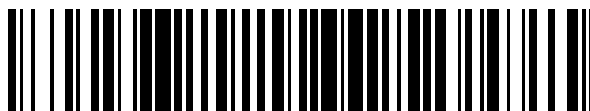


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 422 894**

51 Int. Cl.:

**A01N 37/46** (2006.01) **C07D 413/12** (2006.01)

**A01N 43/40** (2006.01)

**A01N 43/54** (2006.01)

**A01N 43/82** (2006.01)

**C07C 237/44** (2006.01)

**C07D 239/34** (2006.01)

**C07D 239/54** (2006.01)

**C07D 239/52** (2006.01)

**C07D 239/553** (2006.01)

**C07D 285/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.1998 E 05002366 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 1533303**

54 Título: **Amidas sustituidas de ácido aminosalicílico (productos intermedios)**

30 Prioridad:

**14.03.1997 DE 19710609**

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

**16.09.2013**

73 Titular/es:

**BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)  
Alfred-Nobel-Strasse 50  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**SEITZ, THOMAS;  
STELZER, UWE;  
WOLFRUM, PETER y  
STENZEL, KLAUS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 422 894 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).

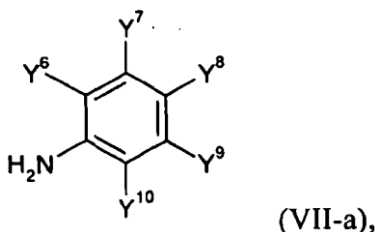
## DESCRIPCIÓN

Amidas sustituidas de ácido aminosalicílico (productos intermedios)

5 La invención se refiere a nuevas amidas sustituidas de ácidos aminosalicílicos, a varios procedimientos para su preparación y a su uso como fungicidas, así como nuevos productos intermedios y varios procedimientos para su producción.

10 Ya se conocen determinadas acilamidas sustituidas de ácidos aminosalicílicos tales como, por ejemplo, los compuestos de 3-formamido-salicilanilida y 3-(formilamino)-2-hidroxi-N-(fenil-metil)-benzamida (comparar, por ejemplo, Biochim. Biophys. Acta (1993), 1142(3), 262-8, J. Med. Chem. (1990), 33(1), 136-42 o J. Biol. Chem. (1971), 246(23), 7125-30). Sin embargo, hasta ahora no se ha descrito un efecto contra parásitos dañinos de estos compuestos preconocidos.

Son nuevas y objeto de la presente solicitud las aminas de la fórmula

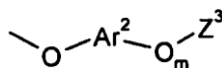


en la que

15  $Y^6$ ,  $Y^9$  e  $Y^{10}$  son iguales o diferentes y representan hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo, haloalquilo, alcoxi o haloalcoxi con 1-4 átomos de carbono,

$Y^7$  e  $Y^8$  son diferentes y representan hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo, haloalquilo, alcoxi o haloalcoxi con 1-4 átomos de carbono, y uno de los radicales

$Y^7$  o  $Y^8$  representa un grupo



20 en donde

m representa 0 ó 1,

$Ar^2$  representa 1,2,4-oxadiazol-3,5-diílo, 1,2,4-tiadiazol-3,5-diílo o representa pirimidin-4,6-diílo dado el caso sustituido con halógeno en la posición 5 y

$Z^3$  representa arilo dado el caso sustituido.

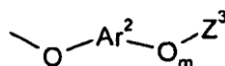
25 Se prefieren aminas de la fórmula (VII-a), en la que

$Y^6$ ,  $Y^9$  e  $Y^{10}$  son iguales o diferentes y representan hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo, haloalquilo, alcoxi o haloalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

$Y^7$  e  $Y^8$  son diferentes y representan hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo, haloalquilo, alcoxi o haloalcoxi con 1-4 átomos de carbono,

30 y uno de los radicales

$Y^7$  o  $Y^8$  representa un grupo



en donde

m representa 0 ó 1,

35  $Ar^2$  representa 1,2,4-oxadiazol-3,5-diílo, 1,2,4-tiadiazol-3,5-diílo o representa pirimidin-4,6-diílo dado el caso sustituido con flúor o cloro en la posición 5 y

Z<sup>3</sup> representa en cada caso fenilo o naftilo dado el caso mono- o polisustituido, igual o diferente, en donde los posibles sustituyentes están seleccionados preferentemente de la siguiente enumeración: halógeno, ciano, amino, hidroxilo, formilo, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo; alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo o alquilsulfonilo cada uno de cadena lineal o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono;

5 alquenilo o alqueniloxi cada uno de cadena lineal o ramificada con 2 a 6 átomos de carbono;

haloalquilo, haloalcoxi, haloalquiltio, haloalquilsulfinilo o haloalquilsulfonilo cada uno de cadena lineal o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono y 1 a 13 átomos de halógeno iguales o diferentes;

haloalquenilo o haloalqueniloxi en cada caso de cadena lineal o ramificada con 2 a 6 átomos de carbono y 1 a 11 átomos de halógeno iguales o diferentes;

10 alquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alcocarbonilo o alquilsulfiniloxi en cada caso de cadena lineal o ramificada, con 1 a 6 átomos de carbono en las diferentes partes de alquilo;

alquilen o dioxialquilen con 1 a 6 átomos de carbono en cada caso dado el caso mono- o polisustituido, igual o diferente, con halógeno y/o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada y/o haloalquilo con 1 a 4 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada y 1 a 9 átomos de halógeno iguales o diferentes, en cada caso,

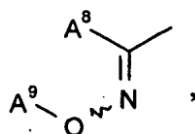
15 de doble ligación;

cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono;

fenilo o fenoxi en cada caso dado el caso mono- o polisustituido, igual o diferente, con halógeno y/o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada;

20 heterociclilo o heterociclil-metilo con 3 a 7 miembros del anillo, de los que 1 a 3 heteroátomos son iguales o diferentes -en especial nitrógeno, oxígeno y/o azufre-, o

un grupo

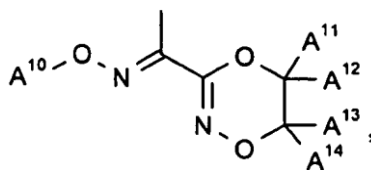


en donde

A<sup>8</sup> representa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o cicloalquilo con 1 a 6 átomos de carbono y

25 A<sup>9</sup> representa alquenilo o alquinilo con 2 a 4 átomos de carbono dado el caso sustituido con ciano, alcoxi, alquiltio, alquilamino, dialquilamino o fenilo, o

un grupo



en el que

30 A<sup>10</sup> representa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

A<sup>11</sup>, A<sup>12</sup>, A<sup>13</sup> y A<sup>14</sup> son iguales o diferentes y representan, de modo independiente entre sí, hidrógeno, alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono o haloalquilo con 1 a 4 átomos de carbono y 1 a 5 átomos de halógeno iguales o diferentes, o

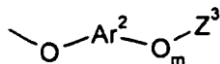
35 A<sup>11</sup> y A<sup>12</sup> o A<sup>11</sup> y A<sup>13</sup> o A<sup>13</sup> y A<sup>14</sup> forman junto con los distintos átomos de carbono a los que están unidos un anillo cicloalifático con 5, 6 ó 7 átomos de carbono.

Se prefieren en especial aminas de la fórmula (VII-a), en la que

Y<sup>6</sup>, Y<sup>9</sup> e Y<sup>10</sup> son iguales o diferentes y representan hidrógeno, flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, trifluorometilo o difluorometoxi, e

$Y^7$  e  $Y^8$  son diferentes y representan hidrógeno, flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, trifluorometilo o difluorometoxi, y uno de los radicales

$Y^7$  o  $Y^8$  representa un grupo



5 en donde

$m$  representa 0 ó 1,

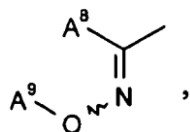
$Ar^2$  representa 1,2,4-oxadiazol-3,5-diílo, 1,2,4-tiadiazol-3,5-diílo o representa pirimidin-4,6-diílo dado el caso sustituido con flúor o cloro en la posición 5 y

10  $Z^3$  representa fenilo dado el caso mono- a trisustituido, igual o diferente, en donde los posibles sustituyentes se seleccionan preferentemente de la siguiente enumeración:

flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, noder i-propoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, metilsulfonilo o etilsulfonilo, trifluorometilo, trifluoetilo, difluorometoxi, trifluorometoxi, difluoroclorometoxi, trifluoroetoxi, difluorometiltio, trifluorometiltio, difluoroclorometiltio, trifluorometilsulfinilo o trifluorometilsulfonilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo,

15 metilendioxi, etilendioxi fenilo, 4-clorofenilo, 4-metilfenilo, fenoxi, 4-clorofenoxi, 4-metilfenoxi, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo en cada caso dado el caso mono- a tetrasustituido con flúor, cloro, metilo, trifluorometilo o etilo, en cada caso, de doble ligación, o

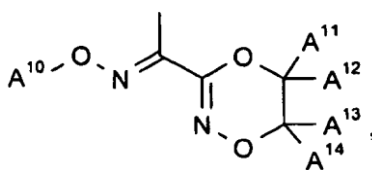
un grupo



20 en donde

$A^8$  representa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, ciclopropilo o ciclobutilo,

$A^9$  representa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, alilo, propargilo, but-2-en-1-ilo, 2-metilprop- 1-en-3-ilo, cianmetilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, metiltiomtilo, etiltiomtilo, metiltioetilo, etiltioetilo, dimetilaminometilo, dimetilaminoetilo, metilaminometilo, metilaminoetilo o bencilo, o un grupo



25

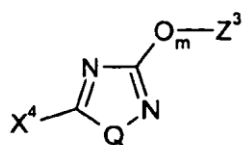
en la que

$A^{10}$  representa metilo o etilo y

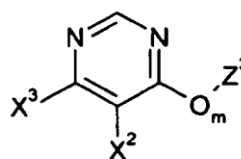
$A^{11}$ ,  $A^{12}$ ,  $A^{13}$  y  $A^{14}$  son iguales o diferentes y representan, de modo independiente entre sí, hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, hidroximetilo, trifluorometilo o trifluoroetilo, o

30  $A^{11}$  y  $A^{12}$  o  $A^{11}$  y  $A^{13}$  o  $A^{13}$  y  $A^{14}$  forman junto con los distintos átomos de carbono a los que están unidos un anillo cicloalifático con 5, 6 ó 7 átomos de carbono.

Las aminas de la fórmula (VII-a) se obtienen (Procedimiento h), cuando se hacen reaccionar diazoles de la fórmula general (VIII) o halopirimidinas de la fórmula general (IX),



(VIII)



(IX)

en donde

m representa 0 ó 1,

X<sup>2</sup> representa hidrógeno, flúor o cloro,

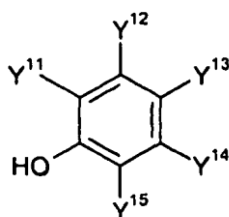
5 X<sup>3</sup> representa cloro o flúor,

X<sup>4</sup> representa metilsulfonilo, cloro o bromo y

Q representa oxígeno o azufre, y

Z<sup>3</sup> tiene los significados indicados con anterioridad,

con un aminofenol de la fórmula



(X)

10

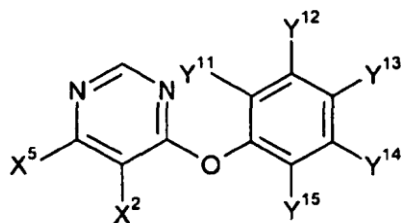
en la que

Y<sup>11</sup>, Y<sup>14</sup> e Y<sup>15</sup> son iguales o diferentes y representan hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo, haloalquilo, alcoxi o haloalcoxi con 1-4 átomos de carbono,

15 Y<sup>12</sup> o Y<sup>13</sup> son diferentes y representan hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo, haloalquilo, alcoxi o haloalcoxi con 1-4 átomos de carbono, y uno de los radicales

Y<sup>12</sup> o Y<sup>13</sup> representa amino,

dado el caso en presencia de un diluyente, dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos y dado el caso en presencia de un catalizador, o cuando (Procedimiento i) se hacen reaccionar aminofenoxipirimidinas de la fórmula general (XI),



(XI)

20

en la que

X<sup>2</sup>, Y<sup>11</sup>, Y<sup>12</sup>, Y<sup>13</sup>, Y<sup>14</sup> e Y<sup>15</sup> tienen los significados indicados con anterioridad y

X<sup>5</sup> representa cloro o flúor,

con un fenol de la fórmula general (XII),

25 Z<sup>3</sup>-OH (XII)

en la que  $Z^3$  tiene los significados indicados con anterioridad,

dado el caso en presencia de un diluyente, dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos y dado el caso en presencia de un catalizador.

