

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 385**

51 Int. Cl.:

C07D 401/12 (2006.01)
A01N 43/713 (2006.01)
C07D 401/14 (2006.01)
C07D 405/14 (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2011 E 11747203 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015 EP 2540716**

54 Título: **Derivado de tetrazoliloxima o una sal del mismo y germicida**

30 Prioridad:

26.02.2010 JP 2010043348

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

25.01.2016

73 Titular/es:

**NIPPON SODA CO., LTD. (100.0%)
2-1, Ohtemachi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8165, JP**

72 Inventor/es:

**ITO, SYUICHI;
URIHARA, ICHIROU;
NOMURA, HAZUMI y
MUKOHARA, YUKUO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 557 385 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

Derivado de tetrazoliloxima o una sal del mismo y germicida

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un novedoso derivado de tetrazoliloxima o una sal del mismo, y a un fungicida que contiene, como principio activo del mismo, al menos uno seleccionado del mismo.

10 La presente solicitud reivindica prioridad basándose en la solicitud de patente japonesa n.º 2010-043348, presentada en Japón el 26 de febrero de 2010, cuyo contenido se incorpora en el presente documento por referencia.

Técnica anterior

15 En el cultivo de cultivos agrícolas y hortícolas, se han propuesto numerosos fungicidas para su uso contra el daño a aquellos cultivos. Sin embargo, como los fungicidas convencionales tienen efectos de control inadecuados contra las enfermedades de las plantas, han limitado el uso debido a la aparición de patógenos resistentes a los productos químicos, producen daño químico o contaminación de las plantas, o demuestran una potente toxicidad contra los seres humanos, ganado y peces, no se considera que estos fungicidas sean siempre satisfactorios. Así, existe una fuerte necesidad del desarrollo de un fungicida novedoso que tenga algunas de estas desventajas y pueda usarse con seguridad.

25 En relación con la presente invención, los siguientes Documentos de patente 1 a 6 proponen derivados de tetrazoliloxima que tienen estructuras que se parecen a las de un compuesto según la presente invención, y el uso de los mismos como fungicida.

Documentos de la técnica relacionada

Documentos de patente

30 Documento de patente 1: Solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación n.º 2004-131416
Documento de patente 2: Solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación n.º 2004-131392
Documento de patente 3: Solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación n.º 2003-137875
Documento de patente 4: WO 2009/ 020191
35 Documento de patente 5: WO 2003/ 016303
Documento de patente 6: WO 2010/ 000841

Sumario de la invención**40 Problemas a resolver por la invención**

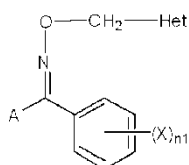
Es un objetivo de la presente invención proporcionar un novedoso derivado de tetrazoliloxima o una sal del mismo, que tenga efectos de control superiores contra enfermedades de las plantas, y un fungicida que contiene, como principio activo del mismo, al menos uno seleccionado del mismo.

45 Medios para resolver los problemas

Con el fin de resolver los problemas anteriormente mencionados, los inventores de la presente invención sintetizaron numerosos derivados de tetrazoliloxima y realizaron amplios estudios sobre su actividad fisiológica. Como resultado, los inventores de la presente invención encontraron que un derivado de tetrazoliloxima representado por la fórmula (1), o una sal del mismo, demuestra efectos de control superiores contra enfermedades de las plantas y elimina cuestiones referentes al daño químico para plantas útiles. La presente invención se completó basándose en estos hallazgos.

55 Concretamente, la presente invención incluye lo siguiente.

[1] Un derivado de tetrazoliloxima representado por la fórmula (1), o una sal del mismo:



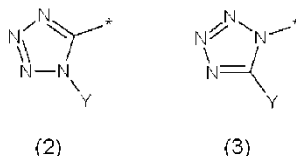
(1)

60 en la que:

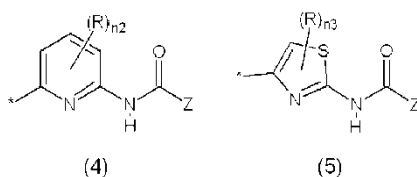
X representa un átomo de halógeno, grupo alquilo C₁₋₈, grupo alcoxi C₁₋₈, grupo ciano, grupo alquil C₁₋₈-sulfonilo, grupo nitro, grupo haloalquilo C₁₋₈ o grupo arilo sin sustituir o sustituido, n₁ indica el número de X y representa un número entero de 0 a 5, y X puede ser mutuamente el mismo o diferente cuando n₁ es al menos 2;

5

A representa un grupo tetrazolilo representado por la fórmula (2) o la fórmula (3):



10 en la fórmula (2) y la fórmula (3), Y representa un grupo alquilo C₁₋₈ y los asteriscos (*) indican sitios de enlace; Het representa un grupo representado por la fórmula (4) o la fórmula (5):



15 en la fórmula (4) y la fórmula (5), los asteriscos (*) representan sitios de enlace;

R representa un átomo de halógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo hidroxilo, grupo tiol, grupo formilo, grupo carboxilo, grupo amino sin sustituir o sustituido, grupo alquilo C₁₋₈ sin sustituir o sustituido, grupo alqueno C₂₋₈ sin sustituir o sustituido, grupo alquino C₂₋₈ sin sustituir o sustituido, grupo arilo sin sustituir o sustituido, grupo heterocíclico sin sustituir o sustituido, OR¹, S (O)_mR¹, COR¹ o CO₂R¹, R¹ representa un grupo amino sin sustituir o sustituido, grupo alquilo C₁₋₈ sin sustituir o sustituido, grupo cicloalquilo C₃₋₈ sin sustituir o sustituido, grupo alqueno C₂₋₈ sin sustituir o sustituido, grupo alquino C₂₋₈ sin sustituir o sustituido, grupo arilo sin sustituir o sustituido o grupo heterocíclico sin sustituir o sustituido, y m indica el número de átomos de oxígeno entre paréntesis y representa un número entero de 0 a 2;

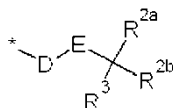
20

n₂ en la fórmula (4) indica el número de R y representa un número entero de 0 a 3, y una pluralidad de R pueden ser mutuamente los mismos o diferentes cuando n₂ es al menos 2;

25

n₃ en la fórmula (5) indica el número de R y representa 0 o 1;

Z en la fórmula (4) y la fórmula (5) representa un grupo alcoxi C₂₋₄-alcoxi C₃₋₅ o un grupo representado por la fórmula (Z-1):



30

(Z-1)

en la fórmula (Z-1), el asterisco (*) representa un sitio de enlace;

E representa un enlace sencillo o cadena de alqueno C₁₋₈;

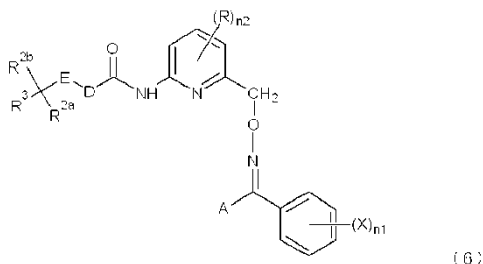
D representa un enlace sencillo o átomo de oxígeno;

35

R^{2a} y R^{2b} representan respectivamente e independientemente un grupo alcoxi C₁₋₈, grupo haloalcoxi C₁₋₈, grupo alcoxi C₁₋₈-alcoxi C₁₋₈, grupo alquiltio C₁₋₈, grupo haloalquiltio C₁₋₈ o grupo alcoxi C₁₋₈-alquiltio C₁₋₈;

R³ representa un átomo de hidrógeno o grupo alquilo C₁₋₈.

[2] Un derivado de tetrazoliloxima representado por la fórmula (6), o una sal del mismo:



40

(en la fórmula (6), X, n₁, A, R, n₂, D, E, R^{2a}, R^{2b} y R³ son cada uno iguales como se define en la fórmula (1)).

[3] Un fungicida que contiene, como principio activo del mismo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los derivados de tetrazoliloxima y las sales del mismo descritas en [1] o [2] anteriormente.

Además, en la presente memoria descriptiva, la nomenclatura de "C₁₋₈", por ejemplo, usada para representar un grupo funcional, indica que el número de átomos de carbono que componen el grupo es 1 a 8.

Efectos de la invención

El derivado de tetrazoliloxima y la sal del mismo según la presente invención demuestran efectos de control superiores contra enfermedades de las plantas y eliminan cuestiones referentes al daño químico para plantas útiles. Como el fungicida según la presente invención contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los derivados de tetrazoliloxima y las sales del mismo según la presente invención, a pesar de ser los efectos de control del mismo eficaces en el cultivo de cultivos agrícolas, no produce daño químico a los cultivos ni contamina el entorno, y tiene baja toxicidad con respecto a seres humanos, ganado y peces.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

Lo siguiente proporciona una explicación detallada de la presente invención dividiendo en secciones compuestas de: 1) derivado de tetrazoliloxima o sal del mismo, y 2) fungicida.

1) Derivado de tetrazoliloxima o sal del mismo

El derivado de tetrazoliloxima según la presente invención es un compuesto representado por la fórmula (1), preferentemente un compuesto representado por la fórmula (6).

En la fórmula (1) o la fórmula (6), X representa un átomo de halógeno, grupo alquilo C₁₋₈, grupo alcoxi C₁₋₈, grupo ciano, grupo alquil C₁₋₈-sulfonilo, grupo nitro, grupo haloalquilo C₁₋₈, o grupo arilo sin sustituir o sustituido. Entre estos, X representa preferentemente un átomo de halógeno.

Ejemplos específicos del átomo de halógeno incluyen un átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo.

Ejemplos específicos del grupo alquilo C₁₋₈ incluyen un grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo i-propilo, grupo n-butilo, grupo i-butilo, grupo s-butilo, grupo t-butilo, grupo n-pentilo y grupo n-hexilo.

Ejemplos específicos del grupo alcoxi C₁₋₈ incluyen un grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo i-propoxi, grupo n-butoxi, grupo i-butoxi, grupo s-butoxi, grupo t-butoxi y grupo n-hexiloxi.

Ejemplos específicos del grupo alquil C₁₋₈-sulfonilo incluyen un grupo metilsulfonilo, grupo etilsulfonilo, grupo n-propilsulfonilo, grupo i-propilsulfonilo y grupo t-butilsulfonilo.

Ejemplos específicos del grupo haloalquilo C₁₋₈ incluyen un grupo fluorometilo, grupo clorometilo, grupo bromometilo, grupo difluorometilo, grupo diclorometilo, grupo trifluorometilo, grupo triclorometilo, grupo trifluoroetilo, grupo pentafluoroetilo, grupo 3,3,3,2,2-pentafluoropropilo y grupo 2,2,2-trifluoro-1-trifluorometiletilo.

