; flutolanilo; flutriafol; folpet; fosetilo-Al; fosetilo-sodio; fuberidazol; furalaxilo; furametpir; furcarbanilo; furmeciclox; guazatina; hexaclorobenceno; hexaconazol; himexazol; imazalilo; imibenconazol; triacetato de iminoctadina; iminoctadina tris (albesilo; yodocarb; ipconazol; iprobenfos; iprodiona; iprovalicarb; irumamicina; isoprotiolano; isovalediona; kasugamicina; kresoxim-metilo; mancozeb; maneb; meferimzona; mepanipirim; mepronilo; metalaxilo; metalaxilo-M; metconazol; metasulfocarb; metfuroxam; metiram; metominostrobina; metsulfovax; mildiomicina; miclobutanilo; miclozolin; natamicina; nicobifeno; nitrotal-isopropilo; noviflumuron; nuarimol; ofurace; orisastrobina; oxadixilo; ácido oxolínico; oxpoconazol; oxicarboxina; oxifentina; paclobutrazol; pefurazoato; penconazol; pencicuron; fosdifeno; ftalida; picoxistrobina; piperalina; polioxinas; polioxorim; probenazol; procloroaz; procimidona; propamocarb; propanosina-sodio; propiconazol; propineb; proquinazid; protioconazol; piraclostrobina; pirazofos; pirifenox; pirimetanilo; piroquilon; piroxifur; pirrolnitrina; quinconazol; quinoxifeno; quintozeno; simeconazol; espiroxamina; azufre; tebuconazol; tecloftalam; tecnazeno; tetciclacis; tetraconazol; tiabendazol; ticiofeno; tifulzamida; tiofanato-metilo; tiram; tioximid; tolclofos-metilo; toliifluanida; triadimefon; triadimenol; triazbutilo; triazóxido; triciclamida; triciclazol; tridemorf; trifloxistrobina; triflumizol; triforina; triticonazol; uniconazol; validamicina A; vinclozolina; zineb; ziram; zoxamida; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propinil]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]-butanamida; 1-(1-naftalenil)-1H-pirrol-2,5-diona; 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina; 2-amino-4-metil-N-fenil-5-tiazolcarboxamida; 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida; 3,4,5-tricloro-2,6-piridindicarbonitrilo; actinovato; cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol; 1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo; carbonato de monopotasio; N-(6-metoxi-3-piridinil)-ciclopropanocarboxamida; N-butil-8-(1,1-dimetiletil)-1-oxaespiro[4.5]decan-3-amina; tetratiocarbonato de sodio; así como sales y preparados de cobre como mezcla de Burdeos; hidróxido de cobre; naftenato de cobre; oxiclورو de cobre; sulfato de cobre; cufraneb; óxido de cobre; mancobre; oxina-cobre.

#### Bactericidas:

Bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetiltiociarbamato de níquel, kasugamicina, octilnona, ácido furanocarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomocina, tecloftalam, sulfato de cobre y otros preparados de cobre.

#### 45 Insecticidas / acaricidas / nematocidas:

Abamectina, ABG-9008, acefato, acequinocilo, acetamiprid, acetoprol, acrinatrina, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, aletrina, isómeros 1R de aletrina, alfa-cipermetrina (alfametrina), amidoflumet, aminocarb, amitraz, avermectina, AZ-60541, azadiractina, azametifos, azinfos-metilo, azinfos-etilo, azociclotina, Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis cepa EG-2348, Bacillus thuringiensis cepa GC-91, Bacillus thuringiensis cepa NCTC-11821, baculovirus, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, benzoximato, beta-ciflutrina, beta-cipermetrina, bifenazato, bifentrina, binapacrilo, bioaletrina, isómero S-ciclopentilo de bioaletrina, bioetanometrina, biopermetrina, bioresmetrina, bistrifluron, BPMC, brofenprox, bromofos-etilo, bromopropilato, bromfenvinfos (-metilo), BTG-504, BTG-505, bufencarb, buprofezina, butatíofos, butocarboxim, butoxicarboxim, butilpiridaben, cadusafos, camfecloro, carbarilo, carbofurano, carbofenotian, carbosulfan, cartap, CGA-50439, quinometionato,