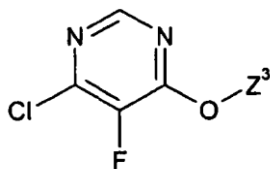
- 5 Los diazoles necesarios para la realización del procedimiento h) según la invención como sustancias de partida se definen en general por la fórmula (VIII). En esta fórmula (VIII), m y  $Z^3$  tienen preferentemente o en especial aquellos significados que ya se indicaron en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (VII-a) según la invención como preferidos o como especialmente preferidos para m y  $Z^3$ .  $X^4$  representa metilsulfonilo, cloro o bromo.

Los diazoles de la fórmula (VIII) son conocidos y se pueden preparar según métodos conocidos (comparar, por ejemplo, el documento DE-A 2142913).

- 10 Las halopirimidinas necesarias de modo alternativo para la realización del procedimiento h) según la invención como sustancias de partida están definidas en general por la fórmula (IX). En esta fórmula (IX), m y  $Z^3$  tienen preferentemente o en especial aquellos significados que ya se indicaron en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (VII-a) según la invención como preferidos o como especialmente preferidos para m y  $Z^3$ .  $X^2$  representa hidrógeno, flúor o cloro.  $X^3$  representa flúor o cloro.

- 15 Las halopirimidinas de la fórmula (IX) se conocen en parte y se pueden preparar según métodos conocidos (comparar, por ejemplo, Pharm. Chem. J. (Engl. Transl.), 23, 6, 1989, 500-503; RU, 23, 6, 1989, 705-707).

Son nuevas y también objeto de la presente solicitud las 4-cloro-5-fluoro-6-fenoxipirimidinas de la fórmula general,



(IX-a),

- 20 en la que  $Z^3$  tiene el significado arriba indicado, en donde se excluye el compuesto éster metílico del ácido 2-[(6-cloro-5-fluoro-4-pirimidinil)-oxi]- $\alpha$ -(metoximetileno)-benzoico.

Las nuevas 4-cloro-5-fluoro-6-fenoxipirimidinas se obtienen cuando se hacen reaccionar (Procedimiento j) fenoles de la fórmula general (XII),



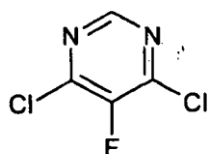
en la que  $Z^3$  tiene los significados indicados con anterioridad,

- 25 con 4,6-dicloro-5-fluoropirimidina (XIII), dado el caso en presencia de un diluyente, dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos y dado el caso en presencia de un catalizador.

- 30 Los fenoles necesarios para la realización del procedimiento según la invención j) como sustancias de partida se definen en general por la fórmula (XII). En esta fórmula (XII),  $Z^3$  tiene preferentemente o en especial aquel significado que ya se indicó en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (VII-a) según la invención como preferidos o especialmente preferidos para  $Z^3$ .

Los fenoles de la fórmula (XII) son productos químicos de síntesis conocidos o se pueden preparar según procedimientos conocidos (WO 95-04728).

La 4,6-dicloro-5-fluoropirimidina (XIII)



(XIII)

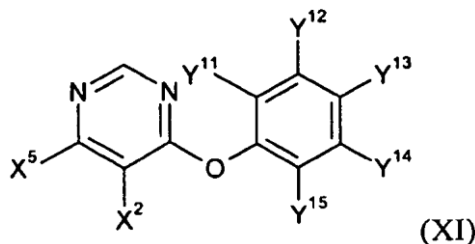
- 35 necesaria para la realización del procedimiento j) según la invención como sustancia de partida también es nueva y asimismo es objeto de la presente solicitud.

Se obtiene cuando se hace reaccionar (Procedimiento k) 5-fluoro-6-hidroxi-4(1H)-pirimidinona (XIV) con un agente de cloración, dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un catalizador.

La 5-fluoro-6-hidroxi-4(1H)-pirimidinona (XIV) necesaria para la realización del procedimiento k) según la invención como sustancia de partida es conocida y se puede preparar según métodos conocidos (JP 61205262; CA: 106: 84632).

- 5 Las aminofenoxipirimidinas necesarias para la realización del procedimiento i) según la invención como sustancias de partida se definen en general por la fórmula (XI). En esta fórmula (XI),  $Y^{11}$ ,  $Y^{12}$ ,  $Y^{13}$ ,  $Y^{14}$  e  $Y^{15}$  tienen preferentemente o en especial aquellos significados que ya se indicaron en relación con la descripción de las aminas de la fórmula (X) como preferidos o como especialmente preferidos para  $Y^{11}$ ,  $Y^{12}$ ,  $Y^{13}$ ,  $Y^{14}$  e  $Y^{15}$ .  $X^2$  y  $X^5$  representan, de modo independiente entre sí, cloro o flúor.

Las aminofenoxipirimidinas de la fórmula (XI)



10

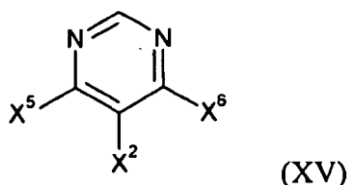
en la que

$X^2$ ,  $Y^{11}$ ,  $Y^{12}$ ,  $Y^{13}$ ,  $Y^{14}$  e  $Y^{15}$  tienen los significados indicados con anterioridad y

$X^5$  representa cloro o flúor,

son nuevas y también son objeto de la presente solicitud.

- 15 Se obtienen cuando se hacen reaccionar (Procedimiento l) trihalopirimidinas de la fórmula (XV),



en la que

$X^2$  y  $X^5$  tienen los significados indicados con anterioridad y

$X^6$  representa flúor o cloro,

- 20 con un aminofenol de la fórmula (X), dado el caso en presencia de un diluyente, dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos y dado el caso en presencia de un catalizador.

- 25 Las trihalopirimidinas necesarias para la realización del procedimiento 1) según la invención como sustancias de partida se definen en general por la fórmula (XV). En esta fórmula (XV),  $X^2$  y  $X^5$  tienen preferentemente o en especial aquellos significados que ya se indicaron en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (XI) como preferidos o especialmente preferidos para  $X^2$  y  $X^5$ .  $X^6$  representa flúor o cloro.

Las trihalopirimidinas de la fórmula (XV) se conocen en parte y se pueden preparar según métodos conocidos (comparar, por ejemplo, Chesterfield et al., J. Chem. Soc., 1955; 3478, 3480). Un caso especial de los compuestos de la fórmula (XV) es el compuesto (XIII) según la invención; se puede preparar según el procedimiento k).

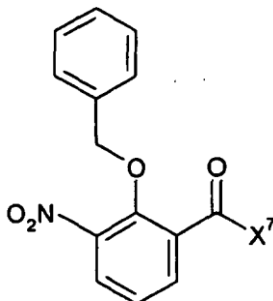
- 30 Los aminofenoles de la fórmula (X) necesarios para la realización del procedimiento l) según la invención también como sustancias de partida ya se describieron más arriba en la descripción del procedimiento h) según la invención.

Los fenoles de la fórmula (XII) necesarios para la realización del procedimiento i) según la invención también como sustancias de partida ya se describieron más arriba en la descripción del procedimiento j) según la invención.

- 35 Las amidas de ácido O-bencil-nitrosalícílico necesarias para la realización del procedimiento e) según la invención como sustancias de partida se definen en general por la fórmula (V). En esta fórmula (V),  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$  e  $Y^5$  tienen preferentemente o en especial aquellos significados que se indicaron ya en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I) según la invención como preferidos o especialmente preferidos para  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$  e  $Y^5$ .

Las amidas de ácido O-bencil-nitrosalicílico de la fórmula (V) no se conocen aún, son objeto de la presente solicitud como nuevos compuestos.

Las amidas del ácido O-bencil-nitrosalicílico de la fórmula (V) se obtienen cuando se hacen reaccionar (Procedimiento g) derivados de ácido O-bencil-nitrosalicílico de la fórmula (VI),



(VI)

- 5 en la que
- $X^7$  representa halógeno, hidroxilo o alcoxi,
- con una amina de la fórmula (VII), dado el caso en presencia de un diluyente, dado el caso en presencia de un agente de condensación y dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos.
- 10 Los derivados de ácido O-bencil-nitrosalicílico necesarios para realizar el procedimiento g) según la invención como sustancias de partida se definen en general por la fórmula (VI). En esta fórmula (VI),  $X^7$  representa halógeno, preferentemente cloro; hidroxilo o alcoxi, preferentemente metoxi o etoxi.
- Los derivados de ácido O-bencil-nitrosalicílico de la fórmula (VI) son conocidos y se pueden preparar de acuerdo con métodos conocidos (comparar, por ejemplo, J. Am. Chem. Soc. 1959, 5215-5217).
- 15 Las aminas de la fórmula (VII) necesarias para realizar el procedimiento g) según la invención también como sustancias de partida ya se han descrito más arriba en relación con la descripción del procedimiento f) según la invención.
- Los agentes de acilación necesarios para la realización del procedimiento a) según la invención también como sustancias de partida se definen en general por la fórmula (III). En esta fórmula (III),  $R^1$  tiene preferentemente o bien en especial aquel significado que ya se indicó en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I) según la invención como preferidos o como preferidos en especial para  $R^1$ .  $X_1$  representa halógeno, hidroxilo, alcoxi o alquilcarbonilo, preferentemente cloro, hidroxilo, metoxi, etoxi o acetoxi.
- 20 Los agentes de acilación de la fórmula general (III) son reactivos conocidos en la química orgánica.
- Las amidas de ácido nitrosalicílico de la fórmula (IV) necesarias para la realización del procedimiento según la invención b) como sustancias de partida ya se han descrito más arriba en relación con la descripción del procedimiento d) según la invención.
- 25 Las amidas de ácido O-bencil-nitrosalicílico de la fórmula (V) necesarias para la realización del procedimiento c) según la invención como sustancias de partida ya se han descrito más arriba en relación con la descripción del procedimiento e) según la invención.
- 30 Como diluyentes para la realización de los procedimientos a), f) y g) según la invención se tienen en cuenta todos los diluyentes orgánicos inertes. Pertenecen a ellos preferentemente hidrocarburos alifáticos, alíclicos o aromáticos tales como, por ejemplo, éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o decalina; hidrocarburos halogenados tales como, por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, diclorometano, cloroformo, tetraclorometano, dicloroetano o tricloroetano; éteres tales como éter dietílico, éter diisopropílico, éter metil-t-butílico, éter metil-t-amílico, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano o anisol; cetonas tales como acetona, butanona, metil-isobutilcetona o ciclohexanona; nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo, n- o i-butironitrilo o benzonitrilo; amidas tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona o triamida de ácido hexametilfosfórico; ésteres tales como éster metílico de ácido acético o éster etílico de ácido acético; sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido o sulfonas tales como sulfolano.
- 35
- 40 Como diluyentes para la realización de los procedimientos d) y e) según la invención se tienen en cuenta todos los diluyentes orgánicos inertes. Aquí pertenecen preferentemente ésteres tales como éster metílico de ácido acético o éster etílico de ácido acético; alcoholes tales como metanol, etanol, n- o i-propanol, n-, i-, sec- o terc-butanol, etanodiol, propano-1,2-diol, etoxietanol, metoxietanol, dietilenglicolmonometiléter, dietilenglicolmonoetiléter, agua,



soluciones salinas tales como, por ejemplo, solución de cloruro de amonio, ácidos tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido acético, así como cualquier mezcla de los diluyentes mencionados.

5 Como diluyentes para la realización de los procedimientos h), i), j) y l) según la invención se tienen en cuenta todos los diluyentes orgánicos inertes. Aquí pertenecen preferentemente éteres tales como éter dietílico, éter diisopropílico, éter metil-t-butílico, éter metil-t-amílico, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano o anisol; nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo, n- o i-butironitrilo o benzonitrilo; amidas tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona o triamida de ácido hexametilfosfórico; sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido; o sulfonas tales como sulfolano.

10 Como diluyentes para la realización del procedimiento k) según la invención se tienen en cuenta todos los diluyentes orgánicos inertes. Aquí pertenecen preferentemente hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos tales como, por ejemplo, éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o decalina; hidrocarburos halogenados tales como, por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, diclorometano, cloroformo, tetraclorometano, dicloroetano o tricloroetano; nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo, n- o i-butironitrilo o benzonitrilo.

15 Los procedimientos a), f) y g) según la invención se llevan a cabo dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos apropiados. Como tales se tienen en cuenta todas las bases inorgánicas u orgánicas usuales. Aquí pertenecen preferentemente hidróxidos, acetatos, carbonatos o hidrógeno-carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos tales como, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno-carbonato de potasio o hidrógeno-carbonato de sodio, así como aminas terciarias tales como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, piridina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilaminopiridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) o diazabicycloundeceno (DBU).