El grupo arilo se refiere a un grupo arilo monocíclico o policíclico. En el grupo arilo policíclico, los restantes anillos pueden ser anillos ciclánicos, anillos ciclónicos o anillos aromáticos, a condición de que al menos un anillo sea un anillo aromático. El grupo arilo es preferentemente un grupo arilo C₆₋₁₀. Ejemplos específicos del grupo arilo sin sustituir incluyen un grupo fenilo, grupo 1-naftilo, grupo 2-naftilo, grupo azuleno, grupo indanilo y grupo tetralinilo.

No hay limitaciones particulares sobre los sustituyentes presentes en el grupo arilo sustituido, a condición de que sean químicamente aceptables. Ejemplos específicos de los sustituyentes incluyen los siguientes:

(1) átomos de halógeno tales como un átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo o átomo de yodo; (2) grupos alquilo tales como un grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo i-propilo, grupo n-butilo, grupo s-butilo, grupo i-butilo, grupo t-butilo, grupo n-pentilo o grupo n-hexilo; (3) grupos cicloalquilo tales como un grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo o grupo cicloheptilo; (4) grupos alcoxi tales como un grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo i-propoxi, grupo n-butoxi, grupo i-butoxi, grupo s-butoxi o grupo t-butoxi; (5) grupos alqueno tales como un grupo vinilo, grupo 1-propenilo, grupo 2-propenilo, grupo 1-butenilo, grupo 2-butenilo, grupo 3-butenilo, grupo 1-metil-2-propenilo, grupo 2-metil-2-propenilo, grupo 1-pentenilo, grupo 2-pentenilo, grupo 3-pentenilo, grupo 4-pentenilo, grupo 1-metil-2-butenilo, grupo 2-metil-2-butenilo, grupo 1-hexenilo, grupo 2-hexenilo, grupo 3-hexenilo, grupo 4-hexenilo o grupo 5-hexenilo; (6) grupos cicloalqueno tales como un grupo 2-ciclopropenilo, grupo 2-ciclopentenilo, grupo 3-ciclohexenilo o grupo 4-ciclooctenilo; (7) grupos alquenoiloxi tales como un grupo viniloxi, grupo aliloxi, grupo 1-propeniloxi o grupo 2-buteniloxi; (8) grupos alquililoxi tales como un grupo etililoxi, grupo 1-propinilo, grupo 2-propinilo, grupo 1-butililoxi, grupo 2-butililoxi, grupo 3-butililoxi, grupo 1-metil-2-propinilo, grupo 2-metil-3-butililoxi, grupo 1-pentinilo, grupo 2-

pentinilo, grupo 3-pentinilo, grupo 4-pentinilo, grupo 1-metil-2-butinilo, grupo 2-metil-3-pentinilo, grupo 1-hexinilo o grupo 1,1-dimetil-2-butinilo; (9) grupos alquiniloxi tales como un grupo etiniloxi o grupo propargiloxi; (10) grupos arilo tales como un grupo fenilo, grupo 1-naftilo o grupo 2-naftilo; (11) grupos ariloxi tales como un grupo fenoxi o grupo 1-naftoxi; (12) grupos aralquilo tales como un grupo bencilo o grupo fenetilo; (13) grupos aralquilo tales como un grupo benciloxi o grupo fenetiloxi; (14) grupos acilo tales como un grupo formilo, grupo acetilo, grupo propionilo, grupo benzoilo, grupo ciclohexilcarbonilo o grupo ftaloilo; (15) grupos alcoxicarbonilo tales como un grupo metoxicarbonilo, grupo etoxicarbonilo, grupo n-propoxicarbonilo, grupo i-propoxicarbonilo, grupo n-butoxicarbonilo o grupo t-butoxicarbonilo; (16) grupos carboxilo; (17) grupos hidroxilo; (18) grupos haloalquilo tales como un grupo clorometilo, grupo cloroetilo, grupo 1,2-dicloro-n-propilo, grupo 1-fluoro-n-butilo o grupo perfluoro-n-pentilo; (19) grupos haloalcoxi tales como un grupo 2-cloro-n-propoxi, grupo 2,3-diclorobutoxi o grupo trifluorometoxi; (20) grupos haloalqueno tales como grupo 2-cloro-1-propenilo o grupo 2-fluoro-1-butenilo; (21) grupos haloalquino tales como un grupo 4,4-dicloro-1-butinilo, grupo 4-fluoro-1-pentinilo o grupo 5-bromo-2-pentinilo; (22) grupos haloalqueno tales como un grupo 2-cloro-1-propeniloxi o grupo 3-bromo-2-buteniloxi; (23) grupos haloalquino tales como un grupo 3-cloropropargilo o grupo 3-yodopropargilo; (24) grupos haloalquino tales como un grupo 3-cloropropargiloxi o grupo 3-yodopropargiloxi; (25) grupos haloarilo tales como grupo 4-clorofenilo, grupo 4-fluorofenilo o grupo 2,4-diclorofenilo; (26) grupos haloariloxi tales como un grupo 4-fluorofenoxi o grupo 4-cloro-1-naftoxi; (27) grupos acilo sustituidos con halógeno tales como un grupo cloroacetilo, grupo trifluoroacetilo, grupo tricloroacetilo o grupo 4-clorobenzoilo; (28) grupos alcoxialquilo tales como un grupo metoximetilo, grupo etoximetilo, grupo 1-etoxietilo o grupo 2-etoxietilo; (29) grupos alcoxialcoxi tales como un grupo metoximetoxi, grupo etoximetoxi, grupo 1-etoxietoxi o grupo 2-etoxietoxi; (30) un grupo ciano; (31) un grupo isociano; (32) un grupo nitro; (33) un grupo isocianato; (34) un grupo cianato; (35) un grupo amino (grupo NH₂); (36) grupos alquilamino tales como un grupo metilamino, grupo dimetilamino o grupo dietilamino; (37) grupos arilamino tales como un grupo anilino, grupo naftilamino o grupo antranilamino; (38) grupos aralquilamino tales como un grupo bencilamino o grupo fenetilamino; (39) grupos alquilsulfonilamino tales como un grupo metilsulfonilamino, grupo etilsulfonilamino, grupo n-propilsulfonilamino, grupo i-propilsulfonilamino o grupo n-butilsulfonilamino; (40) grupos arilsulfonilamino tales como un grupo fenilsulfonilamino; (41) grupos heteroarilsulfonilamino tal como un grupo piperazinsulfonilamino; (42) grupos acilamino tales como un grupo formilamino, grupo acetilamino, grupo propanoilamino, grupo butirilamino, grupo i-propilcarbonilamino o grupo benzoilamino; (43) grupos alcoxicarbonilamino tal como un grupo metoxicarbonilamino o grupo etoxicarbonilamino; (44) grupos haloalquilsulfonilamino tales como un grupo fluorometilsulfonilamino, grupo clorometilsulfonilamino, grupo bromometilsulfonilamino, grupo difluorometilsulfonilamino, grupo diclorometilsulfonilamino, grupo 1,1-difluoroetilsulfonilamino, grupo trifluorometilsulfonilamino, grupo 2,2,2-trifluoroetilsulfonilamino o grupo pentafluoroetilsulfonilamino; (45) grupos bis(alquilsulfonil)amino tales como un grupo bis(metilsulfonil)amino, grupo bis(etilsulfonil)amino, grupo (etilsulfonil)(metilsulfonil)amino, grupo bis(n-propilsulfonil)amino, grupo bis(i-propilsulfonil)amino, grupo bis(n-butilsulfonil)amino o grupo bis(t-butilsulfonil)amino; (46) grupos bis(haloalquilsulfonil)amino tales como un grupo bis(fluorometilsulfonil)amino, grupo bis(clorometilsulfonil)amino, grupo bis(bromometilsulfonil)amino, grupo bis(diclorometilsulfonil)amino, grupo bis(1,1-difluoroetilsulfonil)amino, grupo bis(trifluorometilsulfonil)amino, grupo bis(2,2,2-trifluoroetilsulfonil)amino o grupo bis(pentafluoroetilsulfonil)amino; (47) grupos hidrazino sin sustituir o sustituidos tales como un grupo hidrazino, grupo N-fenilhidrazino, grupo N'-metoxicarbonilhidrazino, grupo N'-acetilhidrazino o grupo N'-metilhidrazino; (48) grupos aminocarbonilo sin sustituir o sustituidos tales como un grupo aminocarbonilo, grupo dimetilaminocarbonilo, grupo fenilaminocarbonilo o grupo N-fenil-N-metilaminocarbonilo; (49) grupos hidrazinocarbonilo sin sustituir o sustituido tales como un grupo hidrazinocarbonilo, grupo N'-metilhidrazinocarbonilo o grupo N'-fenilhidrazinocarbonilo; (50) grupos iminoalquilo sin sustituir o sustituidos tales como un grupo N-metiliminometilo, grupo 1-N-feniliminoetilo, grupo N-hidroxiiminometilo o grupo N-metoxiiminometilo; (51) un grupo tiol; (52) un grupo isotiocianato; (53) un grupo tiocianato; (54) grupos alquiltio tales como un grupo metiltio, grupo etiltio, grupo n-propiltio, grupo i-propiltio, grupo n-butiltio, grupo i-butiltio, grupo s-butiltio o grupo t-butiltio; (55) grupos alqueno tales como un grupo viniltio o grupo aliltio; (56) grupos alquiltio tales como un grupo etiniltio o grupo propargiltio; (57) grupos ariltio tales como un grupo feniltio o grupo naftiltio; (58) grupos heteroariltio tales como un grupo 2-piridiltio o grupo 3-piridaziltio; (59) grupos aralquiltio tales como un grupo benciltio o grupo fenetiltio; (60) grupos heteroarilalquiltio tales como un grupo 2-piridilmetiltio o grupo 2-furilmetiltio; (61) grupos alquiltiocarbonilo tales como un grupo metiltiocarbonilo, grupo etiltiocarbonilo, grupo n-propiltiocarbonilo, grupo i-propiltiocarbonilo, grupo n-butiltiocarbonilo, grupo i-butiltiocarbonilo, grupo s-butiltiocarbonilo o grupo t-butiltiocarbonilo; (62) grupos alquiltioalquilo tales como un grupo metiltiometilo o grupo 1-metiltioetilo; (63) grupos ariltioalquilo tales como un grupo feniltiometilo o grupo 1-feniltioetilo; (64) grupos alquiltioalcoxi tales como un grupo metiltiometoxi o grupo 1-metiltioetoxi; (65) grupos ariltioalcoxi tales como un grupo feniltiometoxi o grupo 1-feniltioetoxi; (66) grupos alquilsulfonilo tales como un grupo metilsulfonilo, grupo etilsulfonilo o grupo t-butilsulfonilo; (67) grupos alqueno sulfonilo tales como un grupo alilsulfonilo; (68) grupos alquinsulfonilo tales como un grupo propargilsulfonilo; (69) grupos arilsulfonilo tales como un grupo fenilsulfonilo; (70) grupos heteroarilsulfonilo tales como un grupo 2-piridilsulfonilo o grupo 3-piridilsulfonilo; (71) grupos aralquilsulfonilo tales como un grupo bencilsulfonilo o grupo fenetilsulfonilo; (72) grupos heteroarilalquilsulfonilo tales como un grupo 2-

piridilmetilsulfonilo o grupo 3-piridilmetilsulfonilo;