clordano, clordimeform, cloetocarb, cloretoxifos, clorfenapir, clorfenvinfos, clorfluazuron, clormefos, clorobenzilato, cloropicrina, clorproxifeno, clorpirifos-metilo, clorpirifos (-etilo), clovaportrina, cromafenozida, cis-cipermetrina, cis-resmetrina, cis-permetrina, cloctirina, cloetocarb, clofentezina, clotianidina, clotiazoben, codlemona, coumafos, cianofenos, cianofos, ciclopreno, cicloprotrina, *Cydia pomonella*, ciflutrina, cihalotrina, cihexatina, cipermetrina, cifenotrina (isómero 1R-trans), ciromazina, DDT, deltametrina, demeton-S-metilo, demeton-S-metilsulfona, diafentiuron, dialifos, diazinon, diclofention, diclorvos, dicofol, dicrotofos, dicitlanilo, diflubenzuron, dimetoatos, dimetilvinfos, dinobuton, dinocap, dinotefuran, diofenolan, disulfoton, docusat-sodio, dofenapin, DOWCO-439, efluslanato, emamectina, benzoato de emamectina, empentrina (isómero 1R), endosulfan, *Entomophthora* spp., EPN, esfenvalerato, etiofencarb, etiprol, etion, etoprofos, etofenprox, etoxazol, etrimfos, famfur, fenamifos, fenazaquin, óxido de fenbutatina, fenflutrina, fenitrotrion, fenobucarb, fenotiocarb, fenoxacrim, fenoxicarb, fenpropatrina, fenpirad, fenpiritrina, fenpiroximato, fensulfotión, fention, fentrifanilo, fenvalerato, fipronil, flonicamid, fluacripirim, fluazuron, flubenzimina, flubrocitrinato, flucicloخورon, flucitrinato, flufenenil, flufenoxuron, flufenprox, flumetrina, flupirazofos, flutenzina (flufenzina), fluvalinato, fonofos, formetanato, formotion, fosmetilan, fostiazato, fubfenprox (fluproxifeno), furatiocarb, gamma-HCH, gosiplure, grandlure, virus granuloso, halfenprox, halofenozida, HCH, HCN-801, heptenofos, hexaflumuron, hexitiazox, hidrametilnona, hidropreno, IKA-2002, imidacloprid, imiprotrina, indoxacarb, yodofenos, iprobenfos, isazofos, isofenos, isoprocarb, isoxation, ivermectina, japoniluro, kadequina, virus de la poliedrosis nuclear, kinopreno, lambda-cihalotrina, lindano, lufenuron, malation, mecarbam, mesulfenfos, metaldehído, metam-sodio, metacrifos, metamidofos, *Metharhizium anisopliae*, *Metharhizium flavoviride*, metidation, metiocarb, metomilo, metopreno, metoxicloro, metoxifeno, metolcarb, metoxadiazona, mevinfos, milbemectina, milbemicina, MKI-245, MON-45700, monocrotofos, moxidequina, MTI-800, naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, niclosamida, nitocina, nitenpiram, nitiazina, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, novaluron, noviflumuron, OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, ometoato, oxamilo, oxidemeton-metilo, *Paecilomyces fumosoroseus*, paration-metilo, paration (-etilo), permetrina (cis-, trans-), petróleo, PH-6045, fenotrina (isómero 1R-trans), fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidon, fosfocarb, foxim, butóxido de piperonilo, pirimicarb, pirimifos-metilo, pirimifos-etilo, praletrina, profenofos, promecarb, propafos, propargita, propetamfos, propoxur, protiofos, protoato, protrifenbuto, pimetrozina, piraclafos, piresmetina, piretrum, piridaben, piridalilo, piridafention, piridation, pirimidifeno, piriproxifeno, quinalfos, resmetrina, RH-5849, ribavirina, RU-12457, RU-15525, S-421, S-1833, salition, sebufos, SI-0009, silafluofen, espinosad, espirodiclofeno, espiromesifeno, sulfluramid, sulfotep, sulprofos, SZI-121, tau-fluvalinato, tebufenozida, tebufenpirad, tebupirimfos, teflubenzuron, teflutrina, temefos, temivinfos, terbam, terbufos, tetraclorvinfos, tetradifon, tetrametrina, tetrametrina (isómero 1R), tetrasul, teta-cipermetrina, tiacloprid, tiametoxam, tiapronilo, tiatrifos, hidrogenoaxalato de tiociclam, tiodicarb, tiofanox, tiometon, tiosultap-sodio, turingiensina, tolfenpirad, tralocitrina, tralometrina, transflutrina, triaratenó, triazamato, triazofos, triazuron, triclofenidina, triclorfon, triflumuron, trimetacarb, vamidotión, vaniliprol, verbutina, *Verticillium lecanii*, WL-108477, WL40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302, XMC, xililcarb, ZA-3274, zeta-cipermetrina, zolaprofos, ZXI-8901, el compuesto 3-metil-fenil-propilcarbamató (tsumacida Z), el compuesto 3-(5-cloro-3-piridinil)-8-(2,2,2-trifluoroetil)-8-azabicyclo[3.2.1]octano-3-carbonitrilo (nº de registro CAS 185982-80-3) y el isómero 3-endo correspondiente (nº de registro CAS 185984-60-5) (véanse los documentos WO-96/37494, WO-98/25923), así como preparados que contienen extractos vegetales insecticidamente eficaces, nematodos, hongos o virus.