25 Los procedimientos b), c), d) y e) según la invención se llevan a cabo dado el caso en presencia de un catalizador. Como tales se tienen en cuenta todos los catalizadores que también se emplean usualmente para hidrogenaciones. A modo de ejemplo, se han de mencionar: níquel Raney, paladio o platino, dado el caso sobre un material de soporte como, por ejemplo, carbón activo.

El procedimiento c) según la invención también se puede llevar a cabo dado el caso en presencia de hidrógeno u dado el caso en presencia de un metal no noble.

Como metales no nobles se han de mencionar, a modo de ejemplo: zinc, estaño, hierro, aluminio o magnesio.

30 Como otros auxiliares de reacción para la realización de los procedimientos a), b) y c) según la invención se tienen en cuenta todos los agentes extractores de agua, en especial anhídrido de ácido acético.

35 Los procedimientos f) y g) según la invención se llevan a cabo dado el caso en presencia de un agente de condensación. Aquí pertenecen preferentemente formadores de haluros de ácido tales como, por ejemplo, fosgeno, tribromuro de fósforo, tricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo, oxiclorigenato de fósforo o cloruro de tionilo; formadores de anhídridos tales como éster etílico de ácido clorofórmico, éster metílico de ácido clorofórmico, éster isopropílico de ácido clorofórmico, éster isobutílico de ácido clorofórmico o cloruro de metansulfonilo; carbodiimidas tales como N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) u otros agentes usuales de condensación tales como pentóxido de fósforo, ácido polifosfórico, N,N'-carbonildiimidazol, 2-etoxi-N-etoxicarbonil-1,2-dihidroquinolina (EEDQ) o trifenilfosfina/tetraclorometano.

40 Los procedimientos h), i), j) y l) según la invención se llevan a cabo dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos apropiado. Como tales se tienen en cuenta todas las bases inorgánicas u orgánicas usuales. Aquí pertenecen preferentemente hidruros, hidróxidos, carbonatos o hidrógeno-carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos tales como, por ejemplo, hidruro de sodio, amida de sodio, terc.-butilato de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno-carbonato de potasio o hidrógeno-carbonato de sodio.

45 Como catalizadores para los procedimientos h), i), j) y l) según la invención son apropiadas todas las sales de cobre (I) tales como, por ejemplo, cloruro de cobre (I), bromuro de cobre (I) o yoduro de cobre (I), o tal fluoruros tales como, por ejemplo, fluoruro de sodio, de potasio o de amonio, así como fluoruros de amonio terciarios tales como fluoruro de tetrabutilamonio.

50 El procedimiento k) según la invención se lleva a cabo dado el caso en presencia de un catalizador apropiado. Como tales se tienen en cuenta todas las aminas terciarias tales como, por ejemplo, trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, piridina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilaminopiridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) o diazabicycloundeceno (DBU), así como amidas tales como dimetilformamida.

55 Como agentes de haloación para la realización del procedimiento k) según la invención se tienen en cuenta todos los reactivos que pueden cambiar grupos hidroxilo unidos al carbono por cloro. A modo de ejemplo, se han de

mencionar: fosgeno, tricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo, oxiclóruo de fósforo o cloruro de tionilo y dado el caso además cloruro de hidrógeno o cloro.

- 5 Las temperaturas de reacción pueden variar en la realización de los procedimientos a), b), c), d), e), f) y g) según la invención en un amplio rango. En general, se trabaja a temperaturas de 0 °C a 180 °C, preferentemente a temperaturas de 0 °C a 130 °C.
- Las temperaturas de reacción pueden variar en la realización de los procedimientos h), i), j) y l) según la invención en un amplio rango. En general, se trabaja a temperaturas de -20 °C a 200 °C, preferentemente a temperaturas de -10 °C a 150 °C.
- 10 Las temperaturas de reacción se pueden variar en la realización del procedimiento k) según la invención en un amplio rango. En general, se trabaja a temperaturas de 0 °C a 250 °C, preferentemente a temperaturas de 0 °C a 200 °C.
- Para la realización del procedimiento a) según la invención para preparar los compuestos de la fórmula (I) se usan por mol de la amida de ácido aminosalicílico de la fórmula (II) en general 1 a 2000 moles, preferentemente 1 a 800 moles de agentes de acilación de la fórmula (III).
- 15 Para la realización de los procedimientos b) y c) según la invención para preparar los compuestos de la fórmula (I) se usan por mol de la amida de ácido nitrosalicílico de la fórmula (IV), o bien de la amida de ácido O-bencil-nitrosalicílico de la fórmula (V) en general 100 a 2000 moles, preferentemente 200 a 1000 moles de ácido fórmico.
- Para la realización del procedimiento d) según la invención para preparar los compuestos de la fórmula (II) se usan por mol de amida de ácido nitrosalicílico de la fórmula (IV) en general 1 a 100 moles, preferentemente 2 a 20 moles de agente de reducción.
- 20 Para la realización del procedimiento e) según la invención para preparar los compuestos de la fórmula (II) se usan por mol de amida de ácido O-bencil-nitrosalicílico de la fórmula (V) en general 1 a 100 moles, preferentemente 2 a 50 moles de hidrógeno.
- Para la realización del procedimiento f) según la invención para preparar los compuestos de la fórmula (IV) se usan por mol de amina de la fórmula (VII) en general 0,5 a 10 moles, preferentemente 0,8 a 5 moles de ácido 2-hidroxi-3-nitrobenzoico o cloruro de 2-hidroxi-3-nitrobenzoílo.
- 25 Para la realización del procedimiento g) según la invención para preparar los compuestos de la fórmula (V) se usan por mol de amina de la fórmula (VII) en general 0,5 a 10 moles, preferentemente 0,8 a 5 moles de derivados de ácido O-bencilnitrosalicílico de la fórmula (VI).
- 30 Para la realización del procedimiento h) según la invención para preparar los compuestos de la fórmula (VII-a) se usan por mol de aminofenol de la fórmula (X) en general 0,5 a 5 moles, preferentemente 0,8 a 2 moles de halopirimidina de la fórmula (IX) o bien diazol de la fórmula (VIII).
- Para la realización del procedimiento i) según la invención para preparar los compuestos de la fórmula (VII-a) se usan por mol de fenol de la fórmula (XII) en general 0,5 a 5 moles, preferentemente 0,8 a 2 moles de aminofenoxipirimidina (XI).
- 35 Para la realización del procedimiento j) según la invención para preparar los compuestos de la fórmula (IX-a) se usan por mol de fenol de la fórmula (XII) en general 0,5 a 5 moles, preferentemente 0,8 a 2 moles de 4,6-dicloro- 5-fluoropirimidina (XIII).
- Para la realización del procedimiento k) según la invención para preparar 4,6-dicloro-5-fluoropirimidina (XIII) se usan por mol de 5-fluoro-6-hidroxi-4(1H)-pirimidinona (XIV) en general 0,05 a 20 moles, preferentemente 0,1 a 10 moles de agente de haloación.
- 40 Para la realización del procedimiento l) según la invención para preparar los compuestos de la fórmula (XI) se usan por mol de aminofenol de la fórmula (X) en general 0,5 a 5 moles, preferentemente 0,8 a 2 moles de trihalopirimidina (XV).
- 45 Los procedimientos a) a l) según la invención se llevan a cabo en general a presión normal. Sin embargo, también es posible trabajar a presión elevada o reducida -en general, entre 0,1 bar y 10 bar-.
- Las sustancias según la invención presentan un fuerte efecto microbicida y se pueden usar para combatir microorganismos no deseados como hongos y bacterias, en la fotoprotección y en la protección de materiales.
- 50 Los fungicidas se pueden usar en fotoprotección para combatir mlasmodioforomicetes, oomicetes, citridiomietes, cigomicetes, ascomietes, basidiomicetes y deuteromicetes.

Los bactericidas se pueden usar en la fotoprotección para combatir Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae y Streptomicetaceae.

A modo de ejemplo, pero no limitativos, se han de mencionar algunos agentes patógenos de enfermedades fúngicas y bacterianas que entran dentro de los conceptos superiores enumerados con anterioridad:

- 5 especies de *Xanthomonas* tales como, por ejemplo, *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;
- especies de *Pseudomonas* tales como, por ejemplo, *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;
- especies de *Erwinia* tales como, por ejemplo, *Erwinia amylovora*;
- especies de *Pythium* tales como, por ejemplo, *Pythium ultimum*;
- especies de *Phytophthora* tales como, por ejemplo, *Phytophthora infestans*;
- 10 especies de *Pseudoperonospora* tales como, por ejemplo, *Pseudoperonospora humuli* o *Pseudoperonospora cubensis*;
- especies de *Plasmopara* tales como, por ejemplo, *Plasmopara viticola*;
- especies de *Bremia* tales como, por ejemplo, *Bremia lactucae*;
- especies de *Peronospora* tales como, por ejemplo, *Peronospora pisi* o *P. brassicae*;
- 15 especies de *Erysiphe* tales como, por ejemplo, *Erysiphe graminis*;
- especies de *Sphaerotheca* tales como, por ejemplo, *Sphaerotheca fuliginea*;
- especies de *Podosphaera* tales como, por ejemplo, *Podosphaera leucotricha*;
- especies de *Venturia* tales como, por ejemplo, *Venturia inaequalis*;
- especies de *Pyrenophora* tales como, por ejemplo, *Pyrenophora teres* o *P. graminea*
- 20 (forma de conidias: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
- especies de *Cochliobolus* tales como, por ejemplo, *Cochliobolus sativus* (forma de conidias: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
- especies de *Uromyces* tales como, por ejemplo, *Uromyces appendiculatus*;
- especies de *Puccinia* tales como, por ejemplo, *Puccinia recondita*;
- 25 especies de *Sclerotinia* tales como, por ejemplo, *Sclerotinia sclerotiorum*;
- especies de *Tilletia* tales como, por ejemplo, *Tilletia caries*;
- especies de *Ustilago* tales como, por ejemplo, *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;
- especies de *Pellicularia* tales como, por ejemplo, *Pellicularia sasakii*;
- especies de *Pyricularia* tales como, por ejemplo, *Pyricularia oryzae*;
- 30 especies de *Fusarium* tales como, por ejemplo, *Fusarium culmorum*;
- especies de *Botrytis* tales como, por ejemplo, *Botrytis cinerea*;
- especies de *Septoria* tales como, por ejemplo, *Septoria nodorum*;
- especies de *Leptosphaeria* tales como, por ejemplo, *Leptosphaeria nodorum*;
- especies de *Cercospora* tales como, por ejemplo, *Cercospora canescens*;
- 35 especies de *Alternaria* tales como, por ejemplo, *Alternaria brassicae*;
- especies de *Pseudocercospora* tales como, por ejemplo, *Pseudocercospora herpotrichoides*.

La buena fitotolerancia de los principios activos en las concentraciones necesarias para combatir fitoenfermedades permite un tratamiento de partes de plantas aéreas, plántulas y simientes y del suelo.

En este caso, los principios activos según la invención se pueden usar con éxito particularmente bueno para combatir enfermedades en viticultura, fruticultura y horticultura como, por ejemplo, contra especies de *Venturia* y *Phytophthora*. Con buen éxito se combaten también enfermedades de los cereales tales como, por ejemplo, especies de *Pseudocercospora* o en enfermedades del arroz tales como, por ejemplo, especies de *Pyricularia*.

- 5 Los principios activos según la invención son apropiados también para aumentar la producción de la cosecha. Además, son poco tóxicos y presentan una buena fitotolerancia.

Los principios activos se pueden convertir en función de sus correspondientes propiedades físicas y/o químicas en las formulaciones usuales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, granulados, aerosoles, encapsulaciones finas en sustancias poliméricas y en composiciones de recubrimiento para simientes, así como formulaciones para nieblas frías y calientes ULV.

Estas formulaciones se preparan de forma conocida, por ejemplo, por mezcla de los principios activos con extensores, también disolventes líquidos, gases fluidos que están bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas, dado el caso usando agentes tensioactivos, también emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes formadores de espuma. En caso de usar agua como extensor, por ejemplo, también se pueden usar disolventes orgánicos como auxiliares de disolución. Como disolventes líquidos, se tienen en cuenta: compuestos aromáticos tales como xileno, tolueno o alquilnaftalinas, 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 ésteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua. Con diluyentes o sustancias de soporte gaseosos licuados se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y a presión normal, por ejemplo, gases propelentes de aerosol tales como hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono. Como sustancias de soporte sólidas se tienen en cuenta: por ejemplo, harinas minerales naturales tales como caolines, arcillas, talco, tiza, cuarzo, attapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y harinas minerales sintéticas tales como ácido silícico muy disperso, óxido de aluminio y silicatos. Como sustancias de soporte sólidas para granulados, se tienen en cuenta: por ejemplo, piedras naturales quebradas y fraccionadas tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de material orgánico como aserrín, cáscaras de nuez, mazorca de maíz y tallos de tabaco. Como emulsionantes y/o agentes formadores de espuma se tienen en cuenta: por ejemplo, emulsionantes no ionógenos y aniónicos tales como éster de ácido graso de polioxietileno, éter de alcohol graso de polioxietileno, por ejemplo, alquilarilpoliglicoléter, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como hidrolizados de albúmina. Como agentes dispersantes, se tienen en cuenta: por ejemplo, lejías de sulfito de lignina y metilcelulosa.