(73) grupos alquilsulfonilo tales como un grupo metilsulfonilo, grupo etilsulfonilo o grupo t-butilsulfonilo; (74) grupos alquenisulfonilo tales como un grupo alilsulfonilo; (75) grupos alquinilsulfonilo tales como un grupo propargilsulfonilo; (76) grupos arilsulfonilo tales como un grupo fenilsulfonilo; (77) grupos heteroarilsulfonilo tales como un grupo 2-piridilsulfonilo o grupo 3-piridilsulfonilo; (78) grupos aralquilsulfonilo tales como un grupo bencilsulfonilo o grupo fenetilsulfonilo; (79) grupos heteroarilalquilsulfonilo tales como un grupo 2-piridilmetilsulfonilo o grupo 3-piridilmetilsulfonilo; (80) grupos de anillo de 5 miembros heterocíclico insaturado tales como un grupo furano-2-ilo, grupo furano-3-ilo, grupo tiofen-2-ilo, grupo tiofen-3-ilo, grupo pirrol-2-ilo, grupo pirrol-3-ilo, grupo oxazol-2-ilo, grupo oxazol-4-ilo, grupo oxazol-5-ilo, grupo tiazol-2-ilo, grupo tiazol-4-ilo, grupo tiazol-5-ilo, grupo isoxazol-3-ilo, grupo isoxazol-4-ilo, grupo isoxazol-5-ilo, grupo isotiazol-3-ilo, grupo isotiazol-4-ilo, grupo isotiazol-5-ilo, grupo imidazol-2-ilo, grupo imidazol-4-ilo, grupo imidazol-5-ilo, grupo pirazol-3-ilo, grupo pirazol-4-ilo, grupo pirazol-5-ilo, grupo 1,3,4-oxadiazol-2-ilo, grupo 1,3,4-tiadiazol-2-ilo, grupo 1,2,3-triazol-4-ilo, grupo 1,2,4-triazol-3-ilo grupo o grupo 1,2,4-triazol-5-ilo;

(81) grupos de anillo de 6 miembros heterocíclico insaturado tales como un grupo piridin-2-ilo, grupo piridin-3-ilo, grupo piridin-4-ilo, grupo 5-cloro-3-piridilo, grupo 3-trifluorometil-2-piridilo, grupo piridazin-3-ilo, grupo piridazin-4-ilo, grupo pirazin-2-ilo, grupo pirimidin-5-ilo, grupo 1,3,5-triazin-2-ilo o grupo 1,2,4-triazin-3-ilo; (82) grupos heterocíclicos saturados o parcialmente insaturados tales como un grupo tetrahidrofurano-2-ilo, grupo tetrahidropiran-4-ilo, grupo piperidin-3-ilo, grupo pirrolidin-2-ilo, grupo morfolino, grupo piperidino, grupo N-metilpiperazino o grupo oxazolin-2-ilo; (83) grupos heterocíclooxi tales como un grupo 2-piridiloxi o grupo 3-isoxazoliloxi; (84) grupos heteroarilalquilo tales como un grupo 2-piridilmetilo o grupo 3-piridilmetilo; y, (85) grupos heteroarilalcoxi tales como un grupo 2-piridilmetoxi o grupo 3-piridilmetoxi.

Estos sustituyentes ejemplificados en (1) a (85) también pueden tener adicionalmente sustituyentes ejemplificados en (1) a (85) dentro de un intervalo químicamente aceptable.

Ejemplos específicos del grupo arilo sustituido incluyen un grupo 4-fluorofenilo, grupo 4-clorofenilo, grupo 2,4-diclorofenilo, grupo 3,4-diclorofenilo, grupo 3,5-diclorofenilo, grupo 2,6-difluorofenilo, grupo 4-trifluorometilfenilo, grupo 4-metoxifenilo, grupo 3,4-dimetoxifenilo, grupo 3,4-metilenedioxifenilo, grupo 4-trifluorometoxifenilo y grupo 4-metoxi-1-naftilo.

n_1 indica el número de X. n_1 representa un número entero de 0 a 5, preferentemente un número entero de 0 a 3, y más preferentemente 0. Además, X puede ser mutuamente el mismo o diferente cuando n_1 es 2 o más.

A representa un grupo tetrazolilo representado por la fórmula (2) o la fórmula (3). Entre estos, un grupo tetrazolilo representado por la fórmula (2) es preferible.

En la fórmula (2) y la fórmula (3), Y representa un grupo alquilo C_{1-8} . Ejemplos de grupos alquilo C_{1-8} son iguales a aquellos grupos previamente enumerados como los ejemplos de X.

Entre estos, Y es preferentemente un grupo alquilo C_{1-3} y particularmente preferentemente un grupo metilo.

Het representa un grupo representado por la fórmula (4) o la fórmula (5). Entre estos, un grupo representado por la fórmula (4) es preferible.

En la fórmula (4) y la fórmula (5), R representa un átomo de halógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo hidroxilo, grupo tiol, grupo formilo, grupo carboxilo, grupo amino sin sustituir o sustituido, grupo alquilo C_{1-8} sin sustituir o sustituido, grupo alqueno C_{2-8} sin sustituir o sustituido, grupo alquino C_{2-8} sin sustituir o sustituido, grupo arilo sin sustituir o sustituido, grupo heterocíclico sin sustituir o sustituido, OR^1 , S (O) mR^1 , COR^1 o CO_2R^1 .

Ejemplos de los átomos de halógeno, grupos alquilo C_{1-8} sin sustituir y grupos arilo sin sustituir o sustituidos representados por R son iguales a aquellos previamente ejemplificados como los ejemplos de X.

Ejemplos específicos del grupo alqueno C_{2-8} sin sustituir representado por R incluyen un grupo vinilo, grupo 1-propenilo, grupo 2-propenilo, grupo 1-butenilo, grupo 2-butenilo, grupo 3-butenilo, grupo 1-metil-2-propenilo, grupo 2-metil-2-propenilo, grupo 1-pentenilo, grupo 2-pentenilo, grupo 3-pentenilo, grupo 4-pentenilo, grupo 1-metil-2-butenilo, grupo 2-metil-2-butenilo, grupo 1-hexenilo, grupo 2-hexenilo, grupo 3-hexenilo, grupo 4-hexenilo grupo y grupo 5-hexenilo.

Ejemplos específicos del grupo alquino C_{2-8} sin sustituir representado por R incluyen un grupo etinilo, grupo 1-propinilo, grupo 2-propinilo, grupo 1-butinilo, grupo 2-butinilo, grupo 3-butinilo, grupo 1-metil-2-propinilo, grupo 2-metil-3-butinilo, grupo 1-pentinilo, grupo 2-pentinilo, grupo 3-pentinilo, grupo 4-pentinilo, grupo 1-metil-2-butinilo, grupo 2-metil-3-pentinilo, grupo 1-hexinilo y grupo 1,1-dimetil-2-butinilo.

Ejemplos específicos del grupo heterocíclico sin sustituir representado por R incluyen grupos de anillo de 5 miembros heterocíclico insaturado tales como un grupo furano-2-ilo, grupo furano-3-ilo, grupo tiofen-2-ilo, grupo tiofen-3-ilo, grupo pirrol-2-ilo, grupo pirrol-3-ilo, grupo oxazol-2-ilo, grupo oxazol-4-ilo, grupo oxazol-5-ilo, grupo tiazol-

2-ilo, grupo tiazol-4-ilo, grupo tiazol-5-ilo, grupo isoxazol-3-ilo, grupo isoxazol-4-ilo, grupo isoxazol-5-ilo, grupo isotiazol-3-ilo, grupo isotiazol-4-ilo, grupo isotiazol-5-ilo, grupo imidazol-2-ilo, grupo imidazol-4-ilo, grupo imidazol-5-ilo, grupo pirazol-3-ilo, grupo pirazol-4-ilo, grupo pirazol-5-ilo, grupo 1,3,4-oxadiazol-2-ilo, grupo 1,3,4-tiadiazol-2-ilo, grupo 1,2,3-triazol-4-ilo, grupo 1,2,4-triazol-3-ilo grupo o grupo 1,2,4-triazol-5-ilo; grupos de anillo de 6 miembros heterocíclico insaturado tales como un grupo piridin-2-ilo, grupo piridin-3-ilo, grupo piridin-4-ilo, grupo 5-cloro-3-piridilo, grupo 3-trifluorometil-2-piridilo, grupo piridazin-3-ilo, grupo piridazin-4-ilo, grupo pirazin-2-ilo, grupo pirimidin-5-ilo, grupo 1,3,5-triazin-2-ilo o grupo 1,2,4-triazin-3-ilo; y, grupos heterocíclicos saturados o parcialmente insaturados tales como un grupo tetrahidrofuran-2-ilo, grupo tetrahidropiran-4-ilo, grupo piperidin-3-ilo, grupo pirrolidin-2-ilo, grupo morfolino, grupo piperidino, grupo piperazino, grupo N-metilpiperazino, grupo aziridino, grupo azetidino, grupo pirrolidino o grupo oxazolin-2-ilo.

Ejemplos de sustituyentes en los grupos amino sustituidos, grupos alquilo C_{1-8} sustituidos, grupos alquenilo C_{2-8} sustituidos, grupos alquinilo C_{2-8} sustituidos y grupos heterocíclicos sustituidos representados por R son iguales a aquellos previamente enumerados como ejemplos de los sustituyentes de grupos arilo sustituido representado por X dentro de un intervalo químicamente aceptable.

Ejemplos específicos del grupo amino sustituido incluyen un grupo metilamino, grupo dimetilamino, grupo metiletilamino, grupo dietilamino, grupo t-butoxicarbonilmetilamino, grupo t-butoxicarbonilamino, grupo acetilmetilamino, grupo acetiletilamino y grupo benzoilmetilamino.

Ejemplos específicos del grupo alquilo C_{1-8} sustituido incluyen un grupo clorometilo, grupo metoximetilo, grupo metilmetilo, grupo metilsulfonilmetilo, grupo dimetilaminometilo, grupo triclorometilo, grupo trifluorometilo y grupo 2-cloroetilo.

Ejemplos específicos del grupo alquenilo C_{2-8} sustituido incluyen un grupo 2-cloroetenilo, grupo 2-fluoroetenilo, grupo 3,3,3-trifluoro-1-pentenilo, grupo 1,2,2-trifluoroetenilo, grupo 2,3,3-trifluoro-2-propenilo, grupo 2,3,3-triiodo-2-propenilo y grupo 2-metoxietenilo.

Ejemplos específicos del grupo alquinilo C_{2-8} sustituido incluyen un grupo 2-cloroetinilo, grupo 2-fluoroetinilo, grupo 3-fluoro-1-propinilo, grupo 3,3,3-trifluoro-1-propinilo, grupo 3-fluoro-2-propinilo y grupo 3-yodo-2-propinilo.