También es posible una mezcla con otros principios activos conocidos como herbicidas o con abonos y reguladores del crecimiento, sustancias protectoras o productos semioquímicos.

Además, los compuestos según la invención de fórmula (I) también presentan efectos antimicóticos muy buenos. Poseen un espectro de acción antimicótico muy amplio, especialmente contra dermatofitos y blastomicetos, mohos y hongos difásicos (por ejemplo, contra especies de *Candida* como *Candida albicans*, *Candida glabrata*), así como *Epidermophyton floccosum*, especies *Aspergillus* como *Aspergillus niger* y *Aspergillus fumigatus*, especies *Trichophyton* como *Trichophyton mentagrophytes*, especies *Microsporon* como *Microsporon canis* y *audouinii*. La lista de estos hongos no representa en absoluto una limitación del espectro micótico registrable, sino que sólo tiene carácter aclaratorio.

Los principios activos pueden aplicarse como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas a partir de estos como disoluciones, suspensiones, polvos humectables para aspersion, pastas, polvos solubles, productos para espolvorear y gránulos listos para su uso. La aplicación se realiza de manera habitual, por ejemplo, mediante riego, atomizado, pulverización, espolvoreado, empolvado, espumado, pintura, etc. Además, es posible producir los principios activos según el procedimiento a volumen ultrabajo o inyectar la preparación de principio activo o el propio principio activo en el suelo. También puede tratarse la semilla de las plantas.

En el uso de los principios activos según la invención como fungicidas, las dosis pueden variar dentro de un amplio intervalo dependiendo del tipo de aplicación. En el tratamiento de las partes vegetales, las dosis 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 la semilla, las dosis 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 dosis 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, según la invención pueden tratarse todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferida se tratan especies vegetales y variedades vegetales de origen natural u obtenidas mediante procedimientos de cultivo selectivo biológico convencional, como cruce o fusión de protoplastos, así como sus partes. En otra forma de realización preferida se tratan plantas y variedades vegetales transgénicas, que se obtuvieron mediante procedimientos genéticos, dado el caso junto con procedimientos convencionales (organismos genéticamente modificados), y sus partes. Los términos "partes" o "partes de las plantas" o "partes vegetales" se explicaron anteriormente.

Según la invención se tratan con especial preferencia plantas de las variedades vegetales respectivamente comercialmente habituales o que se encuentran en uso. Por variedades vegetales se entiende plantas con nuevas propiedades ("rasgos") que se han cultivado tanto por cultivo convencional como mediante mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinante. Éstas pueden ser variedades, razas, biotipos y genotipos.

Dependiendo de las especies vegetales o variedades vegetales, su hábitat y condiciones de crecimiento (suelos, clima, periodos de vegetación, alimentación), mediante el tratamiento según la invención también pueden aparecer efectos ("sinérgicos") sobreañadidos. Así son posibles, por ejemplo, dosis disminuidas y/o ampliaciones del espectro de acción y/o un refuerzo de la acción de las sustancias y agentes que pueden usarse según la invención, mejor crecimiento vegetal, alta tolerancia en comparación con temperaturas altas o bajas, alta tolerancia contra la sequedad o contra el contenido de agua o sales en el suelo, alta capacidad para florecer, recolección facilitada, aceleración de la madurez, mayores cosechas, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos recolectados, mayor capacidad de conservación y/o maquinabilidad de los productos recolectados, que superan los efectos que realmente se esperan.