Se pueden usar en las formulaciones agentes adhesivos tales como carboximetilcelulosa, polímeros pulverulentos, granulados o en forma de látex naturales y sintéticos tales como goma arábica, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, así como fosfolípidos naturales tales como cefalina y lecitina, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

Se pueden usar colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrociano y colorantes orgánicos tales como colorantes de alizarina, azoicos y de metalftalocianina y nutrientes en trazas tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

- 40 Las formulaciones contienen en general entre el 0,1 y el 95 % en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 90 %.

Los principios activos se pueden convertir en función de sus propiedades físicas y/o químicas en las formulaciones usuales tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, granulados, aerosoles, encapsulamientos finos en sustancias poliméricas y en formulaciones de recubrimiento para simientes, así como formulaciones de niebla fría y caliente ULV.

- 45 Los principios activos según la invención se pueden usar 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 acción o evitar producciones de resistencias. En muchos casos, se obtienen así efectos sinérgicos, es decir, la eficacia de la mezcla es mayor que la eficacia de los componentes individuales.

Como pares de mezcla, se tienen en cuenta, por ejemplo, los siguientes compuestos:

- 50 **fungicidas:**

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

benalaxilo, benodanilo, benomilo, benzamacrilo, benzamacril-isobutilo, bialafos, binapacrilo, bifenilo, bitertanol, blastidina-S, bromuconazol, bupirinato, butiobat,

- polisulfuro de calcio, capsimicina, captafol, captano, carbendazim, carboxina, carvona, quinometionato (quinometionato), clobentiazona, clorofenazol, cloroneb, cloropicrina, clorotalonilo, clozolinato, clozilacona, cufraneb, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, ciprofuram,
- 5 debacarb, diclorofeno, diclobutrazol, diclofluanuro, diclomezina, diclorano, dietofencarb, difenoconazol, dimetirimol, dimetomorf, diniconazol, diniconazol-M, dinocap, difenilamina, dipiritiona, ditalinfos, ditianona, dodemorf, dodina, drazoxolona,
- edifenfos, epoxiconazol, etaconazol, etirimol, etridiazol,
- 10 famoxadona, fenapanilo, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenitropano, fempicionilo, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzon, fluazinam, flumetover, fluoromida, fluquinconazol, flurprimidol, flusilazol, flusulfamida, flutolanilo, flutriafol, folpet, fosetil-aluminio, fosetil-sodio, ftalida, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, furcarbonilo, furconazol, furconazol-cis, furmeciclo,
- guazatina,
- hexaclaroobenceno, hexaconazol, himexazol,
- 15 imazalilo, imibenconazol, iminoctadina, albesilato de iminoctadina, triacetato de iminoctadina, yodocarb, ipconazol, iprobenfos (IBP), iprodiona, irumamicina, isoprotilano, isovalediona,
- casugamicina, cresoxim-metilo, preparaciones de cobre como: hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxina-cobre y mezcla de Bordeaux,
- Mancobre, mancozeb, maneb, meferimzona, mepanipirim, mepronilo, metalaxilo, metconazol, metasulfocarb, metfuroxam, metiram, metomeclam, metsulfovax, mildiomicina, miclobutanilo, miclozolina,
- 20 dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, nuarimol,
- ofurace, oxadixilo, oxamocarb, oxolinicacida, oxicarboxim, oxifentiína,
- paclobutrazol, pefurazoato, penconazol, pencicurona, fosdifeno, pimaricina, piperalina, polioxina, polioxorim, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propanosina-sodio, propiconazol, propineb, pirazofos, pirifenox, pirimetanilo, piroquilona, piroxifur,
- 25 quinconazol, quintoceno (PCNB), azufre y preparaciones de azufre,
- tebuconazol, tecloftalam, tecnaceno, tetciclacis, tetraconazol, tiabendazol, ticiofeno, tifluzamida, tiofanato-metilo, tiram, tioximida, tolclofos-metilo, tolilfluanida, triadimefona, triadimenol, triazbutilo, triázoxido, triclamida, triciclazol, tridemorf, triflumizol, triforina, triticonazol,
- uniconazol,
- 30 validamicina A, vinclozolina, viniconazol,
- zarilamida, zineb, ziram, así como
- Dagger G,
- OK-8705,
- OK-8801,
- 35  $\alpha$ -(1,1-dimetiletil)- $\beta$ -(2-fenoxietil)-1H-1,2,4-triazol-1-etanol,
- $\alpha$ -(2,4-diclorofenil)- $\beta$ -fluoro-b-propil-1H-1,2,4-triazol-1-etanol,
- $\alpha$ -(2,4-diclorofenil)- $\beta$ -metoxi- $\alpha$ -metil-1H-1,2,4-triazol-1-etanol,
- $\alpha$ -(5-metil-1,3-dioxan-5-il)- $\beta$ -[[4-(trifluorometil)-fenil]-metilen]-1H-1,2,4-triazol-1-etanol,
- (5RS,6RS)-6-hidroxi-2,2,7,7-tetrametil-5-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-3-octanona,
- 40 (E)- $\alpha$ -(metoxiimino)-N-metil-2-fenoxi-fenilacetamida,
- éster 1-isopropílico de ácido {2-metil-1-[[[1-(4-metilfenil)-etil]-amino]-carbonil]-propil}-carbámico
- 1-(2,4-diclorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-etanon-O-(fenilmetil)-oxima,
- 1-(2-metil-1-naftalenil)-1H-pirrol-2,5-diona,

- 1-(3,5-diclorofenil)-3-(2-propenil)-2,5-pirrolidindiona,  
 1-[(diyodometil)-sulfonil]-4-metil-benceno,  
 1-[[2-(2,4-diclorofenil)-1,3-dioxolan-2-il]-metil]-1H-imidazol,  
 1-[[2-(4-clorofenil)-3-feniloxiranil]-metil]-1H-1,2,4-triazol,  
 5 1-[1-[2-[(2,4-diclorofenil)-metoxi]-fenil]-etenil]-1H-imidazol,  
 1-metil-5-nonil-2-(fenilmetil)-3-pirrolidinol,  
 2',6'-dibromo-2-metil-4'-trifluorometoxi-4'-trifluoro-metil-1,3-tiazol-5-carboxanilida,  
 2,2-dicloro-N-[1-(4-clorofenil)-etil]-1-etil-3-metil-ciclopropancarboxamida,  
 2,6-dicloro-5-(metiltio)-4-pirimidinil-tiocianato,  
 10 2,6-dicloro-N-(4-trifluorometilbencil)-benzamida,  
 2,6-dicloro-N-[[4-(trifluorometil)-fenil]-metil]-benzamida,  
 2-(2,3,3-triyodo-2-propenil)-2H-tetrazol,  
 2-[(1-metiletil)-sulfonil]-5-(triclorometil)-1,3,4-tiadiazol,  
 15 2-[[6-desoxi-4-O-(4-O-metil-β-D-glicopiranosil)-α-D-glucopiranosil]-amino]-4-metoxi-1H-pirrol[2,3-d]pirimidin-5-  
 carbonitrilo,  
 2-aminobutano,  
 2-bromo-2-(bromometil)-pentandinitrilo,  
 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida,  
 2-cloro-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(isotiocianatometil)-acetamida,  
 20 2-fenilfenol (OPP),  
 3,4-dicloro-1-[4-(difluorometoxi)-fenil]-1H-pirrol-2,5-diona,  
 3,5-dicloro-N-[cian[(1-metil-2-propinil)-oxi]-metil]-benzamida,  
 3-(1,1-dimetilpropil-1-oxo-1H-inden-2-carbonitrilo),  
 3-[2-(4-clorofenil)-5-etoxi-3-isoxazolidinil]-piridina,  
 25 4-cloro-2-cian-N,N-dimetil-5-(4-metilfenil)-1H-imidazol-1-sulfonamida,  
 4-metil-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-ona,  
 8-(1,1-dimetiletil)-N-etil-N-propil-1,4-dioxaespiro[4.5]decan-2-metanamina,  
 sulfato de 8-hidroxiquinolina,  
 2-[(fenilamino)-carbonil]-hidrazida de ácido 9H-xanten-9-carboxílico,  
 30 bis-(1-metiletil)-3-metil-4-[(3-metilbenzoil)-oxi]-2,5-tiofendicarboxilato,  
 cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol,  
 clorhidrato de cis-4-[3-[4-(1,1-dimetilpropil)-fenil-2-metilpropil]-2,6-dimetil-morfolina],  
 [(4-clorofenil)-azo]-cianoacetato de etilo,  
 hidrógeno-carbonato de potasio,  
 35 sal sódica de metanotetratiol,  
 1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-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-(2,3-dicloro-4-hidroxifenil)-1-metil-ciclohexancarboxamida,  
 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,  
 5 N-(2-cloro-4-nitrofenil)-4-metil-3-nitro-bencensulfonamida,  
 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)-ciclopropancarboxamida,  
 10 N-[2,2,2-tricloro-1-[(cloroacetil)-amino]-etil]-benzamida,  
 N-[3-cloro-4,5-bis-(2-propinilo)-fenil]-N'-metoxi-metanimidamida,  
 sal sódica de N-formil-N-hidroxi-DL-alanina,  
 O,O-dietil-[2-(dipropilamino)-2-oxoetil]-etilfosforamidotoato,  
 O-metil-S-fenil-fenilpropilfosforamidotoato,  
 15 S-metil-1,2,3-benzotiadiazol-7-carbotioato,  
 espiro[2H]-1-benzopiran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-ona,

**Bactericidas:**

Bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetilditiocarbamato de níquel, casugamicina, octilina, ácido furancarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomina, tecloftalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

**20 Insecticidas / acaricidas / nematocidas:**

abamectina, acefat, acrinatrina, alanicarb, aldicarb, alfametrina, amitraz, avermectina, AZ 60541, azadiractina, azinfos A, azinfos M, azociclotina,

- 25 Bacillus thuringiensis, 4-bromo-2-(4-clorofenil)-1-(etoximetil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrilo, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, betaciflutrina, bifentrina, BPMC, brofenprox, bromofos A, bufencarb, buprofezina, butocarboxim, butilpiridabeno,

cadusafos, carbarilo, carbofurano, carbofenotona, carbosulfano, cartap, cloetocarb, cloretoxifos, clorfenapir, clorfenvinfos, clorfluazurona, cloromefos, N-[(6-cloro-3-piridinil)-metil]-N'-ciano-N-metil-etanimidamida, cloropirifos, cloropirifos M, cis-resmetrina, clocitrina, clofentezina, cianofos, cicloprotrina, ciflutrina, cihalotrina, cihexatina, cipermetrina, ciromazina,

- 30 deltametrina, demetona M, demetona S, demetona-S-metilo, diafentiurona, diazinona, dichlofentona, diclorovos, diclifos, dicrotofos, dietiona, diflubenzurona, dimetoato, dimetilvinfos, dioxationa, disulfotona,

edifenfos, emamectina, esfenvalerato, etiofencarb, etiona, etofenprox, etoprofos, etrinfos,

- 35 fenamifos, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenitrotiona, fenobucarb, fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fenpirad, fenpiroximato, fentona, fenvalerato, fipronilo, fluazinam, fluazurona, flucicloxurona, flucitrinato, flufenoxurona, flufenprox, fluvalinato, fonofos, formotiona, fostiazato, fubfenprox, furatiocarb,

HCH, heptenofos, hexaflumurona, hexitiazox,

imidacloprida, iprobenfos, isazofos, isofenfos, isoprocarb, isoxationa, ivermectina, lamda-cihalotrina, lufenurona,

malationa, mecarbam, mevinfos, mesulfenfos, metaldehído, metacrifos, metamidofos, metidationa, metiocarb, metomilo, metolcarb, milbamectina, monocrotofos, moxidectina,

- 40 naled, NC 184, nitenpiram

ometoato, oxamilo, oxidemetona M, oxideprofos,

parationa A, parationa M, permetrina, fentoato, forato, fosadona, fosmet, fosfamidona, foxim, pirimicarb, pirimifos M, pirimifos A, profenofos, promecarb, propafos, propoxur, protiofos, protoato, pimetrozina, piraclofos, piridafentiona, piresmetrina, piretro, piridabeno, pirimidifeno, piriproxifeno,

quinalfos,

5 salitiona, sebufos, silafluofeno, sulfotep, sulprofos,

tebufenozida, tebufenpirad, tebupirimifos, teflubenzurona, teflutrina, temefos, terbam, terbufos, tetraclorovinifos, tiafenox, tiodicarb, tiofanox, tiometona, tionazina, turingiensina, tralometrina, triarateno, triazofos, triazurona, triclorofona, triflumurona, trimetacarb,

vamidotiona,

10 XMC, xililcarb,

zetametrina.