Ejemplos específicos del grupo heterocíclico sustituido incluyen un grupo 3-trifluorometilpiridin-2-ilo, grupo 4-trifluorometoxi-2-piridilo, grupo 3-metil-1-pirazolilo, grupo 4-trifluorometil-1-imidazolilo y grupo 3,4-difluoropirrolidino.

R^1 en OR^1 , $S(O)_mR^1$, COR^1 y CO_2R^1 representados por R indica un grupo amino sin sustituir o sustituido, grupo alquilo C_{1-8} sin sustituir o sustituido, grupo cicloalquilo C_{3-8} sin sustituir o sustituido, grupo alquenilo C_{2-8} sin sustituir o sustituido, grupo alquinilo C_{2-8} sin sustituir o sustituido, grupo arilo sin sustituir o sustituido, o grupo heterocíclico sin sustituir o sustituido. Además, m indica el número de átomos de oxígeno entre paréntesis, y es un número entero de 0 a 2.

Ejemplos de los grupos amino sin sustituir o sustituidos, grupos alquilo C_{1-8} sin sustituir o sustituidos, grupos alquenilo C_{2-8} sin sustituir o sustituidos, grupos alquinilo C_{2-8} sin sustituir o sustituidos, grupos arilo sin sustituir o sustituidos y grupos heterocíclicos sin sustituir o sustituidos son iguales a aquellos previamente explicados como ejemplos de R.

Ejemplos de los grupos cicloalquilo C_{3-8} sin sustituir incluyen un grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo y grupo cicloheptilo.

Además, ejemplos de sustituyentes de los grupos cicloalquilo C_{3-8} sustituidos representados por R^1 son iguales a aquellos previamente indicados como ejemplos de los sustituyentes de los grupos arilo sustituidos representados por X dentro de un intervalo químicamente aceptable.

Ejemplos específicos de OR^1 incluyen un grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo i-propoxi, grupo n-butoxi, grupo s-butoxi, grupo i-butoxi, grupo t-butoxi, grupo metoximetoxi, grupo etoximetoxi, grupo metoxietoxi, grupo etoxietoxi, grupo viniloxi, grupo 1-propeniloxi, grupo 2-propeniloxi, grupo etiniloxi, grupo 1-propiniloxi, grupo 2-propiniloxi, grupo aminooxi, grupo metilaminooxi, grupo dietilaminooxi, grupo metoxicarbonilaminooxi, grupo fenoxi, grupo triclorometoxi, grupo trifluorometoxi, grupo difluorometoxi, grupo 2,2,2-trifluoroetoxi, grupo pentafluoroetoxi y grupo 2-fluoroetoxi.

Ejemplos específicos de $S(O)_mR^1$ incluyen un grupo dimetilaminotio, grupo clorometiltio, grupo 3-buteniltio, grupo etiniltio, grupo 3-metilfeniltio, grupo metilsulfonilo, grupo etilsulfonilo, grupo 1-butenilsulfonilo, grupo 1-hexinilsulfonilo, grupo 2,3-dimetilfenilsulfonilo, grupo metilsulfonilo, grupo dimetilaminosulfonilo, grupo N-etil-N-metilaminosulfonilo, grupo n-hexilsulfonilo, grupo 2-metil-2-butenilsulfonilo, grupo 2-propinilsulfonilo, grupo 2-naftilsulfonilo, grupo fenilsulfonilo, grupo 2-nitrofenilsulfonilo y grupo p-tolilsulfonilo.

Ejemplos específicos de COR¹ incluyen un grupo acetilo, grupo benzoílo, grupo propanoílo, grupo i-propilcarbonilo, grupo t-butilcarbonilo, grupo ciclopropilcarbonilo, grupo ciclobutilcarbonilo, grupo ciclopentilcarbonilo, grupo vinilcarbonilo, grupo 1-propenilcarbonilo, grupo 2-propenilcarbonilo, grupo i-propenilcarbonilo, grupo 1-propinilcarbonilo, grupo 2-propinilcarbonilo, grupo 3-butenilcarbonilo, grupo metilaminocarbonilo, grupo dimetilaminocarbonilo, grupo N-metil-N-etilaminocarbonilo, grupo aziridinocarbonilo, grupo azetidinocarbonilo, grupo pirrolidinocarbonilo, grupo piperidinocarbonilo, grupo morfolinocarbonilo, grupo piperazinocarbonilo y grupo N-metilpiperazinocarbonilo.

Ejemplos específicos de CO₂R¹ incluyen un grupo metoxycarbonilo, grupo trifluorometoxycarbonilo, grupo 1-penteniloxycarbonilo, grupo 2-propiniloxycarbonilo y grupo fenoxycarbonilo.

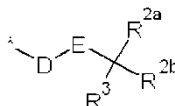
Entre estos, R es preferentemente un átomo de halógeno, grupo amino sin sustituir o sustituido, grupo alquilo C₁₋₈, OR¹ o SR¹.

El grupo amino sin sustituir o sustituido es preferentemente un grupo amino (NH₂) o grupo dialquilamino, el grupo alquilo C₁₋₈ es preferentemente un grupo alquilo C₁₋₄, OR¹ es preferentemente un grupo alcoxi C₁₋₄ y SR¹ es preferentemente un grupo alquiltio C₁₋₄.

n₂ en la fórmula (4) indica el número de R, y es un número entero de cualquiera de 0 a 3, preferentemente 0. Una pluralidad de R pueden ser iguales o diferentes cuando n₂ es 2 o más.

n₃ en la fórmula (5) indica el número de R y es 0 o 1.

En la fórmula (4) y la fórmula (5) indica grupo alcoxi C₂₋₄-alcoxi C₃₋₅, grupo alcoxi C₁₋₈-haloalcoxi C₁₋₈, o un grupo representado por la fórmula (Z-1).



(Z-1)

El grupo alcoxi C₂₋₄-alcoxi C₃₋₅ es un grupo en el que al menos un átomo de hidrógeno de un grupo alcoxi compuesto de 3 a 5 átomos de carbono está sustituido con un grupo alcoxi compuesto de 2 a 4 átomos de carbono. Ejemplos específicos del mismo incluyen un grupo 3-etoxipropoxi, grupo 2-etoxibutoxi, grupo 4-butoxibutoxi y grupo 1-butoxipentoxi.

En la fórmula (Z-1), el asterisco (*) indica un sitio de enlace.

Además, E representa un enlace sencillo o cadena de alquileo C₁₋₈.

Una cadena de alquileo C₁₋₈ es una cadena de alquileo compuesta de 1 a 8 átomos de carbono. Ejemplos específicos del mismo incluyen un grupo metileno, grupo etileno, grupo propileno, grupo butileno, grupo pentileno y grupo hexileno.

En la fórmula (Z-1), D representa un enlace sencillo o átomo de oxígeno.

En la fórmula (Z-1), R^{2a} y R^{2b} representan respectivamente e independientemente un grupo alcoxi C₁₋₈, grupo haloalcoxi C₁₋₈, grupo alcoxi C₁₋₈-alcoxi C₁₋₈, grupo alquiltio C₁₋₈, grupo haloalquiltio C₁₋₈ o grupo alcoxi C₁₋₈-alquiltio C₁₋₈. R^{2a} y R^{2b} pueden también formar juntos un anillo.

El grupo alcoxi C₁₋₈ es un grupo alcoxi compuesto de 1 a 8 átomos de carbono. Ejemplos específicos del mismo incluyen un grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo i-propoxi, grupo n-butoxi, grupo i-butoxi, grupo s-butoxi, grupo t-butoxi y grupo n-hexiloxi.

El grupo haloalcoxi C₁₋₈ es un grupo en el que al menos un átomo de hidrógeno de un grupo alcoxi C₁₋₈ está sustituido con un átomo de halógeno. Ejemplos específicos del mismo incluyen un grupo 1-cloroetoxi, grupo 2,2-dicloroetoxi y grupo perfluorobutoxi.

El grupo alcoxi C₁₋₈-alcoxi C₁₋₈ es un grupo en el que al menos un átomo de hidrógeno de un grupo alcoxi compuesto de 1 a 8 átomos de carbono está sustituido con un grupo alcoxi compuesto de 1 a 8 átomos de carbono. Ejemplos específicos del mismo incluyen un grupo metoximetoxi, grupo 2-metoxietoxi y grupo 2-etoximetoxi.

El grupo alquiltio C_{1-8} es un grupo alquiltio compuesto de 1 a 8 átomos de carbono. Ejemplos específicos del mismo incluyen un grupo metiltio, grupo etiltio, grupo n-propiltio, grupo i-propiltio, grupo n-butiltio, grupo i-butiltio, grupo s-butiltio y grupo t-butiltio.

- 5 El grupo haloalquiltio C_{1-8} es un grupo en que al menos un átomo de hidrógeno de un grupo alquiltio C_{1-8} está sustituido con un átomo de halógeno. Ejemplos específicos del mismo incluyen un grupo 1-cloroetiltio, grupo trifluorometiltio, grupo 2-bromoetiltio y grupo perfluoropropiltio.

- 10 El grupo alcoxi C_{1-8} -alquiltio C_{1-8} es un grupo en el que al menos un átomo de hidrógeno de un grupo alquiltio C_{1-8} está sustituido con un grupo alcoxi compuesto de 1 a 8 átomos de carbono. Ejemplos específicos del mismo incluyen un grupo 2-metoxietiltio, grupo etoximetiltio, grupo 2-isopropoxietiltio, grupo 2-metoxi-1-dimetiletiltio y grupo 1-etoxi-1-metiletiltio.

R^3 representa un átomo de hidrógeno o grupo alquilo C_{1-8} .

- 15 Ejemplos del grupo alquilo C_{1-8} son iguales a aquellos previamente explicados como los ejemplos de X.

Entre estos, Z es preferentemente el grupo alcoxi C_{2-4} -alcoxi C_{3-5} o el grupo representado por la fórmula (Z-1).

- 20 El derivado de tetrazoliloxima según la presente invención probablemente demuestra efectos de control de enfermedades de las plantas superior no demostrado por derivados de tetrazoliloxima convencionales como resultado de ser Het el grupo representado por la fórmula (4) o la fórmula (5).

- 25 El derivado de tetrazoliloxima representado por la fórmula (1) tiene estereoisómeros de la forma (E) y (Z) basados en un doble enlace carbono-nitrógeno de un resto oxima. Estos dos tipos de estereoisómeros y mezclas de los mismos también están incluidos en la presente invención. Normalmente, los productos sintetizados se obtienen en forma de la forma (Z) sola o como una mezcla de la forma (E) y la forma (Z). La mezcla de la forma (E) y la forma (Z) puede aislarse respectivamente en dos isómeros separando y purificando por una técnica conocida tal como cromatografía en gel de sílice. Tanto la forma (Z) como la forma (E) tienen actividad, y la forma (Z) es particularmente preferible.