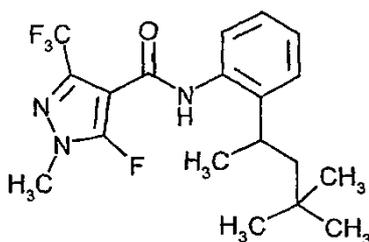
A las plantas o variedades vegetales transgénicas (obtenidas por ingeniería genética) preferidas que van a tratarse según la invención pertenecen todas las plantas que se obtuvieron mediante la modificación genética de material genético que confiere a estas plantas propiedades valiosas especialmente ventajosas ("rasgos"). Ejemplos de tales propiedades son mejor crecimiento vegetal, alta tolerancia en comparación con temperaturas altas o bajas, alta tolerancia contra la sequedad o contra el contenido de agua o sales en el suelo, alta capacidad para florecer, recolección facilitada, aceleración de la madurez, mayores cosechas, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos recolectados, mayor capacidad de conservación y/o maquinabilidad de los productos recolectados. Otros ejemplos y especialmente destacados de tales propiedades son una alta fitoprotección contra plagas animales y microbianas, como frente a insectos, ácaros, hongos patógenos vegetales, bacterias y/o virus, así como una alta fitotolerancia a determinados principios activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas se mencionan plantas de cultivo importantes como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, algodón, tabaco, colza, así como plantas frutales (con los frutos manzanas, peras, cítricos y uvas), destacando especialmente arroz, maíz, soja, patata, algodón, tabaco y colza. Como propiedades ("rasgos") destacan especialmente la alta fitoprotección contra insectos, arácnidos, nematodos y caracoles mediante toxinas que se forman en las plantas, especialmente aquellas que se generan en las plantas (a continuación "plantas Bt") 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). Como propiedades ("rasgos") también destaca especialmente la alta fitoprotección contra hongos, bacterias y virus mediante resistencia adquirida sistemática (SAR), sistema, fitoalexinas, elicitores, así como genes resistentes y proteínas y toxinas correspondientemente expresadas. Como propiedades ("rasgos") también destacan especialmente la alta fitoprotección en comparación con determinados principios activos herbicidas, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, glifosatos o fosfinotricina (por ejemplo, gen "PAT"). Los genes que confieren respectivamente las propiedades ("rasgos") deseadas también pueden estar presentes en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de "plantas Bt" son de mencionar variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patata que se comercializan bajo las denominaciones comerciales YIELD GARD® (por ejemplo, maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo, maíz), StarLink® (por ejemplo, maíz), Bollgard® (algodón), NuCotn® (algodón) y NewLeaf® (patatas). Como ejemplos de plantas tolerantes a herbicidas son de mencionar variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se comercializan bajo las denominaciones comerciales Roundup Ready® (tolerancia a glifosatos, por ejemplo, maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia a fosfinotricina, por ejemplo colza), IMI® (tolerancia a imidazolinonas) y STS® (tolerancia contra sulfonilureas, por ejemplo maíz). Como plantas resistentes a herbicidas (convencionalmente cultivadas con tolerancia a herbicidas) también son de mencionar las variedades comercializadas bajo la denominación Clearfield® (por ejemplo, maíz). Evidentemente, estas afirmaciones también

serven para variedades vegetales desarrolladas en el futuro o que llegarán en el futuro al mercado con estas propiedades genéticas o propiedades genéticas desarrolladas en el futuro ("rasgos").

5 Las plantas citadas pueden tratarse según la invención especialmente de manera ventajosa con los compuestos de fórmula general (I) o las mezclas de principios activos según la invención. Los intervalos preferidos anteriormente especificados en los principios activos o mezclas también son válidos para el tratamiento de estas plantas. Destaca especialmente el tratamiento de las plantas con los compuestos o mezclas especialmente citados en el presente texto.

### Ejemplos de preparación

#### Ejemplo 1



10

Una solución constituida por 8,1 g (42,4 mmoles) de cloruro de 5-fluoro-1-metil-3-(trifluorometil)-pirazol-4-carbonilo en 80 ml de tetrahidrofurano se añade gota a gota a 0 °C a -10 °C a una solución constituida por 6,5 g (28,3 mmoles) de la 2-(1,3,3-trimetilbutil)fenilamina y 5,7 g (56,6 mmoles) de trietilamina en 200 ml de tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se agita 1 h a 0 °C. Para el procesamiento se filtra sobre gel de sílice y se concentra. La purificación en gel de sílice (éter de petróleo/acetato de etilo 3:1) proporciona 10,1 g (94 % del teórico) de [5-fluoro-1-metil-3-(trifluorometil)pirazol-4-il]-N-[2-(1,3,3-trimetilbutil)fenil]carboxamida con el log P (pH 2,3) = 4,14.