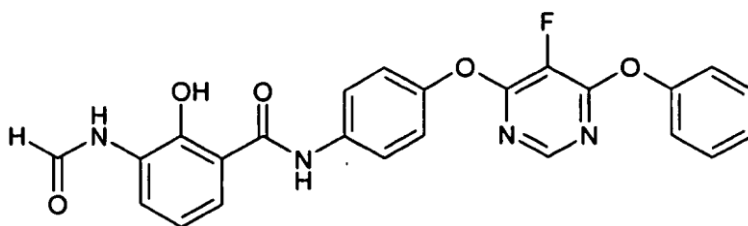
También es posible una mezcla con otros principios activos conocidos tales como herbicidas o con fertilizantes y reguladores del crecimiento.

15 Los principios activos pueden usarse como tales, en forma de sus formulaciones o las formas de aplicación preparadas a partir de ellas tales como soluciones listas para usar, suspensiones, polvos de pulverización, pastas, polvos solubles, desempolvantes y granulados. La aplicación se produce de forma usual, por ejemplo, por vertido, pulverización, atomización, dispersión, desempolvado, espumado, revestimiento, etc. También es posible aplicar los principios activos según el procedimiento de volumen ultrabajo o inyectar la preparación de principio activo o el principio activo propiamente dicho en el suelo. También se pueden tratar las semillas de las plantas.

20 Al usar los principios activos según la invención como fungicidas, se pueden variar las cantidades según el tipo de aplicación dentro de un amplio rango. En el tratamiento de partes de plantas, las cantidades de aplicación de principio activo son en general de entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente de entre 10 y 1.000 g/ha. En el tratamiento de semillas, las cantidades de aplicación de principio activo son en general de entre 0,001 y 50 g por kilogramo de semilla, preferentemente de entre 0,01 y 10 g por kilogramo de semilla. En el tratamiento del suelo, las cantidades de aplicación de principio activo son en general de entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente de entre 1 y 5.000 g/ha.

### Ejemplos de preparación:

Ejemplo (1)

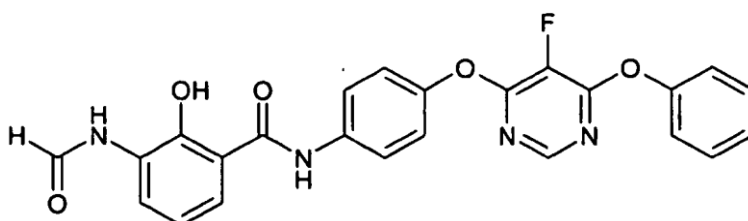


30 Procedimiento c)

1,67 g (3,02 mmol) de 2-benciloxi-N-[4-(5-fluoro-6-fenoxi-pirimidin-4-iloxi)-fenil]-3-nitro-benzamida se agitan en 20 ml de ácido fórmico con 0,4 g de níquel Raney durante 24 horas a 40 °C. La mezcla se vierte en agua y se extrae varias veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de sodio y se concentran a presión reducida. El residuo se cromatografía con ciclohexano/éster acético (1:1) en gel de sílice. Se obtienen 0,4 g (35 % del teórico) de N-[4-(5-fluoro-6-fenoxi-pirimidin-4-iloxi)-fenil]-3-formilamino- 2-hidroxi-benzamida en forma de un aceite incoloro. HPLC: logP = 3,31.

35

Ejemplo (1)



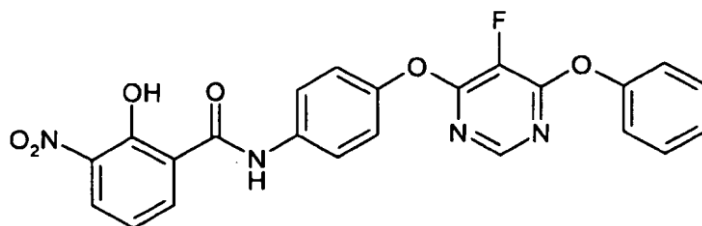


## Procedimiento b)

0,5 g (1,08 mmol) de N-[4-(5-fluoro-6-fenoxi-pirimidin-4-iloxi)-fenil]-2-hidroxi-3-nitrobenzamida se agitan en 10 ml de ácido fórmico con 0,5 g de níquel Raney durante 24 horas a 40 °C. La mezcla se vierte en agua y se extrae varias veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de sodio y se concentran a presión reducida. El residuo se cromatografía con ciclohexano/éster acético (1:1) en gel de sílice. Se obtienen 0,4 g (81 % del teórico) de N-[4-(5-fluoro-6-fenoxi-pirimidin-4-iloxi)-fenil]-3-formilamino-2-hidroxi-benzamida en forma de un aceite incoloro. HPLC: logP = 3,31.

**Preparación de compuestos de la fórmula (IV)**

Ejemplo (IV-1):



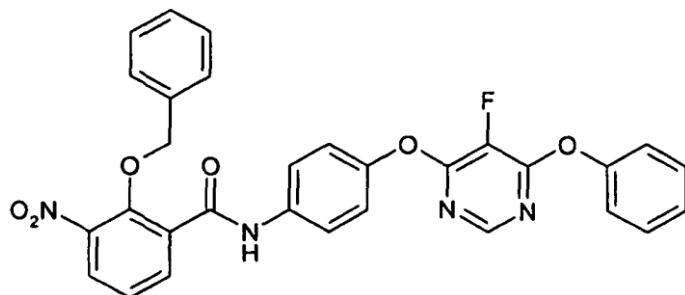
## Procedimiento f)

Una mezcla de 1,7 g (9 mmol) de ácido 3-nitrosalicílico y 2,7 g (9 mmol) de 4-(5-fluoro-6-fenoxi-pirimidin-4-iloxi)-fenilamina en 20 ml de tolueno se calienta bajo agitación hasta 50 °C. A ello se añaden 0,5 g de tricloruro de fósforo y se calienta durante otras 4 horas a reflujo hasta ebullición. Después de enfriar, la mezcla se concentra y el residuo se extrae con diclorometano. La fase orgánica se lava varias veces con agua y se seca sobre sulfato de sodio. Después de destilar el disolvente, se obtienen 1,7 g (41 % del teórico) de N-[4-(5-fluoro-6-fenoxipirimidin-4-iloxi)-fenil]-2-hidroxi-3-nitrobenzamida.

Espectro de masa: m/e = 462 (M+)

**Preparación de compuestos de la fórmula (V)**

Ejemplo (V-1):

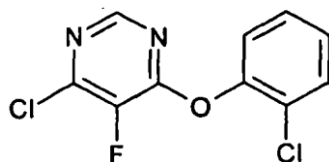


## Procedimiento g)

A una solución de 4,3 g (18 mmol) de cloruro de 2-benciloxi-3-nitro-benzoílo en 20 ml de diclorometano se vierte gota a gota a 0 °C una solución de 2,4 g (0,011 mol) de trietilamina y 5,3 g (18 mmol) de 4-(5-fluoro-6-fenoxi-pirimidin-4-iloxi)-fenilamina en 30 ml de diclorometano y se agita durante otras 2 horas sin posterior enfriamiento. La mezcla se filtra, el filtrado se lava con agua, se seca sobre sulfato de sodio y se concentra a presión reducida. El residuo se cromatografía con ciclohexano/éster acético (2: 1) en gel de sílice. Se obtienen 2,8 g (30 % del teórico) de 2-benciloxi-N-[4-(5-fluoro-6-fenoxi-pirimidin-4-iloxi)-fenil]-3-nitro-benzamida en forma de aceite. HPLC: logP = 4,56

**Preparación de compuestos de la fórmula (IX-a)**

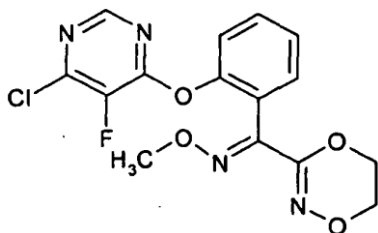
Ejemplo (IX-a-1):



## Procedimiento j)

- A una mezcla de 5 g (0,0295 mol) de 4,6-dicloro-5-fluorpirimidina y 5 g (0,036 mol) de carbonato de potasio en 25 ml de acetonitrilo se calienta hasta 50 °C. A esta temperatura, se vierte gota a gota en un lapso de 6 horas una solución de 3,8 g (0,03 mol) de 2-clorofenol en 25 ml de acetonitrilo y se agita durante otras 6 horas a esta temperatura.
- 5 Después de enfriar, el disolvente se destila a presión reducida y el residuo se extrae con agua y se extrae varias veces con 40 ml de diclorometano por vez. La fase orgánica se lava con lejía de sosa al 10 %, se seca sobre sulfato de sodio y nuevamente se concentra a presión reducida. Se obtienen 6,9 g (86,7 % del teórico) de 4-cloro-6-(2-clorofenoxy)-5-fluorpirimidina. <sup>1</sup>H-RMN: δ = 7,24-7,53 (m, 4H); 8,29 (s, 1H) ppm

## Ejemplo (IX-a-2):



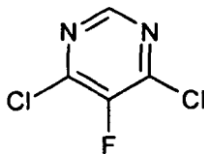
10

## Procedimiento j)

- A una mezcla de 3 g (0,018 mol) de 4,6-dicloro-5-fluorpirimidina y 2,7 g (0,018 mol) de carbonato de potasio en 30 ml de acetonitrilo se calienta hasta 70 °C. A esta temperatura, se vierte gota a gota en un lapso de 2 horas una solución de 3,8 g (0,03 mol) de (5,6-dihidro-[1,4,2]dioxazin-3-il)-(2-hidroxi-fenil)-metanon-O-metil-oxima en 20 ml de acetonitrilo y se calienta durante otras 16 horas a reflujo. Después de enfriar, se destila el disolvente a presión reducida y el residuo se extrae con agua y se extrae varias veces con 40 ml de diclorometano por vez. La fase orgánica se lava con lejía de sosa al 10 %, se seca sobre sulfato de sodio y nuevamente se concentra a presión reducida. Se obtienen 7 g (86,7 % del teórico) de [2-(6-cloro-5-fluorpirimidin-4-iloxi)-fenil]-(5,6-dihidro-[1,4,2]dioxazin-3-il)-metanon-O-metiloxima. <sup>1</sup>H-RMN: δ = 3,83 (s, 3H); 4,14 (m, 2H); 4,45 (m, 2H); 7,39-7,54 (m, 4H); 8,32 (s, 1 H) ppm
- 15
- 20

**Preparación de 4,6-dicloro-5-fluorpirimidina**

## Ejemplo XIII):

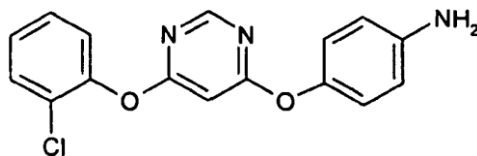


## Procedimiento k)

- 25 A 30 ml de oxicluro de fósforo se vierten gota a gota en un lapso de 30 minutos 7,8 g (0,064 mol) de N,N-dimetilanilina y se agita durante 10 minutos a 25 °C. Luego se añaden 8,3 g de 5-fluorpirimidin-4,6-diol y se calienta durante 15 horas a reflujo. Después de enfriar, se destila el oxicluro de fósforo excedente al vacío con chorro de agua y el residuo se somete a una destilación al vacío. Se obtienen 11,2 g (100 % del teórico) de 4,6-dicloro-5-fluorpirimidina de un punto de ebullición de 58 - 60 °C a 14 mbar.