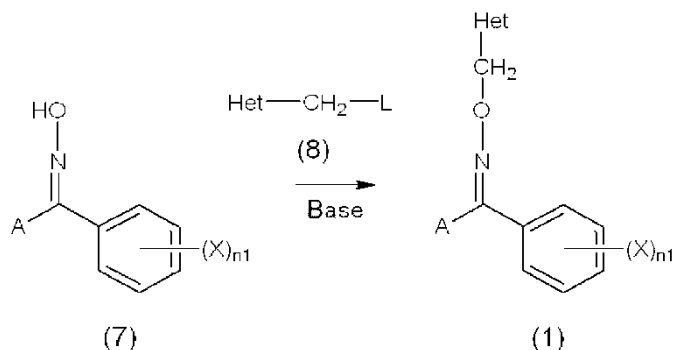
- 30 Una sal del derivado de tetrazoliloxima según la presente invención es una sal de un compuesto representado por la fórmula (1). No hay limitaciones particulares a la sal, a condición de que sea una sal agrícolamente y hortícolamente aceptable. Ejemplos de la misma incluyen sales de ácidos inorgánicos tales como clorhidratos, nitratos o sulfatos, y sales de ácidos orgánicos tales como acetatos, lactatos, propionatos o benzoatos.

- 35 (Método de producción de derivado de tetrazoliloxima y sal del mismo)

- El derivado de tetrazoliloxima representado por la fórmula (1) puede producirse en cumplimiento con un método descrito en, por ejemplo, la solicitud de patente sin examinar japonesa, primera publicación N° 2003-137875 o la publicación internacional n.º WO 03/016303.

- Concretamente, el derivado de tetrazoliloxima según la presente invención como se ha representado por la fórmula (1) puede obtenerse haciendo reaccionar un compuesto representado por la fórmula (7) con un compuesto representado por la fórmula (8) en presencia de una base.

45



En la fórmula (1), la fórmula (7) y la fórmula (8), A, X, Het y n1 son los mismos que se ha definido previamente, y L representa un grupo saliente tal como un átomo de halógeno.

50

Ejemplos de la base usada en la reacción incluyen bases inorgánicas tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidruro de sodio, carbonato sódico o carbonato de potasio, y bases orgánicas tales como trietilamina, 4-(dimetilamino)piridina, piridina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) o 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN). Únicamente puede usarse un tipo de las bases o al menos dos tipos de las mismas pueden usarse en combinación.

La cantidad de la base usada normalmente es 0,01 moles a 100 moles y preferentemente 0,1 moles a 5 moles basados en 1 mol del compuesto representado por la fórmula (7).

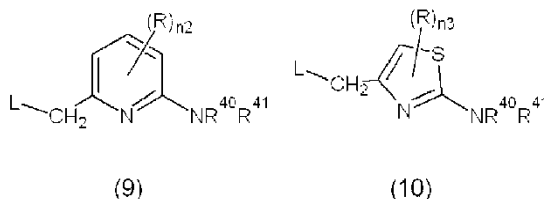
La reacción puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de un disolvente.

No hay limitaciones particulares al disolvente usado, a condición de que sea un disolvente inerte en la reacción. Ejemplos del mismo incluyen: disolventes basados en hidrocarburos tales como pentano, hexano, heptano, benceno, tolueno o xileno; disolventes basados en halógeno tales como diclorometano, cloroformo o tetracloruro de carbono; disolventes basados en nitrilo tales como acetonitrilo o propionitrilo; disolventes basados en éter tales como éter dietílico, dioxano o tetrahidrofurano; disolventes basados en amida tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida o N-metilpirrolidona; disolventes basados en sulfóxido tales como sulfóxido de dimetilo; agua; y disolventes mixtos de los mismos.

La temperatura cuando se lleva a cabo la reacción normalmente es -70 °C a +200 °C y preferentemente -20 °C a +100 °C. Aunque varía según la escala de reacción y similares, el tiempo de reacción normalmente es 30 minutos a 24 horas.

Además, la sal del compuesto representado por la fórmula (1) puede producirse permitiendo que un ácido actúe sobre el compuesto representado por la fórmula (1) según métodos rutinarios.

El derivado de tetrazoliloxima y la sal del mismo según la presente invención pueden producirse por un método en el que un compuesto representado por la fórmula (9) o la fórmula (10) se hace reaccionar, en lugar del compuesto representado por la fórmula (8), usando un procedimiento igual al descrito previamente para obtener un compuesto en el que se ha introducido un grupo piridina sustituido con amino o un grupo tiazóilo sustituido con amino, seguido de sustituir el grupo amino con un grupo que contiene Z como se ha descrito previamente. Además, R^{40} y R^{41} en la fórmula (9) o la fórmula (10) representan sustituyentes tales como un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo.



No hay limitaciones particulares al método usado para sustituir el grupo amino ($NR^{40}R^{41}$) con un grupo que contiene Z como se ha descrito previamente, y puede usarse una técnica conocida.

En las reacciones anteriormente mencionadas, el compuesto diana representado por la fórmula (1) y la sal del mismo pueden aislarse llevando a cabo un procedimiento posterior al tratamiento habitual tras completarse la reacción. Además, si es necesario purificar el producto, pueden realizarse procedimientos convencionalmente conocidos, tales como destilación, recristalización o cromatografía en columna.

El derivado de tetrazoliloxima representado por la fórmula (1) o la sal del mismo (que se denomina conjuntamente el "compuesto según la presente invención") posee acción fungicida contra una amplia variedad de tipos de hongos, tales como hongos que pertenecen a Oomycetes, Ascomycetes, Deuteromycetes o Basidiomycetes.

Así, un fungicida que contiene el compuesto según la presente invención como principio activo del mismo puede usarse para controlar diversas enfermedades de las plantas que se producen durante el cultivo de cultivos agrícolas y hortícolas que incluyen plantas en flor, céspedes y céspedes para pastos, por tratamiento de la semilla, pulverización foliar, aplicación al suelo, aplicación a la superficie del agua, o similares.

El fungicida puede usarse para controlar los siguientes, por ejemplo: mancha foliar por *Cercospora* (*Cercospora beticola*) o podredumbre de la raíz por *Aphanomyces* (*Aphanomyces cochlioides*) en remolacha azucarera; mancha foliar marrón (*Mycosphaerella arachidis*) o mancha foliar (*Mycosphaerella berkeleyi*) en cacahuetes; oídio (*Sphaerotheca fuliginea*), tizón gomoso del tallo (*Mycosphaerella melonis*), podredumbre por *Sclerotinia* (*Sclerotinia sclerotiorum*), moho gris (*Botrytis cinerea*), sarna (*Cladosporium cucumerinum*), o mildiu (*Pseudoperonospora cubensis*), en pepinos; moho gris (*Botrytis cinerea*), moho de las hojas (*Cladosporium fulvum*), podredumbre por *Pythium* (*Pythium aphanidermatum*), o tizón tardío (*Phytophthora infestans*), en tomates; moho gris (*Botrytis cinerea*), podredumbre negra (*Corynespora melongenae*) u oídio (*Erysiphe cichoracearum*), en berenjenas; podredumbre de las plántulas (*Pythium ultimum*) en espinaca; moho gris (*Botrytis cinerea*) u oídio (*Sphaerotheca aphanis*) en fresas; podredumbre del cuello (*Botrytis allii*) o moho gris (*Botrytis cinerea*) en cebollas; podredumbre del tallo (*Sclerotinia sclerotiorum*) o moho gris (*Botrytis cinerea*) en judías; oídio (*Podosphaera leucotricha*), sarna (*Venturia inaequalis*), o tizón de la flor (*Monilinia mali*), en manzanas;

oídio (*Phyllactinia kakicola*), antracnosis (*Gloeosporium kaki*) o mancha foliar angular (*Cercospora kaki*), en caquis; podredumbre marrón (*Monilinia fructicola*) en melocotones y cerezas; moho gris (*Botrytis cinerea*), oídio (*Uncinula necator*), pudrición de frutos maduros (*Glomerella cingulata*), o mildiu (*Plasmopara viticola*), en uvas; sarna (*Venturia nashicola*), roya (*Gymnosporangium asiaticum*) o mancha negra (*Alternaria kikuchiana*), en peras; tizón gris (*Pestalotia theae*) o antracnosis (*Colletotrichum theae-sinensis*) en hojas del té; sarna (*Elsinoe fawcetti*), moho azul (*Penicillium italicum*), moho verde común (*Penicillium digitatum*) o moho gris (*Botrytis cinerea*) en cítrico; oídio (*Erysiphe graminis* f. sp. *hordei*) o añublo de los granos (*Ustilago nuda*) en cebada;

Tizón por *Fusarium* (*Gibberella zeae*), roya de la hoja (*Puccinia recondita*), mancha foliar (*Cochliobolus sativus*), mancha de la cáscara (*Leptosphaeria nodorum*), mancha ocular (*Pseudocercospora herpotrichoides*), oídio (*Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*), moho de la nieve rosa (*Micronectriella nivalis*), o podredumbre de la raíz con oscurecimiento (*Pythium iwayamai*), en trigo; marchitamiento (*Pyricularia oryzae*), tizón de la vaina (*Rhizoctonia solani*), enfermedad por Bakanae (*Gibberella fujikuroi*), mancha marrón (*Cochliobolus nyabeanus*), o tizón de la planta de semillero (*Pythium graminicola*), en arroz; tinción púrpura (*Cercospora kikuchii*), mildiu (*Peronospora manshurica*), o podredumbre de la raíz y el tallo por *Phytophthora* (*Phytophthora sojae*), en soja; tizón tardío (*Phytophthora infestans*) en patatas; hernia (*Plasmodiophora brassicae*) en plantas crucíferas; podredumbre del tallo por *Sclerotinia* (*Sclerotinia sclerotiorum*), u oídio (*Erysiphe cichoracearum*) en tabaco; moho gris (*Botrytis cinerea*) en tulipanes; tizón de la nieve por *Sclerotinia* (*Sclerotinia borealis*) o tizón bacteriano de los brotes (*Pythium aphanidermatum*) en agrostis; oídio (*Erysiphe graminis*) en pasto ovillo.

Además, el compuesto según la presente invención también es eficaz contra microorganismos que son resistentes a metalaxilo tales como *Phytophthora infestans* en patatas y tomates, *Pseudoperonospora cubensis* en pepinos o *Plasmopara viticola* en uvas, además de microorganismos que son resistentes a fungicidas basados en estrobilurina (tales como kresoxim-metilo o azoxistrobina) tales como *Pseudoperonospora cubensis* en pepinos o *Plasmopara viticola* en uvas.

Ejemplos de enfermedades para los que la aplicación del compuesto según la presente invención es preferible incluyen numerosos tipos de enfermedades producidas por Oomycetes como se ejemplifica por *Plasmopara viticola* en uvas, *Pseudoperonospora cubensis* en calabazas, *Phytophthora infestans* en patatas y tomates, *Pythium aphanidermatum* en pastos y *Aphanomyces cochlioides* en remolacha azucarera.

El compuesto según la presente invención también puede usarse como agente anti-podredumbre para prevenir la adhesión de organismos acuáticos a artículos sumergidos en agua tales como fondos de barcos o redes de pesca.

Además, algunos productos intermedios producidos en el proceso de producción del compuesto según la presente invención demuestran actividad fungicida.