15

Análogamente al Ejemplo 1, así como de ,amera correspondiente a los datos en las descripciones de procedimiento generales, se obtienen los compuestos de fórmula (I) mencionados en la siguiente Tabla 1.

Ej. nº	Compuesto	logP (pH 2,3)
2		3,88
3		4,45
4		4,27

Ej. nº	Compuesto	logP (pH 2,3)
5		3,92

La determinación de los valores de logP especificados en las tablas y ejemplos de preparación anteriores se realiza según la directiva 79/831/CEE, anexo V.A8, mediante HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) en una columna de fase inversa (C 18). Temperatura: 43 °C.

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

El calibrado se realizó con alcan-2-onas sin ramificar (con 3 a 16 átomos de carbono), sus valores de logP son conocidos (determinación de los valores de logP mediante los tiempos de retención mediante interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas).

- 10 Los valores máx. de lambda se determinaron mediante los espectros UV de 200 nm a 400 nm en los máximos de las señales cromatográficas.

**Ejemplos de aplicación:**

Ejemplo A

**Ensayo con *Puccinia* (trigo) / protector**

Disolvente: 25 partes en peso de N,N-dimetilacetamida  
 Emulsionante: 0,6 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

- 15 Para la preparación de una preparación de principio activo adecuada se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades especificadas de disolvente y emulsionante y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

- 20 Para probar la eficacia protectora se pulverizan plantas jóvenes con la preparación de principio activo en la dosis especificada. Después de secarse la capa pulverizada, las plantas se pulverizan con una suspensión de conidios de *Puccinia recondita*. Las plantas permanecen 48 horas a 20 °C y 100 % de humedad relativa en una cámara de incubación.

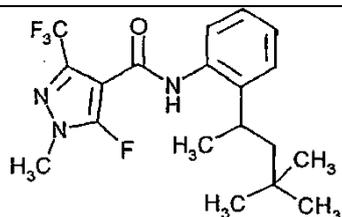
Las plantas se colocan después en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 20 °C y una humedad relativa del aire de 80 % para favorecer el desarrollo de pústulas de la roya.

- 25 La evaluación se realiza 10 días después de la inoculación. A este respecto, 0 % significa un grado de acción que se corresponde con el del control, mientras que un grado de acción del 100 % significa que no se observa infestación.

Tabla A

**Ensayo con *Puccinia* (trigo) / protector**

Principio activo según la invención	Dosis de principio activo en g/ha	Grado de acción en %
-------------------------------------	-----------------------------------	----------------------

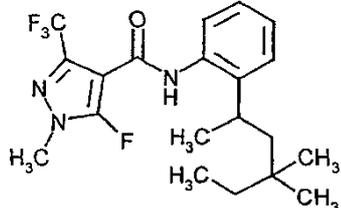


500

100



**Ensayo con *Sphaerotheca* (pepino) / protector**

Principio activo según la invención	Dosis de principio activo en g/ha	Grado de acción en %
	100	98

Ejemplo C

**Ensayo con *Venturia* (manzana) / protector**

Disolvente:	24,5 partes en peso de acetona
	24,5 partes en peso de dimetilacetamida
Emulsionante:	1 parte en peso de alquilarilpoliglicóler

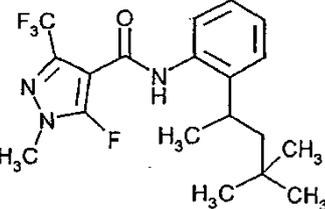
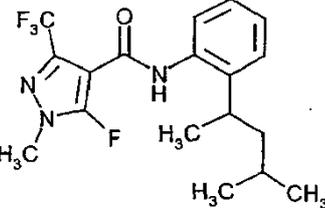
5 Para la preparación de una preparación de principio activo adecuada se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades especificadas de disolvente y emulsionante y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

Para probar la eficacia protectora se pulverizan plantas jóvenes con la preparación de principio activo en la dosis especificada. Después de secarse la capa pulverizada, las plantas se inoculan con una suspensión acuosa de conidios del agente patógeno de la roña del manzano *Venturia inaequalis* y luego permanecen 1 día a aproximadamente 20 °C y 100 % de humedad relativa en una cámara de incubación.