30 **Preparación de compuestos de la fórmula (VII-a)**

## Ejemplo (VII-a-1):



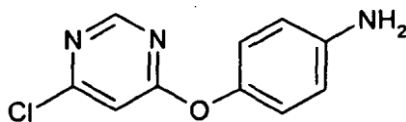
## Procedimiento i)

- 35 Una mezcla de 2 g (9 mmol) de 4-(4-aminofenoxy)-6-cloro-pirimidina, 1,1 g (9 mmol) de 3-clorofenol y 2 g (18 mmol) de carbonato de potasio seco en 20 ml de acetonitrilo se calienta durante 4 horas a reflujo. Luego se filtra la mezcla y el filtrado se concentra a presión reducida. El residuo se extrae en diclorometano, se lava con agua, la fase

orgánica se seca sobre sulfato de sodio y otra vez se concentra a presión reducida. Se obtienen 1,3 g (46 % del teórico) de 4-(4-aminofenoxi)-6-(2-clorofenoxi)-pirimidina. HPLC: logP = 1,96

### Preparación de compuestos de la fórmula (XI)

Ejemplo (XI-1):



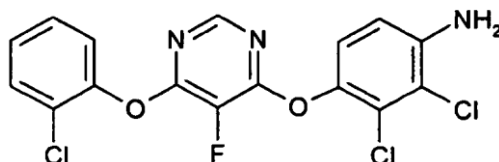
5

Procedimiento 1)

Una mezcla de 50 g (0,3 mol) de 4,6-dicloropirimidina, 37 g (0,3 mol) de 4-aminofenol, 80 g (0,6 mol) de carbonato de potasio seco y 50 mg de bromuro de cobre II en 600 ml de acetonitrilo se calienta durante 4 horas a reflujo. Luego se filtra la mezcla y el filtrado se concentra a presión reducida. El residuo se extrae en diclorometano, se lava con agua, la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y nuevamente se concentra a presión reducida. Se obtienen 60 g (58 % del teórico) de 4-(4-aminofenoxi)-6-cloro-pirimidina. HPLC: logP = 0,65

10

Ejemplo (VII-a-2):

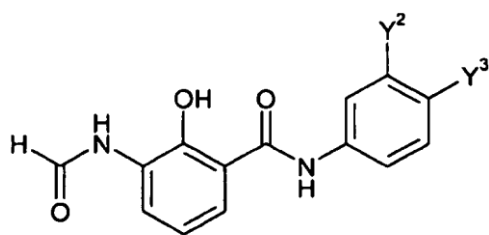


Procedimiento h)

2,7 g de 6-cloro-5-fluoro-4-(2-clorofeniloxy)pirimidina y 1,5 g de carbonato de potasio se disponen en 20 ml de acetonitrilo y se mezclan a reflujo en un lapso de 1,5 horas con 1,8 g de 2,3-dicloro-4-aminofenol. Se calienta durante otras 12 horas a reflujo, se enfría, se elimina el disolvente al vacío y se extrae el residuo en 45 ml de diclorometano. Después de lavar con lejía de sosa acuosa 0,25 N, se mezcla la solución con 5 g de carbón activo, se filtra y se destila el disolvente. El residuo se cromatografía en gel de sílice con éter de petróleo/éster acético (2:1). Se obtienen 2,7 g (64,3 %) de 2,3-dicloro-4-[6-(2-clorofenoxi)-5-fluoropirimidin-4-iloxy]fenilamina con un punto de fusión de 162-163 °C.

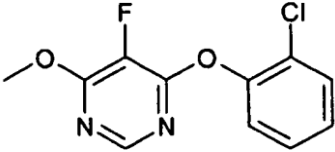
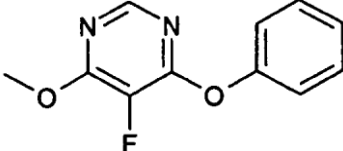
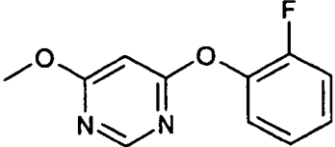
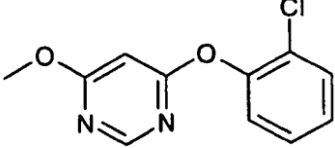
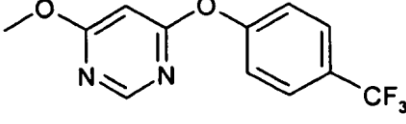
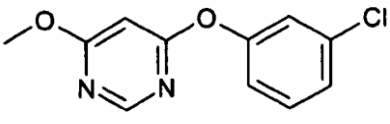
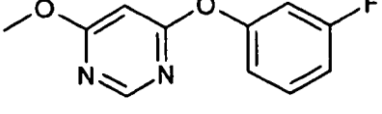
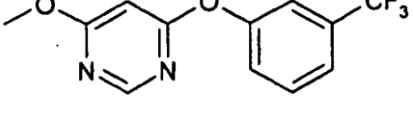
20

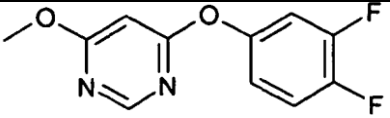
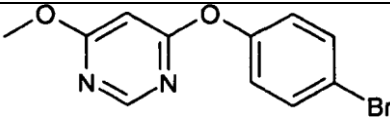
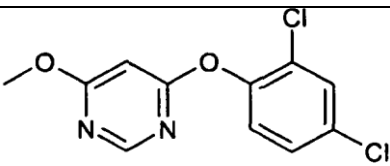
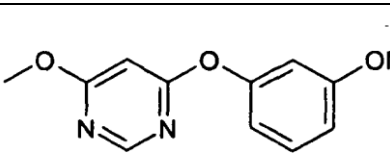
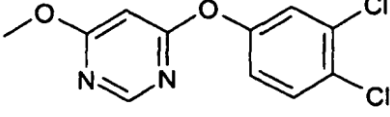
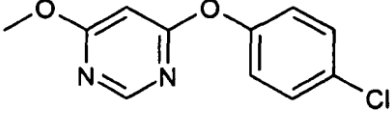
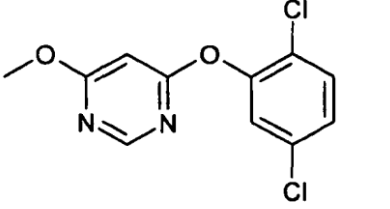
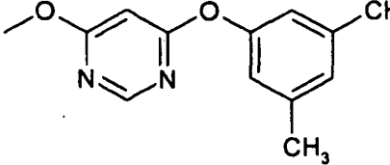
Análogamente al Ejemplo 1, así como según la descripción general del procedimiento b) y c) según la invención, se obtuvieron los compuestos de la fórmula (I-f) mencionados en la siguiente tabla 5:

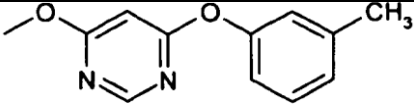
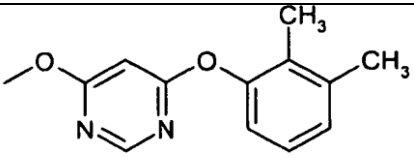
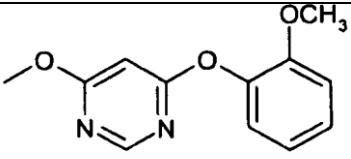
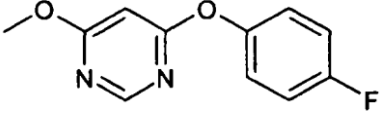
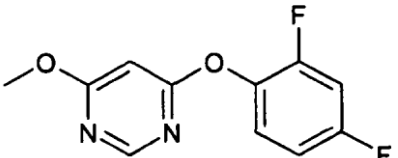
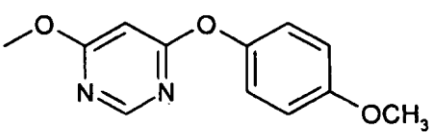
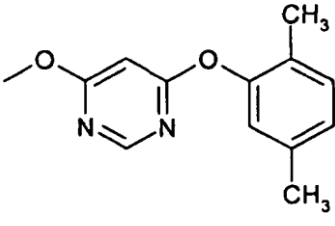


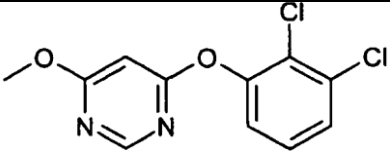
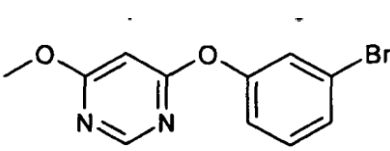
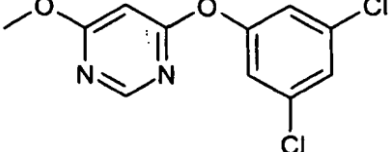
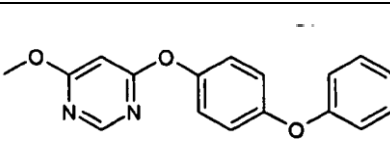
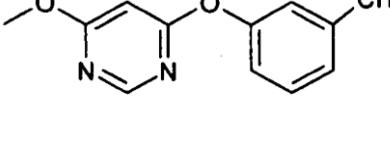
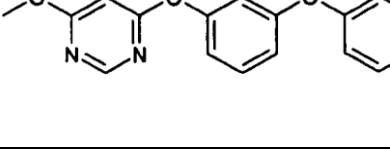
(I-f)

Ejemplo	Y <sup>2</sup>	Y <sup>3</sup>	logP
2	-H		2,96
3	-H		3,62

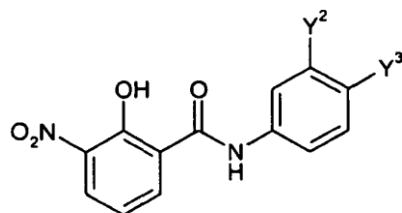
4	-H	 <chem>COC1=NC(=C(N=C1)F)OC2=CC=C(Cl)C=C2</chem>	3,61
5	-CH3	 <chem>COC1=NC(=C(N=C1)F)OC2=CC=CC=C2</chem>	3,35
6	-H	 <chem>COC1=NC=CC(=N1)OC2=CC=C(F)C=C2</chem>	3,07
7	-H	 <chem>COC1=NC=CC(=N1)OC2=CC=C(Cl)C=C2</chem>	3,26
8	-H	 <chem>COC1=NC=CC(=N1)OC2=CC=C(C(F)(F)F)C=C2</chem>	3,21
9	-H	 <chem>COC1=NC=CC(=N1)OC2=CC=C(Cl)C=C2</chem>	3,86
10	-H	 <chem>COC1=NC=CC(=N1)OC2=CC=C(F)C=C2</chem>	3,09
11	-H	 <chem>COC1=NC=CC(=N1)OC2=CC=C(C(F)(F)F)C=C2</chem>	3,58

12	-H	 <chem>COC1=CC=C(C=C1)N2=CN=CN=C2Oc3cc(F)c(F)cc3</chem>	3,19
13	-H	 <chem>COC1=CC=C(C=C1)N2=CN=CN=C2Oc3ccc(Br)cc3</chem>	3,53
14	-H	 <chem>COC1=CC=C(C=C1)N2=CN=CN=C2Oc3cc(Cl)c(Cl)cc3</chem>	3,86
15	-H	 <chem>COC1=CC=C(C=C1)N2=CN=CN=C2Oc3ccc(OC)cc3</chem>	2,95
16	-H	 <chem>COC1=CC=C(C=C1)N2=CN=CN=C2Oc3cc(Cl)c(Cl)cc3</chem>	3,86
17	-H	 <chem>COC1=CC=C(C=C1)N2=CN=CN=C2Oc3ccc(Cl)cc3</chem>	3,39
18	-H	 <chem>COC1=CC=C(C=C1)N2=CN=CN=C2Oc3cc(Cl)ccc3Cl</chem>	3,79
19	-H	 <chem>COC1=CC=C(C=C1)N2=CN=CN=C2Oc3cc(C)cc(C)c3</chem>	3,61
20	-H	-	3,27

			
21	-H		3,59
22	-H		2,82
23	-H		3,00
24	-H		3,17
25	-H		2,88
26	-H		3,55

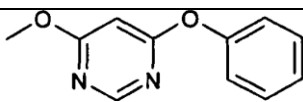
27	-H		4,09
28	-H		3,58
29	-H		4,10
30	-H		3,88
31	-H		3,20
32	-H		3,90

Análogamente al Ejemplo (IV-1), así como según la descripción general del procedimiento f) según la invención, se obtuvieron los compuestos de la fórmula (IV-a) mencionados en la siguiente tabla 6:



(IV-a)

Tabla 6

Ejemplo	Y <sup>2</sup>	Y <sup>3</sup>	Datos físicos
(IV-2)	-H		MS*: m/e = 444 (M+)

\* espectro de masa

Análogamente al Ejemplo (V-1), así como según la descripción general del procedimiento g) según la invención se obtuvieron los compuestos de la fórmula (VI-a) mencionados en la tabla 7:

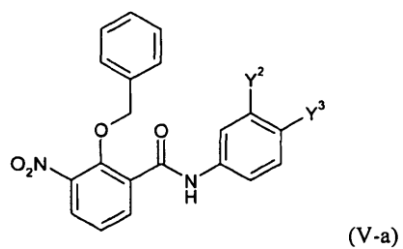
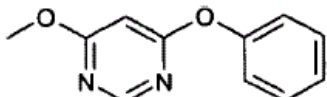
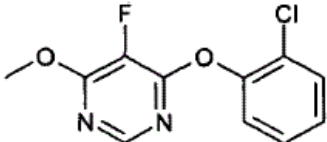
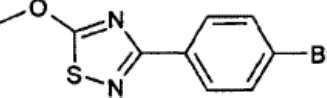
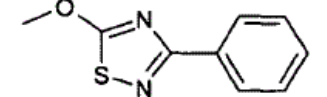
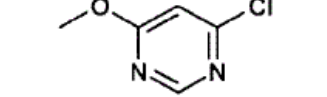
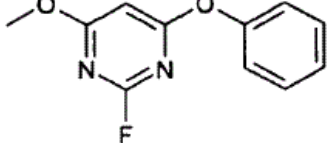
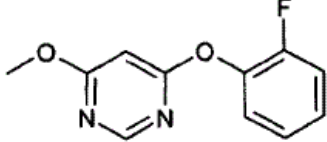
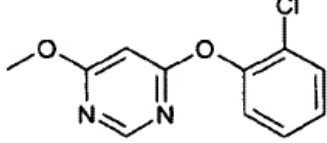
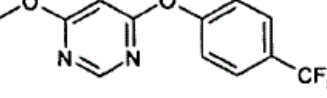
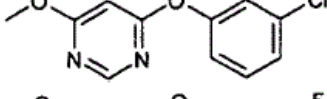
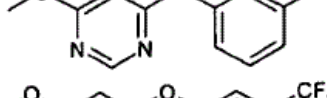
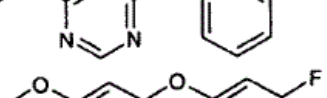
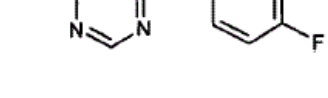


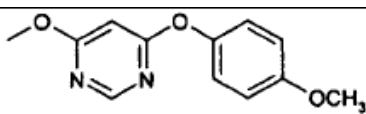
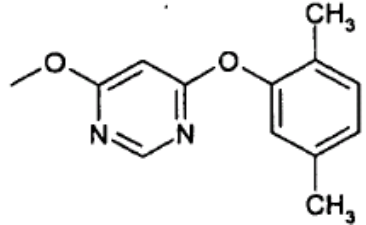
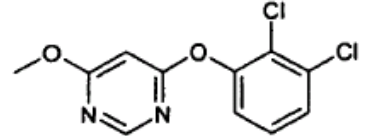
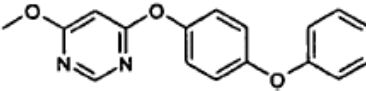
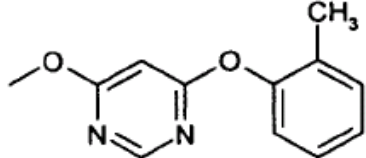
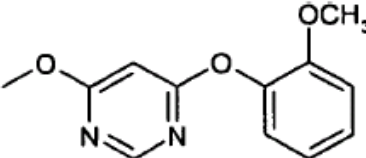
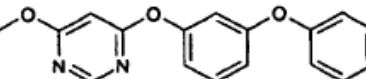


Tabla 7

Ejemplo	Y <sup>2</sup>	Y <sup>3</sup>	logP
(V-2)	-H		4,24
(V-3)	-H		4,83
(V-4)	-H		5,75
(V-5)	-H		4,99
(V-6)	-H		3,77
(V-7)	-CH <sub>3</sub>		4,65
(V-8)	-H		4,33
(V-9)	-H		4,55
(V-10)	-H		4,55
(V-11)	-H		4,73
(V-12)	-H		4,35
(V-13)	-H		4,79
(V-14)	-H		4,42

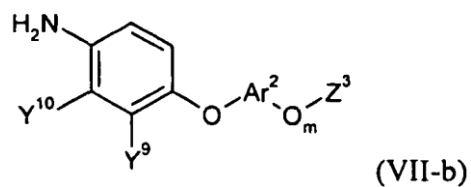
ES 2 422 894 T3

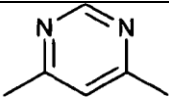
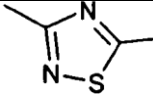
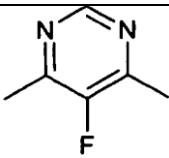
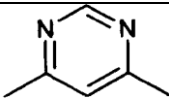
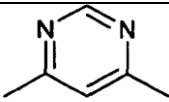
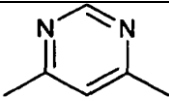
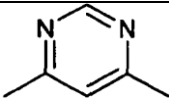
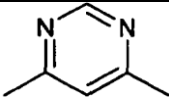
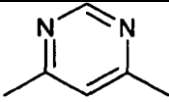
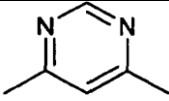
(V-15)	-H		4,80
(V-16)	-H		5,12
(V-17)	-H		5,05
(V-18)	-H		4,21
(V-19)	-H		5,05
(V-20)	-H		4,77
(V-21)	-H		4,69
(V-22)	-H		4,90
(V-23)	-H		4,56
(V-24)	-H		4,84
(V-25)	-H		4,28
(V-26)	-H		4,42
(V-27)	-H		5,39

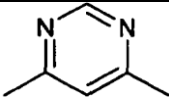
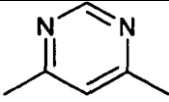
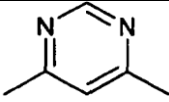
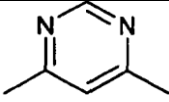
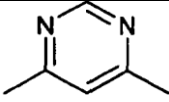
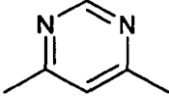
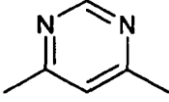
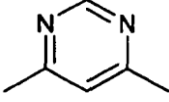
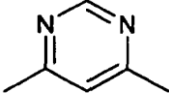
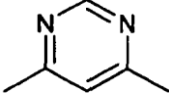
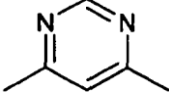
(V-28)	-H		4,15
(V-29)	-H		4,85
(V-30)	-H		4,96
(V-31)	-H		5,06
(V-32)	-H		4,52
(V-33)	-H		4,09
(V-34)	-H		5,12

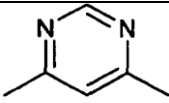
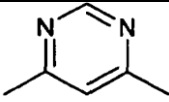
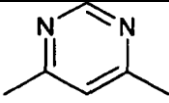
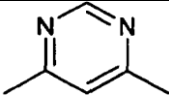
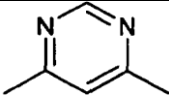
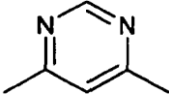
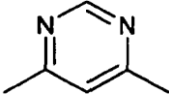
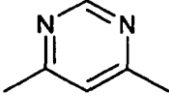
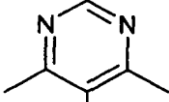
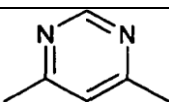
Análogamente al Ejemplo (VII-a-1) y (VII-a-2), así como según la descripción general de los procedimientos h) e i) según la invención, se obtuvieron los compuestos de la fórmula (VII-b) mencionados en la tabla 8:

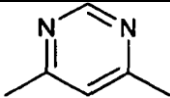
#### 5 Tabla 8



Ej. N°	Y <sup>10</sup>	Y <sup>9</sup>	Ar <sup>2</sup>	m	Z <sup>3</sup>	p. f.	LogP
VII-a-3	-H	-H		1	fenilo	130	1,53
VII-a-4	-H	-H		0	fenilo		2,57
VII-a-5	-H	-H		1	fenilo		1,88
VII-a-6	-H	-CH <sub>3</sub>		1	fenilo		2,32
VII-a-7	-H	-H		1	4-clorofenilo		2,12
VII-a-8	-H	-H		1	3,4-difluorofenilo		4,55
VII-a-9	-H	-H		1	4-bromofenilo		2,02
VII-a-10	-H	-H		1	2,4-diclorofenilo		2,33
VII-a-11	-H	-H		1	3,4-diclorofenilo		2,48
VII-a-12	-H	-H		1	3-metoxifenilo		1,61

VII-a-13	-H	-H		1	4-trifluorometilfenilo		2,21
VII-a-14	-H	-H		1	3-trifluorometilfenilo		2,18
VII-a-15	-H	-H		1	2-fluorofenilo		1,61
VII-a-16	-H	-H		1	3-fluorofenilo		1,46
VII-a-17	-H	-H		1	3-tolilo		2,12
VII-a-18	-H	-H		1	2,5-diclorofenilo		2,26
VII-a-19	-H	-H		1	2,3-dimetilfenilo		1,98
VII-a-20	-H	-H		1	3,5-dimetilfenilo		2,12
VII-a-21	-H	-H		1	2,4-difluorofenilo		1,76
VII-a-22	-H	-H		1	3,5-diclorofenilo		2,6
VII-a-23	-H	-H		1	4-metoxifenilo		1,52

VII-a-24	-H	-H		1	4-fluorofenilo	1,59
VII-a-25	-H	-H		1	3-bromofeilo	2,05
VII-a-26	-H	-H		1	2,3-diclorofenilo	2,26
VII-a-27	-H	-H		1	2,5-dimetilfenilo	2,02
VII-a-28	-H	-H		1	4-fenoxifenilo	2,55
VII-a-29	-H	-H		1	2-metoxifenilo	1,46
VII-a-30	-H	-H		1	2-tolilo	1,71
VII-a-31	-H	-H		1	3-fenoxifenilo	2,54
VII-a-32	-H	-H		1	2-clorofenilo	3,61
VII-a-33	-H	-H		1	2,6-dimetilfenilo	

VII-a-34	-H	-H		1	2,6-diclorofenilo		
----------	----	----	---	---	-------------------	--	--

**Ejemplos de aplicación:**

## Ejemplo A

Ensayo de *Phytophthora* (tomate) / protector

5 Disolvente: 47 partes en peso de acetona

Emulsionante: 3 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

10 Para controlar la eficacia protectora, se rocían plantas jóvenes con la preparación de principio activo en la cantidad de aplicación indicada. Después de secar la capa pulverizada, se inoculan las plantas con una suspensión acuosa de esporas de *Phytophthora infestans*. Las plantas se colocan luego en una cabina de incubación a aproximadamente 20 °C y 100 % de humedad relativa ambiente.

15 3 días después de la inoculación se produce la evaluación. En este caso, 0 % significa un grado de acción que equivale a aquel del control, mientras que un grado de acción del 100 % significa que no se observa ninguna infestación.

En este ensayo, los siguientes compuestos de preparación 1, 2 y 4 muestran, por ejemplo, con una cantidad de aplicación de principio activo ilustrativa de 100 g/ha un grado de acción de más del 80 % en comparación con el control no tratado.

## 20 Ejemplo B

Ensayo de *Venturia* (manzana) / protector

Disolvente: 47 partes en peso de acetona

Emulsionante: 3 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

25 Para obtener una preparación de principio activo conveniente, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

30 Para evaluar la eficacia de protección, se rocían plantas jóvenes con la preparación de principio activo en la cantidad de aplicación indicada. Después de secar la capa pulverizada, las plantas se inoculan con una suspensión acuosa de conidias del agente patógeno del moteado de la manzana *Venturia inaequalis* y quedan luego durante 1 día a aproximadamente 20 °C y 100 % de humedad relativa ambiente en una cabina de incubación.

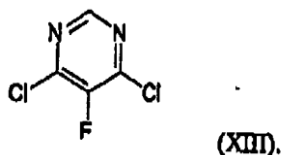
Las plantas se colocan luego en el invernadero a aproximadamente 21 °C y una humedad relativa ambiente de aproximadamente el 90 %.

12 días después de la inoculación, se produce la evaluación. En este caso, 0 % significa un grado de acción que equivale al del control, mientras que un grado de acción del 100 % significa que no se observa ninguna infestación.

35 En este ensayo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación 1 y 2 muestran con una cantidad de aplicación de principio activo ilustrativa de 100 g/ha, por ejemplo, un grado de acción de más del 80 % en comparación con el control no tratado.

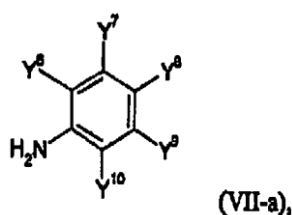
REIVINDICACIONES

1. 4,6-dicloro-5-fluoropirimidina de la fórmula (XIII),



2. Procedimiento para preparar 4,6-dicloro-5-fluoropirimidina, **caracterizado porque** (Procedimiento k) se hace reaccionar 5-fluoro-6-hidroxi-4(1H)-pirimidinona (XIV) con un agente de cloración, dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un catalizador.