Además, el compuesto según la presente invención también puede usarse como fungicida o agente anti-moho de paredes, bañeras, zapatos o tela mezclando el compuesto en pintura, fibras, o similares.

2) Fungicida

El fungicida según la presente invención contiene, como principio activo del mismo, al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en los derivados de tetrazoliloxima representados por la fórmula (1) o las sales del mismo.

El fungicida según la presente invención puede consistir solo en el compuesto según la presente invención o puede consistir en el compuesto según la presente invención y otros componentes.

El fungicida según la presente invención puede formularse en una forma que puede adoptarse por un producto químico agrícola corriente, tal como un polvo humectable, gránulo, polvo, emulsión, solución acuosa, suspensión o agente capaz de fluir.

Los aditivos y/o vehículos pueden usarse en preparaciones sólidas, ejemplos de los cuales incluyen polvos vegetales tales como polvo de soja o polvo de trigo, polvos finos minerales tales como tierra de diatomeas, apatita, yeso, talco, bentonita, pirofilita o arcilla, y compuestos orgánicos o inorgánicos tales como benzoato de sodio, urea o sulfato de sodio.

Pueden usarse disolventes tales como fracciones de aceite tales como queroseno, xileno o nafta disolvente, ciclohexano, ciclohexanona, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, alcohol, acetona, tricloroetileno, metilisobutilcetona, aceite mineral, aceite vegetal o agua en preparaciones líquidas.

Además, puede añadirse un tensioactivo al fungicida según la presente invención según sea necesario para obtener una forma uniforme y estable. Ejemplos del tensioactivo incluyen: tensioactivos no iónicos tales como alquil fenil éteres añadidos a polioxietileno, alquil éteres añadidos a polioxietileno, ésteres de ácidos grasos superiores añadidos a polioxietileno, ésteres de ácidos grasos superiores añadidos a polioxietileno, o triestiril fenil éter añadido

a polioxi-etileno; sales de éster de ácido sulfúrico de alquil fenil éteres añadidos a polioxi-etileno, sulfonatos de alquilbenceno, sales de éster de ácido sulfúrico de alcoholes superiores, sulfonatos de alquilnaftaleno, policarboxilatos, sulfonatos de lignina, condensados de formaldehído de sulfonatos de alquilnaftaleno y copolímeros de i-butileno-anhídrido maleico.

5 Aunque no hay limitaciones particulares a la cantidad del principio activo en el fungicida, la cantidad es preferentemente del 0,5 % en masa al 95 % en masa y más preferentemente del 2 % en masa al 70 % en masa basado en la masa total del fungicida.

10 En el caso de que el fungicida según la presente invención sea un polvo humectable, la emulsión o agente capaz de fluir puede usarse como suspensión o emulsión diluyendo con agua a una concentración prescrita. Además, en el caso de que el fungicida según la presente invención sea un polvo o gránulos, puede usarse pulverizando directamente sobre las plantas.

15 En el caso de aplicar diluyendo un polvo humectable, emulsión, suspensión, solución o gránulos dispersables en agua con agua, la concentración aplicada es 1 ppm a 1000 ppm y preferentemente 10 ppm a 250 ppm.

20 Aunque la cantidad aplicada del fungicida según la presente invención varía según las condiciones climáticas, la forma de preparación, tiempo de aplicación, método de aplicación, localización aplicada, enfermedad de control objetivo, cultivo objetivo, o similares, la cantidad aplicada normalmente es 1 g a 1.000 g y preferentemente 10 g a 100 g como la cantidad de compuesto de principio activo por hectárea.

25 El fungicida según la presente invención puede usarse mezclando con otros fungicidas, insecticidas, miticidas, reguladores del crecimiento de las plantas, o similares.

Ejemplos típicos de otros fungicidas, insecticidas, miticidas y reguladores del crecimiento de las plantas que pueden usarse mezclando con el fungicida según la presente invención incluyen los siguientes.

<Fungicidas>

30 Agentes de cobre: cloruro de cobre básico, sulfato de cobre básico, o similares.
Agentes de azufre: tiuram, zineb, maneb, mancozeb, ziram, propineb, policarbamato, o similares.
Agentes de polihaloalquiltio: captan, folpet, diclorfluanida, o similares.
Agentes de organocloro: clorotalonilo, ftalida, o similares.
35 Agentes de organofósforo: IBP, EDDP, tolclofos-metilo, pirazofos, fosetilo, o similares.
Agentes de bencimidazol: tiofanato-metilo, benomilo, carbendazim, tiabendazol, o similares.
Agentes de dicarboxiimida: iprodiona, procimidona, vinclozolina, fluoroimida, o similares.
Agentes de carboxiamida: oxicarboxina, mepronilo, flutolanilo, tecloftalam, triclamida, pencicuron, o similares.
Agentes de acilalanina: metalaxilo, oxadixilo, furalaxilo, o similares.
40 Fungicidas basados en estrobilurina: azoxistrobina, kresoxim-metilo, piraclostrobina, trifloxistrobina, piribencarb, famoxadona, fenamidona, o similares.

Agentes de anilino-pirimidina: andoprin, mepanipirim, pirimetanilo, ciprodinilo, o similares.

45 Agentes de SBI: triadimefon, triadimenol, bitertanol, miclobutanilo, hexaconazol, propiconazol, triflumizol, procloraz, pefurazoato, fenarimol, pirifenox, triforina, flusilazol, etaconazol, diclobutrazol, fluotrimazol, flutriafero, penconazol, diniconazol, imazalilo, tridemorf, fenpropimorf, butiobato, epoxiconazol, metconazol, protioconazol, espiroxamina, fenhexamida, piributicarb, o similares.

50 Agentes antibióticos: polioxina, blasticidina S, kasugamicina, validamicina, sulfato de dihidroestreptomicina, o similares.

Agentes basados en anilida: boscalid, pentiopirad, fluopiram, bixafeno, o similares.

55 Agentes basados en guanidina: clorhidrato de iminoctadina, albesilato de iminoctadina, dodina, guazatina, o similares.

Agentes basados en valina: dimetomorf, flumorf, iprovalicarb, bentiavalicarb, mandipropamida, o similares.

60 Otros fungicidas: cimoxanilo, ciazofamid, amisulbrom, propamocarb, fluazinam, acetato de propamocarb, etapoxam, fluopicolida, zoxamida, ciflufenamida, metrafenona, proquinazid, hidroxiisoxazol, metasulfocarb, anilazina, isoprotilano, ferimzona, probenazol, tiadinilo, acibenzolar-S-metilo, isotianilo, piroquilona, ftalida, triciclazol, carpropamida, fenoxanilo, diclocimet, fluazinam, fludioxonilo, pirrolnitrina, hidroxiisoxazol, flusulfamida, dietofencarb, quintoceno, metasulfocarb, anilazina, quinometionato, ditianona, dinocap, diclomezina, ácido oxolínico, lecitina,
65 bicarbonato sódico, fenaminosulf, óxido de fenazina, o similares.

<Insecticida/miticidas>

Insecticidas basados en organofósforo y carbamato: fention, fenitrothion, diazinona, clorpirifos, ESP, vamidotion, fentoato, dimetoato, formotion, malation, triclofon, tiometon, fosmet, diclorvos, acefato, EPBP, metil-paration, oxidemetona-metilo, etion, salition, cianofos, isoxation, piridafention, fosadona, metidation, sulprofos, clorfenvinfos, tetraclorvinfos, dimetilvinfos, propafos, isofenfos, etil-tiometona, profenofos, piraclofos, monocrotofos, azinfos-metilo, aldicarb, metomilo, tiodicarb, carbofurano, carbosulfan, benfuracarb, furatiocarb, propoxur, BPMC, MTMC, MIPC, carbarilo, pirimicarb, etiofencarb, fenoxicarb, o similares.

Insecticidas basados en piretroides: permetrina, cipermetrina, deltametrina, fenvalerato, fenpropatrina, piretrina, aletrina, tetrametrina, resmetrina, dimetrina, propatrina, fenotrina, protrina, fluvalinato, ciflutrina, cihalotrina, flucitrinato, etofenprox, cicloprotrina, tralometrina, silafluofeno, flufenprox, acrinatrina, o similares.

Otros insecticidas basados en benzoilurea: diflubenzuron, clorfluazuron, hexaflumuron, triflumuron, tetrabenzuron, flufenoxuron, flucicloxuron, buprofezin, piriproxifeno, metopreno, benzoepina, diafentiuron, acetamiprid, imidacloprid, nitenpiram, fipronilo, cartap, tiociclam, bensultap, sulfato de nicotina, rotenona, metaldehído, emamectina, flubendiamida, espinosad, aceite para máquinas, agroquímicos microbianos tales como BT o virus patógenos de insecto, o similares.

Nematocidas: fenamifos, fostiazato, o similares.

Miticidas: clorobencilato, fenisobromolato, dicofol, amitraz, BPPS, benzomato, hexitiazox, óxido de fenbutatina, polinactina, quinometionato, CPCBS, tetradifon, avermectina, milbemectina, clofentezina, cihexatina, piridabeno, fenpiroximato, tebufenpirad, pirimidifeno, fenotiocarb, dienocloro, fluacipirim, o similares.

<Reguladores del crecimiento de plantas>

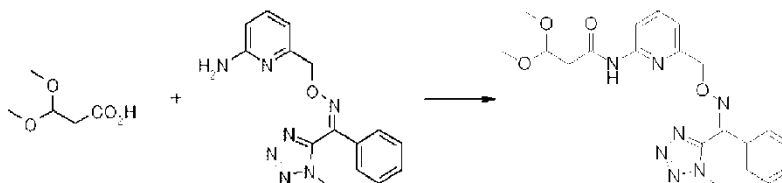
Giberelinas (tales como giberelina A3, giberelina A4, giberelina A7), IAA, NAA, o similares.

Ejemplos

La presente invención se explicará en más detalle indicando ejemplos de la misma. Sin embargo, la presente invención no se limita a los ejemplos.

Ejemplo experimental 1

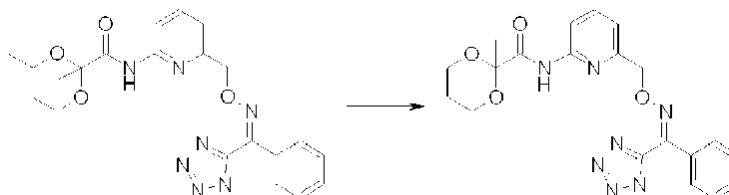
Producción de (Z)-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)fenilmetanona-o-[2-(2,2-dimetoxietanocarbonilamino)piridin-6-ilmetil]oxima



Se disolvieron 0,18 g (1,35 mmoles) de 3,3-dimetoxi-propionato en 10 ml de cloruro de metileno, seguido por la adición de 0,16 g (1,35 mmoles) de cloruro de pivaloilo y 0,16 g (1,50 mmoles) de trietilamina y agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. A continuación se añadieron 0,14 g (0,45 mmoles) de (Z)-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)fenilmetanona-o-[2-aminopiridin-6-ilmetil]oxima, seguido por la agitación durante la noche a temperatura ambiente. Después de separar por destilación el disolvente, el producto en bruto resultante se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice (eluyente: hexano: acetato de metilo = 1:1 (v/v)) para obtener 0,13 g del compuesto diana.