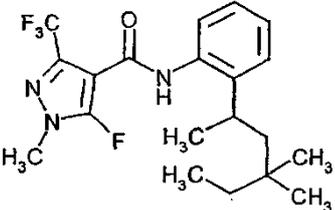
10 Las plantas se colocan luego en el invernadero a aproximadamente 21 °C y una humedad relativa del aire de aproximadamente el 90 %.La evaluación se realiza 10 días después de la inoculación. A este respecto, 0 % significa un grado de acción que se corresponde con el del control, mientras que un grado de acción del 100 % significa que no se observa infestación.

Tabla C

**Ensayo con *Venturia* (manzana) / protector**

Principio activo según la invención	Dosis de principio activo en g/ha	Grado de acción en %
	100	100
	100	100

**Ensayo con *Venturia* (manzana) / protector**

Principio activo según la invención	Dosis de principio activo en g/ha	Grado de acción en %
	100	99

Ejemplo D

**Ensayo con *Botrytis* (judías) / protector**

- Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona  
 24,5 partes en peso de dimetilacetamida
- Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la preparación de una preparación de principio activo adecuada se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades especificadas de disolvente y emulsionante y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

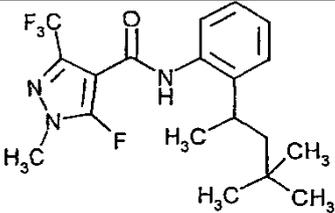
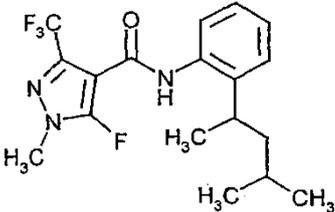
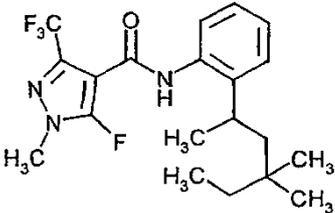
5

Para probar la eficacia protectora se pulverizan plantas jóvenes con la preparación de principio activo en la dosis especificada. Después de secarse la capa pulverizada, sobre cada hoja se depositan 2 trozos pequeños de agar colonizados con *Botrytis cinerea*. Las plantas inoculadas se colocan en una cámara oscura a aproximadamente 20 °C y 100 % de humedad relativa del aire.

10

2 días después de la inoculación se evalúa el tamaño de las manchas de infestación sobre las hojas. A este respecto, 0 % significa un grado de acción que se corresponde con el del control, mientras que un grado de acción del 100 % significa que no se observa infestación.

Tabla D

Principio activo según la invención	Dosis de principio activo en g/ha	Grado de acción en %
	500	100
	500	100
	500	95

Ejemplo E

**Prueba *in vitro* para la determinación de la DE<sub>50</sub> en microorganismos**

5 Una solución metanólica del principio activo que va a probarse mezclada con el emulsionante PS16 se pipetea en los pocillos de placas de microtitulación. Después de evaporarse el disolvente, a cada pocillo se añaden 200 µl de medio de dextrosa de patata.

El medio se mezcló previamente con una concentración adecuada de esporas o micela del hongo que iba a probarse.

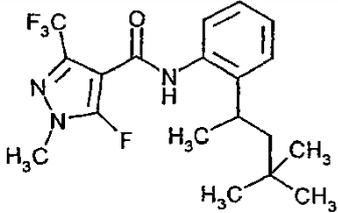
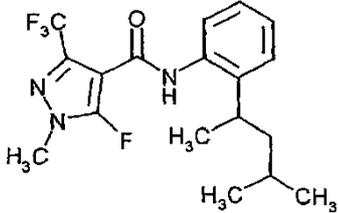
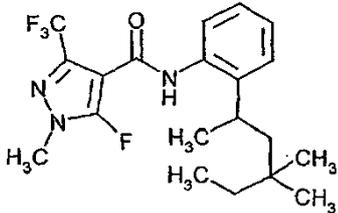
Las concentraciones resultantes del principio activo ascienden a 0,1, 1, 10 y 100 ppm. La concentración resultante del emulsionante asciende a 300 ppm.

10 Las placas se incuban a continuación 3-5 días sobre un agitador a una temperatura de 22 °C hasta que se establece un crecimiento suficiente en el control sin tratar.