3. Compuestos de la fórmula

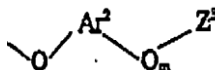


en donde

10  $Y^6$ ,  $Y^9$  e  $Y^{10}$  son iguales o diferentes y representan hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo, haloalquilo, alcoxi o haloalcoxi con 1-4 átomos de carbono en cada caso,

$Y^7$  e  $Y^8$  son diferentes y representan hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo, haloalquilo, alcoxi o haloalcoxi con 1-4 átomos de carbono en cada caso, y uno de los radicales

$Y^7$  o  $Y^8$  representa un grupo



15

en donde

m representa 0 ó 1,

$Ar^2$  representa 1,2,4-oxadiazol-3,5-diílo, 1,2,4-tiadiazol-3,5-diílo o pirimidin-4,6-diílo dado el caso sustituido con halógeno en la posición 5 y

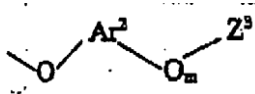
20  $Z^3$  representa arilo dado el caso sustituido.

4. Compuestos de la fórmula (VII-a) de acuerdo con la reivindicación 3, en donde

$Y^6$ ,  $Y^9$  e  $Y^{10}$  son iguales o diferentes y representan hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo, haloalquilo, alcoxi o haloalcoxi con 1-4 átomos de carbono en cada caso,

25  $Y^7$  e  $Y^8$  son diferentes y representan hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo, haloalquilo, alcoxi o haloalcoxi con 1-4 átomos de carbono, y uno de los radicales

$Y^7$  o  $Y^8$  representa un grupo



en donde

m representa 0 o 1,

30  $Ar^2$  representa 1,2,4-oxadiazol-3,5-diílo, 1,2,4-tiadiazol-3,5-diílo o pirimidin-4,6-diílo sustituido dado el caso con flúor o cloro en la posición 5 y



Z<sup>3</sup> representa en cada caso fenilo o naftilo dado el caso mono- o polisustituido, igual o diferente, en donde los posibles sustituyentes están seleccionados preferentemente de la siguiente enumeración:

halógeno, ciano, amino, hidroxilo, formilo, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo; alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo o alquilsulfonilo cada uno de cadena lineal o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono;

5 alqueniilo o alqueniiloxi cada uno de cadena lineal o ramificada con 2 a 6 átomos de carbono en cada caso;

haloalquilo, haloalcoxi, haloalquiltio, haloalquilsulfinilo o haloalquilsulfonilo cada uno de cadena lineal o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono en cada caso y 1 a 13 átomos de halógeno iguales o diferentes;

haloalqueniilo o haloalqueniiloxi en cada caso de cadena lineal o ramificada con 2 a 6 átomos de carbono cada uno y 1 a 11 átomos de halógeno iguales o diferentes en cada caso;

10 alquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alcocarbonilo o alquilsulfoniloxi en cada caso de cadena lineal o ramificada, con 1 a 6 átomos de carbono en cada una de las partes de alquilo;

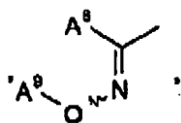
alquilen o dioxialquilen con 1 a 6 átomos de carbono en cada caso, dado el caso mono- o polisustituido, igual o diferente, con halógeno y/o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada y/o haloalquilo con 1 a 4 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada y 1 a 9 átomos de halógeno iguales o diferentes, en cada caso, de doble ligación;

15 cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono;

fenilo o fenoxi en cada caso dado el caso mono- o polisustituido, igual o diferente, con halógeno y/o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada;

20 heterociclilo o heterociclil-metilo con 3 a 7 miembros del anillo en cada caso, de los que 1 a 3 heteroátomos son iguales o diferentes -en especial nitrógeno, oxígeno y/o azufre- ,

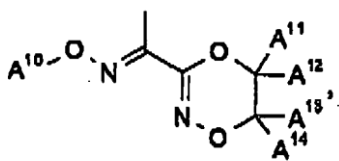
o un grupo



en donde

A<sup>8</sup> representa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o cicloalquilo con 1 a 6 átomos de carbono y

25 A<sup>9</sup> representa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alqueniilo o alquiniilo cada uno con 2 a 4 átomos de carbono, dado el caso sustituidos con ciano, alcoxi, alquiltio, alquilamino, dialquilamino o fenilo, o un grupo



en donde

30 A<sup>10</sup> representa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

A<sup>11</sup>, A<sup>12</sup>, A<sup>13</sup> y A<sup>14</sup> son iguales o diferentes y representan, de modo independiente entre sí, hidrógeno, alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono o haloalquilo con 1 a 4 átomos de carbono y 1 a 5 átomos de halógeno iguales o diferentes, o

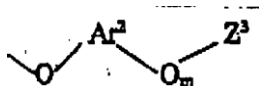
35 A<sup>11</sup> y A<sup>12</sup> o A<sup>11</sup> y A<sup>13</sup> o A<sup>13</sup> y A<sup>14</sup> forman junto con los distintos átomos de carbono a los que están unidos un anillo cicloalifático con 5, 6 ó 7 átomos de carbono.

5. Compuestos de la fórmula (VII-a) de acuerdo con la reivindicación 3, en donde

Y<sup>6</sup>, Y<sup>9</sup> e Y<sup>10</sup> son iguales o diferentes y representan hidrógeno, flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, trifluorometilo o difluorometoxi, e

$Y^7$  e  $Y^8$  son diferentes y representan hidrógeno, flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, trifluorometilo o difluorometoxi, y uno de los radicales

$Y^7$  o  $Y^8$  representa un grupo



5 en donde

$m$  representa 0 ó 1,

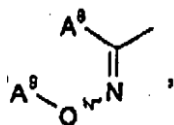
$Ar^2$  representa 1,2,4-oxadiazol-3,5-diílo, 1,2,4-tiadiazol-3,5-diílo o pirimidin-4,6-diílo dado el caso sustituido con flúor o cloro en la posición 5 y

10  $Z^3$  representa fenilo dado el caso mono- a trisustituido, igual o diferente, en donde los posibles sustituyentes están seleccionados preferentemente de la siguiente enumeración:

flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, metilsulfonilo o etilsulfonilo, trifluorometilo, trifluoretilo, difluorometoxi, trifluorometoxi, difluoroclorometoxi, trifluoroetoxi, difluorometiltio, trifluorometiltio, difluoroclorometiltio, trifluorometilsulfinilo o trifluorometilsulfonilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo,

15 metilendioxi, etilendioxi fenilo, 4-clorofenilo, 4-metilfenilo, fenol, 4-clorofenoxi, 4-metilfenoxi, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo cada uno dado el caso mono- a tetrasustituido, igual o diferente, con flúor, cloro, metilo, trifluorometilo o etilo, en cada caso, de doble ligación, o

un grupo

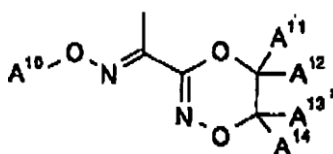


20 en donde

$A^8$  representa metilo, etilo, n- o propilo, n-, i-, s- o t-butilo, ciclopropilo o ciclobutilo,

$A^9$  representa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, alquilo, propargilo, but-2-en-1-ilo, 2-metilprop-1-en-3-ilo, cianmetilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, metiltio, etiltio, metiltioetilo, etiltioetilo, dimetilaminometilo, dimetilaminoetilo, metilaminometilo, metilaminoetilo o bencilo, o

25 un grupo



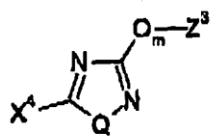
en donde

$A^{10}$  representa metilo o etilo y

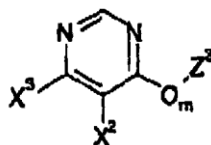
30  $A^{11}$ ,  $A^{12}$ ,  $A^{13}$  y  $A^{14}$  son iguales o diferentes y representan, de modo independiente entre sí, hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, hidroxietilo, trifluorometilo o trifluoroetilo, o

$A^{11}$  y  $A^{12}$  o  $A^{11}$  y  $A^{13}$  o  $A^{13}$  y  $A^{14}$  forman junto con los distintos átomos de carbono a los que están unidos un anillo cicloalifático con 5, 6 ó 7 átomos de carbono.

35 **6.** Procedimiento para preparar compuestos de la fórmula (VII-a) tal como se define en la reivindicación 3, **caracterizado porque** se hacen reaccionar diazoles de la fórmula general (VIII) o halopirimidinas de la fórmula general (IX),



(VIII)



(IX)

en donde

m representa 0 ó 1,

X<sup>2</sup> representa hidrógeno, flúor o cloro,

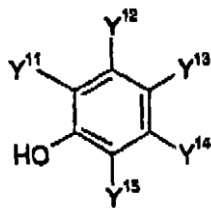
5 X<sup>3</sup> representa cloro o flúor,

X<sup>4</sup> representa metilsulfonilo, cloro o bromo y

Q representa oxígeno o azufre, y

Z<sup>3</sup> tiene el significado indicado en la reivindicación 3,

con un aminofenol de la fórmula



(X)

10

en donde

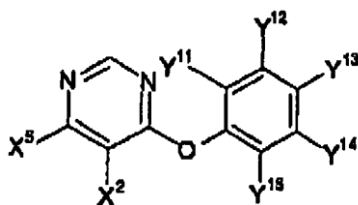
Y<sup>11</sup>, Y<sup>14</sup> e Y<sup>15</sup> son iguales o diferentes y representan hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo, haloalquilo, alcoxi o haloalcoxi con 1-4 átomos de carbono en cada caso,

15 Y<sup>12</sup> e Y<sup>13</sup> son diferentes y representan hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo, haloalquilo, alcoxi, o haloalcoxi con 1-4 átomos de carbono y uno de los radicales

Y<sup>12</sup> o Y<sup>13</sup> representa amino,

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

20 (Procedimiento i) se hacen reaccionar aminofenoxipirimidinas de la fórmula general (XI),



(XI)

en donde

X<sup>2</sup>, Y<sup>11</sup>, Y<sup>12</sup>, Y<sup>13</sup>, Y<sup>14</sup> e Y<sup>15</sup> tienen los significados indicados con anterioridad y

X<sup>5</sup> representa cloro o flúor,

25 con un fenol de la fórmula general (XII),



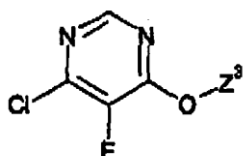
en donde

$Z^3$  tiene los significados indicados con anterioridad,

dado el caso en presencia de un diluyente, dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos y dado el caso en presencia de un catalizador.

5

7. Compuestos de la fórmula (IX-a)



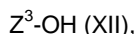
(IX-a),

en donde

$Z^3$  tiene los significados indicados en las reivindicaciones 3 a 5, en donde se excluye el compuesto éster metílico del ácido 2-[(6-cloro-5-fluoro-4-pirimidinil)-oxi]- $\alpha$ -(metoxi-metilen)-benzoico.

10

8. Procedimiento para preparar compuestos de la fórmula (IX-a) tal como se define en la reivindicación 7, **caracterizado porque** se hacen reaccionar (Procedimiento j) fenoles de la fórmula general (XII),

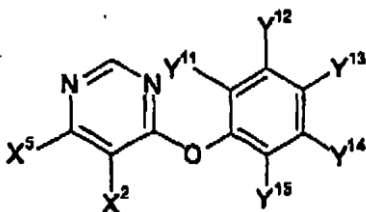


en donde

15  $Z^3$  tiene los significados indicados en las reivindicaciones 3 a 5,

con 4,6-dicloro-5-fluoropirimidina (XIII), dado el caso en presencia de un diluyente, dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos y dado el caso en presencia de un catalizador.

9. Compuestos de la fórmula (XI)

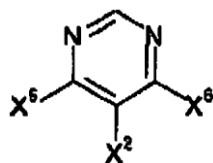


(XI)

20 en donde

$X^2$ ,  $X^5$ ,  $Y^{12}$ ,  $Y^{13}$ ,  $Y^{14}$  e  $Y^{15}$  tienen los significados indicados en la reivindicación 6.

10. Procedimiento para preparar compuestos de la fórmula (XI) tal como se define en la reivindicación 9, **caracterizado porque** se hacen reaccionar (Procedimiento l) trihalopirimidinas de la fórmula (XV),



(XV)

25 en donde

$X^2$  y  $X^5$  tienen los significados indicados en la reivindicación 6 y

$X^6$  representa flúor o cloro,

con un aminofenol de la fórmula (X),

dado el caso en presencia de un diluyente, dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos y dado el caso en presencia de un catalizador.