Ejemplo experimental de referencia 2

Producción de (Z)-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)fenilmetanona-o-[2-(2-metil-1,3-dioxan-2-il-carbonilamino)piridin-6-ilmetil]oxima

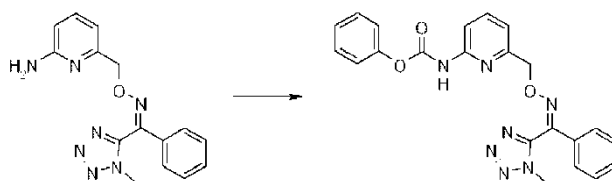


Se disolvieron 0,50 g (1,10 mmoles) de (Z)-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)fenilmetanona-o-[2-(1,1-dietoxietanocarbonilamino)piridin-6-ilmetil]oxima producida usando un procedimiento similar al del Ejemplo experimental 1 en 20 ml de tolueno, seguido por la adición de 0,10 g (1,32 mmoles) de 1,3-propanodiol y 0,05 g (0,29 mmoles) de p-toluenosulfonato y reflujo mientras que se calentaba durante la noche. Después de separar por destilación el disolvente, el producto en bruto resultante se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 0,38 g del compuesto diana.

Ejemplo experimental 3

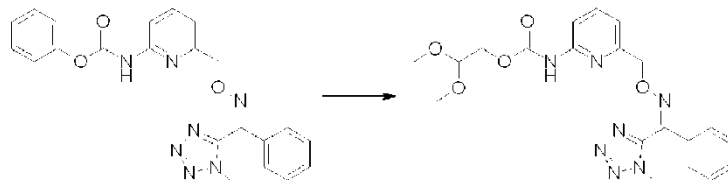
Producción de (Z)-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)fenilmetanona-o-[2-(2,2-dimetoxietoxycarbonilamino)piridin-6-ilmetil]oxima

i) Producción de (Z)-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)fenilmetanona-o-[2-(fenoxycarbonilamino)piridin-6-ilmetil]oxima



Se disolvieron 5,59 g (18,07 mmoles) de (Z)-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)fenilmetanona-o-(2-aminopiridin-6-ilmetil)oxima y 1,79 g (22,58 mmoles) de piridina en cloruro de metileno (80 ml), seguido por la adición gota a gota a solución de cloruro de metileno (50 ml) que contenía 3,53 g (22,58 mmoles) de cloroformiato de fenilo durante el transcurso de 1 hora. Tras completarse la adición gota a gota, la solución de reacción se agitó durante 18 horas a temperatura ambiente. Entonces se añadieron cloruro de metileno (200 ml) y agua (100 ml) a la solución de reacción y se lavó una fase orgánica con una solución salina saturada, seguido de secado por la adición de sulfato de magnesio y concentrando a presión reducida. El producto en bruto resultante se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice (eluyente: hexano:acetato de etilo = 4:1 (v/v)) para obtener 6,12 g del compuesto diana.

ii) Producción de (Z)-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)fenilmetanona-o-[2-(2,2-dimetoxietoxycarbonilamino)piridin-6-ilmetil]oxima



Se disolvieron 0,25 g (0,58 mmoles) de (Z)-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)fenilmetanona-o-[2-(fenoxycarbonilamino)piridin-6-ilmetil]oxima y 0,12 g (1,16 mmoles) de 2,2-dimetoxietanol en tetrahidrofurano (5 ml), seguido por la adición de 0,11 g (0,70 mmoles) de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno y agitación durante 2 días a temperatura ambiente. La solución de reacción se concentró entonces a presión reducida. El producto en bruto resultante se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 0,25 g del compuesto diana.

Ejemplos del derivado de tetrazoliloxima según la presente invención que pueden producirse usando procedimientos similares a aquellos mencionados anteriormente se enumeran en las Tablas 1 a 5. Las unidades de punto de fusión (pf) indicadas en las columnas de Propiedad física de las tablas son °C. El término "ACEITE VISC." indica un aceite viscoso y el término "AMR" indica un compuesto amorfo. Además, el término "nD_{20,7} 1,5438", por ejemplo, indica que el índice de refracción a 20,7 °C es 1,5438.

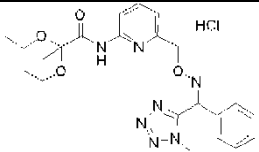
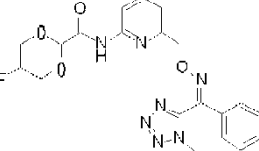
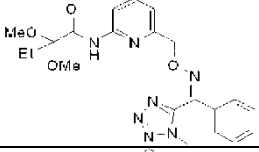
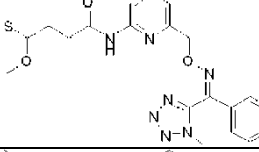
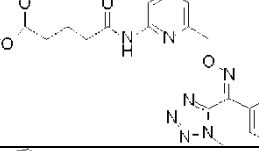
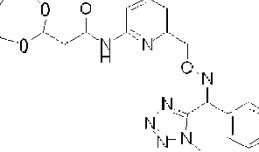
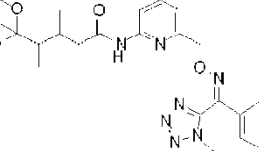
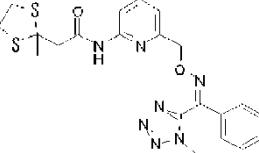
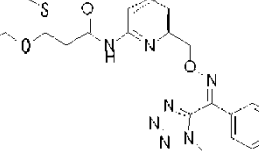
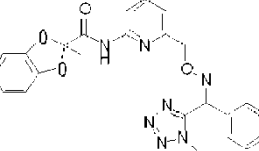
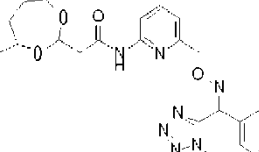
Además, las Tablas 1 a 5 indican simplemente una porción del derivado de tetrazoliloxima según la presente invención que puede producirse usando procedimientos similares a aquellos mencionados anteriormente. Puede entenderse fácilmente por un experto en la materia a partir de las descripciones de la presente descripción que otros compuestos incapaces de ser específicamente indicados en la presente descripción, concretamente aquellos sustituidos con diversos grupos que no se desvían del significado y alcance según la presente invención, también pueden producirse y usarse.

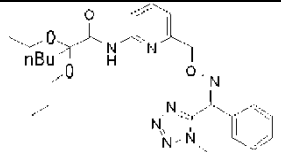
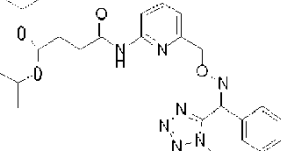
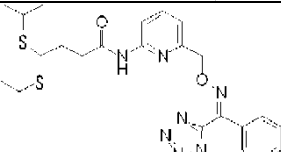
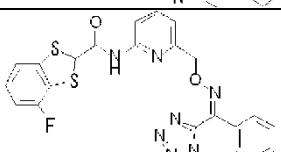
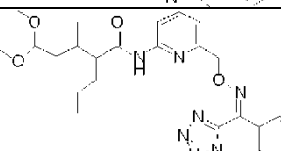
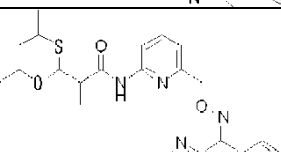
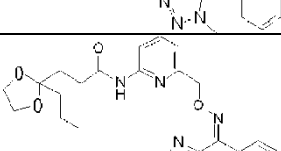
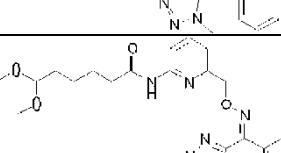
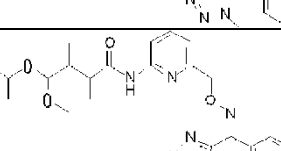
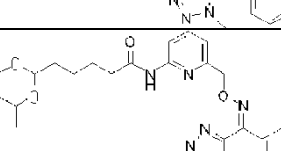
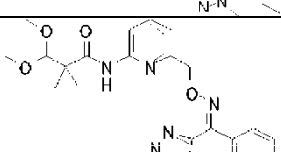
Tabla 1

Compuesto n.º	Estructura química	Propiedad física	RMN ¹ H
a-1		ACEITE VISC.	1,30 (t, 6H), 3,65-3,81 (m, 4H), 4,00 (s, 3H), 4,93 (s, 1H), 5,29 (s, 2H), 7,04 (d, 1H), 7,34-7,53 (m, 5H), 7,72 (t, 1H), 8,19 (d, 1H), 8,85 (s a, 1H)
a-2		ACEITE VISC.	2,75 (d, 2H), 3,50 (s, 6H), 3,99 (s, 3H), 4,77 (t, 1H), 5,27 (s, 2H), 7,00 (d, 1H), 7,34-7,53 (m, 5H), 7,68 (t, 1H), 8,12 (d, 1H), 8,54 (s a, 1H)
a-3		pf 88-90	-
Ref. a-4		ACEITE VISC.	3,99 (s, 3H), 4,04-4,17 (m, 4H), 5,29 (s, 2H), 5,30 (s, 1H), 7,06 (d, 1H), 7,35-7,52 (m, 5H), 7,73 (t, 1H), 8,18 (d, 1H), 8,75 (s a, 1H)
Ref. a-5		AMR	1,65 (s, 3H), 4,00 (s, 3H), 4,02-4,16 (m, 4H), 5,29 (s, 2H), 7,05 (d, 1H), 7,35-7,53 (m, 5H), 7,73 (t, 1H), 8,20 (d, 1H), 8,90 (s a, 1H)
a-6		ACEITE VISC.	1,26 (t, 6H), 2,74 (d, 2H), 3,55-3,98 (m, 4H), 4,08 (s, 3H), 4,89 (t, 1H), 5,26 (s, 2H), 6,99 (d, 1H), 7,34-7,52 (m, 5H), 7,68 (t, 1H), 8,11 (d, 1H), 8,84 (s a, 1H)
Ref. a-7		ACEITE VISC.	2,82 (d, 2H), 3,89-4,16 (m, 4H), 3,99 (s, 3H), 5,25 (t, 1H), 5,27 (s, 2H), 7,01 (d, 1H), 7,34-7,52 (m, 5H), 7,69 (t, 1H), 8,14 (d, 1H), 8,89 (s a, 1H)
a-8		nD 20,7 1,5438	-
a-9		nD 20,7 1,5490	-
Ref. a-10		ACEITE VISC.	Mezcla de diaestereómeros A:B = 4:6 1,30(A) y 1,34 (B) (d, 3H), 2,79(A) y 2,83 (B) (d, 2H), 3,46-3,55 (A y B) (m, 1H), 3,99 (A y B) (s, 3H), 3,99-4,34 (A y B) (m, 2H), 5,27 (A y B) (s, 2H), 5,30 (A) y 5,41 (B) (t, 1H), 7,00 (A y B) (d, 1H), 7,35-7,52 (A y B) (m, 5H), 7,70 (A y B) (t, 1H), 8,15 (A y B) (d, 1H), 8,84 (A y B) (s a, 1H)