La evaluación se realiza fotométricamente a una longitud de onda de 620 nm. A partir de los datos de medición de distintas concentraciones se calcula la dosis de principio activo que conduce a una inhibición del 50 % del crecimiento de hongos en comparación con el control sin tratar (DE<sub>50</sub>).

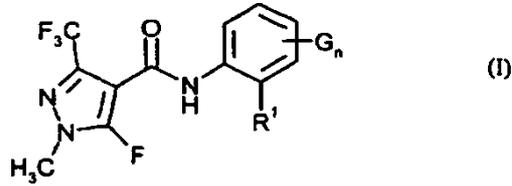
15 Tabla E

**Prueba *in vitro* para la determinación de la DE<sub>50</sub> en microorganismos**

Principio activo según la invención	Microorganismo	Valor de DE <sub>50</sub> en ppm
	Alternaria mali	< 0,1
	Alternaria mali	0,28
	Alternaria mali	< 0,1

REIVINDICACIONES

1.- Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I)



en la que

- 5            R<sup>1</sup> representa alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> sin sustituir,  
               G representa halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
               n representa 0, 1 ó 2.

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

- 10            R<sup>1</sup> representa alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> sin sustituir,  
               G representa halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
               n representa 0, 1 ó 2.

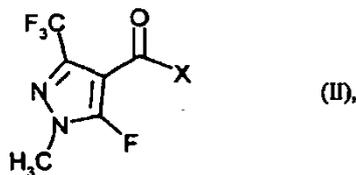
3.- Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1, en las que

- 15            R<sup>1</sup> representa alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> sin sustituir,  
               G representa flúor, cloro, metilo, etilo, t-butilo o 2,4-dimetilbutilo,  
               n representa 0, 1 ó 2.

4.- Pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en las que n representa 0.

5.- Procedimiento para la preparación de los compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar

a) derivados de ácido carboxílico de fórmula (II)

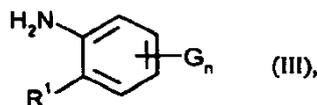


20

en la que

X representa halógeno,

con un derivado de anilina de fórmula (III)



25

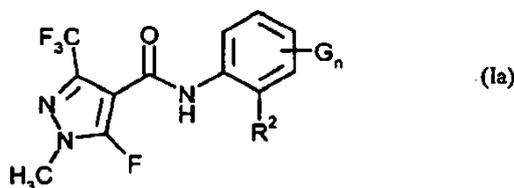
en la que

R<sup>1</sup>, G y n tienen los significados especificados anteriormente,

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

se hidrogenan

b) pirazolilcarboxanilidas de fórmula (Ia)



en la que

5 G y n tienen los significados especificados anteriormente y

R<sup>2</sup> representa alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> o alquino C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>,

dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un catalizador.

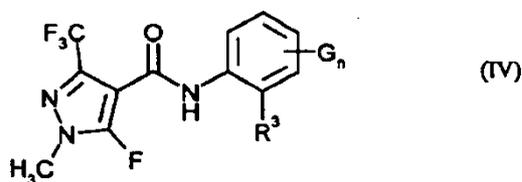
6.- Agente para combatir microorganismos no deseados, caracterizado por un contenido de al menos una pirazolilcarboxanilida de fórmula (I) según la reivindicación 1, además de diluyentes y/o sustancias tensioactivas.

10 7.- Uso de pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1 para combatir microorganismos no deseados en fitoprotección y en la protección de materiales

8.- Procedimiento para combatir microorganismos no deseados en fitoprotección y en la protección de materiales, caracterizado porque se aplican pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1 sobre los microorganismos y/o su hábitat.

15 9.- Procedimiento para la preparación de agentes para combatir microorganismos no deseados, caracterizado porque pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) según la reivindicación 1 se mezclan con diluyentes y/o sustancias tensioactivas.

10.- Hidroxialquilpirazolilcarboxanilidas de fórmula (IV)

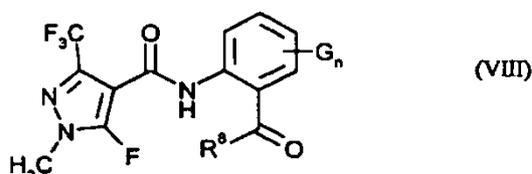


20 en la que

G y n tienen los significados especificados en una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 y

R<sup>3</sup> representa hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

11.- Cetonas de fórmula (VIII)



25 en la que

G y n tienen los significados especificados en una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 y

R<sup>8</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.