Ref. a-11		ACEITE VISC.	Mezcla de diaestereómeros A:B = 1:1 0,98 (A y B) (t, 3H), 1,50-1,75 (A y B) (m, 2H), 2,79(A) y 2,83(B) (d, 2H), 3,55-3,64 (A y B) (m, 1H), 3,98 (A y B) (s, 3H), 3,99-4,22 (A y B) (m, 2H), 5,27 (A y B) (s, 2H), 5,28(A) y 5,36(B) (t, 1H), 7,00 (A y B) (d, 1H), 7,35-7,53 (A y B) (m, 5H), 7,69 (A y B) (t, 1H), 8,15 (A y B) (d, 1H), 8,75 (A y B) (s a, 1H)
Ref. a-12		ACEITE VISC.	Mezcla de diaestereómeros A:B = 1:1 1,17-1,35 (A y B) (m, 6H), 2,81 (A y B) (dd, 2H), 3,73 (A y B) (q, 1H), 3,98 (A y B) (s, 3H), 4,23 (A y B) (q, 1H), 5,23 (A) (t, 1H), 5,27 (A y B) (s, 2H), 5,41 (B) (t 1H), 7,01 (A y B) (d, 1H), 7,35-7,53 (A y B) (m, 5H), 7,70 (A y B) (t, 1H), 8,16 (A y B) (d, 1H), 8,90 (A y B) (s a, 1H)
Ref. a-13		ACEITE VISC.	1,31 (d, 3H), 1,37 (s, 3H), 2,80 (q, 1H), 3,97-4,16 (m, 4H), 4,01 (s, 3H), 5,28 (s, 2H), 7,00 (d, 1H), 7,34-7,53 (m, 5H), 7,69 (t, 1H), 8,15 (d, 1H), 8,88 (s a, 1H)
Ref. a-14		pf 107-108	-
Ref. a-15		AMR	0,75 (s, 3H), 0,99 (s, 3H), 2,78 (d, 2H), 3,51 (d, 2H), 3,70 (d, 2H), 3,97 (s, 3H). 4,85 (t, 1H), 5,27 (s, 2H), 7,00 (d, 1H), 7,35-7,53 (m, 5H), 7,68 (t, 1H), 8,14 (d, 1H), 8,86 (s a, 1H)
Ref. a-16		ACEITE VISC.	1,47 (s, 3H), 2,78 (s, 2H), 4,01 (s, 3H), 4,07 (s, 4H), 5,28 (s, 2H), 7,00 (d, 1H), 7,35-7,53 (m, 5H), 7,69 (t, 1H), 8,13 (d, 1H), 8,80 (s a, 1H)
a-17		AMR	2,04 (dt, 2H), 2,48 (t, 2H), 3,36 (s, 6H), 3,98 (s, 3H), 4,46 (t, 1H), 5,26 (s, 2H), 7,00 (d, 1H), 7,34-7,53 (m, 5H), 7,69 (t, 1H), 8,11 (s a, 1H), 8,12 (d, 1H)
a-18		ACEITE VISC.	1,26 (t, 6H), 1,58 (s, 3H), 3,49-3,67 (m, 4H), 4,01 (s, 3H), 5,30 (s, 2H), 7,04 (d, 1H), 7,35-7,53 (m, 5H), 7,72 (t, 1H), 8,23 (d, 1H), 9,13 (s a, 1H)
a-19		ACEITE VISC.	1,57(s, 3H), 3,23 (s, 6H), 4,00 (s, 3H), 5,30 (s, 2H), 7,05 (d, 1H), 7,35-7,52 (m, 5H), 7,73 (t, 1H), 8,24 (d, 1H), 9,10 (s a, 1H)
a-20		ACEITE VISC.	1,18-1,29 (m, 9H), 2,73 (dc 1H), 3,53-3,83 (m, 4H), 3,98 (s, 3H), 4,57 (d, 1H), 5,27 (s, 2H), 6,99 (d, 1H), 7,34-7,53 (m, 5H), 7,68 (t, 1H), 8,13 (d, 1H), 8,70 (s a, 1H)

a-21		nD 20,5 1,5410	-
a-22		ACEITE VISC.	1,31 (t, 6H), 2,66-2,80 (m, 4H), 4,02 (s, 3H), 4,47 (s, 1H), 5,29 (s, 2H), 7,03 (d, 1H), 7,31-7,52 (m, 5H), 7,71 (t, 1H), 8,10 (d, 1H), 8,88 (s a, 1H)
Ref. a-23		AMR	2,09-2,14 (m, 2H), 2,75-2,81 (m, 2H), 3,13-3,22 (m, 2H), 4,00 (s, 3H), 4,51 (s, 1H), 5,28 (s, 2H), 7,04 (d, 1H), 7,35-7,52 (m, 5H), 7,72 (t, 1H), 8,15 (d, 1H), 8,78 (s a, 1H)
Ref. a-24		AMR	1,45-1,52 (m, 1H), 1,58 (s, 3H), 2,02-2,08 (m, 1H), 3,87-4,16 (m, 4H), 4,00 (s, 3H), 5,29 (s, 2H), 7,05 (d, 1H), 7,35-7,52 (m, 5H), 7,74 (t, 1H), 8,23 (d, 1H), 8,70 (s a, 1H)
Ref. a-25		AMR	1,53 (s, 3H), 1,61-1,74 (m, 4H), 3,69-3,90 (m, 4H), 4,00 (s, 3H), 5,30 (s, 2H), 7,04 (d, 1H), 7,35 (m, 5H), 7,73 (t, 1H), 8,23 (d, 1H), 9,08 (s a, 1H)
a-26		ACEITE VISC.	1,26 (t, 3H), 1,35 (t, 3H), 2,66 (q, 2H), 3,57-3,67 (m, 1H), 3,97-4,08 (m, 1H), 4,00 (s, 3H), 4,96 (s, 1H), 5,23 (s, 2H), 7,05 (d, 1H), 7,34-7,52 (m, 5H), 7,73 (t, 1H), 8,21 (d, 1H), 8,84 (s a, 1H)
Ref. a-27		ACEITE VISC.	1,58 (s, 3H), 1,59-1,77 (m, 6H), 3,67-3,95 (m, 4H), 4,00 (s, 3H), 5,30 (s, 2H), 7,06 (d, 1H), 7,35-7,52 (m, 5H), 7,73 (t, 1H), 8,24 (d, 1H), 9,11 (s a, 1H)
Ref. a-28		ACEITE VISC.	1,63 (s, 3H), 3,78-3,96 (m, 8H), 4,00 (s, 3H), 5,34 (s, 2H), 7,05 (d, 1H), 7,35-7,53 (m, 5H), 7,73 (t, 1H), 8,21 (d, 1H), 9,11 (s a, 1H)
a-29		nD 20,7 1,5411	-
a-30		ACEITE VISC.	1,30 (t, 3H), 1,64 (s, 3H), 3,63-3,70 (m, 2H), 3,92 (q, 2H), 4,02 (s, 3H), 5,30 (s, 2H), 7,06 (d, 1H), 7,34-7,52 (m, 5H), 7,73 (t, 1H), 8,19 (d, 1H), 8,96 (s a, 1H)
a-31		nD 20,2 1,5450	-
a-32		nD 20,4 1,5475	-

a-33		pf 70-73	-
Ref. a-34			
a-35			
a-36			
a-37			
Ref. a-38			
a-39			
Ref. a-40			
a-41			
Ref. a-42			
Ref. a-43			

a-44			
a-45			
a-46			
Ref. a-47			
a-48			
a-49			
Ref. a-50			
a-51			
a-52			
a-53			
a-54			

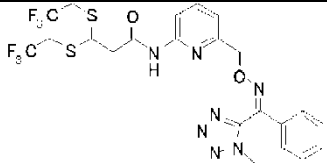
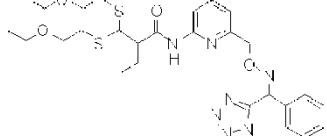
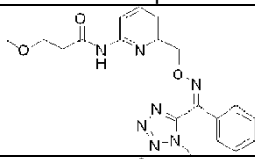
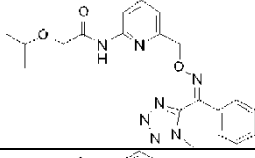
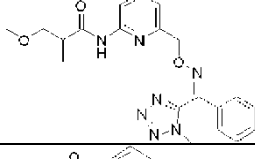
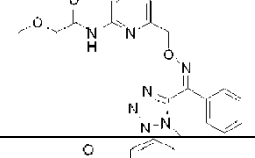
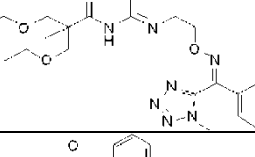
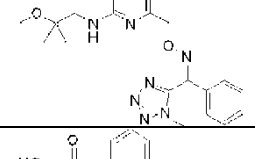
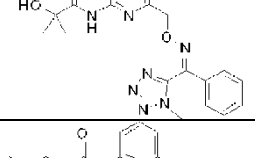
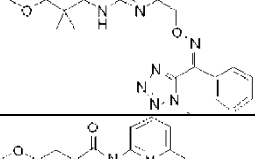
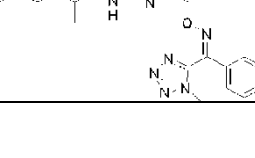
a-55			
a-56			

Tabla 2

Compuesto n.º	Estructura química	Propiedad física	RMN ¹ H
Ref. b-1		nD ₂₀ ,4 1,5733	-
Ref. b-2		ACEITE VISC.	1,27 (d, 6H), 3,75 (sev, 1H), 4,01 (s, 3H), 4,07 (s, 2H), 5,30 (s, 2H), 7,03 (d, 1H), 7,34-7,52 (m, 5H), 7,70 (t, 1H), 8,17 (d, 1H), 8,88 (s a, 1H).
Ref. b-3		pf 66-68	-
Ref. b-4		ACEITE VISC.	1,12 (d, 3H), 3,14 (s, 3H), 3,54 (q, 1H), 3,65 (s, 3H), 4,94 (s, 2H), 6,69 (d, 1H), 7,04-7,18 (m, 5H), 7,37 (t, 1H), 7,84 (d, 1H), 8,53 (s, 1H).
b-5		ACEITE VISC.	1,25 (t, 6H), 1,26 (s, 3H), 3,58 (q, 4H), 3,61 (d, 2H), 3,64 (d, 2H), 3,98 (s, 2H), 5,27 (s, 2H), 6,97 (d, 1H), 7,34-7,53 (m, 5H), 7,66 (dd, 1H), 8,14 (d, 1H), 9,79 (s, 1H)
Ref. b-6		pf 104-105	-
Ref. b-7		pf 144-146	-
Ref. b-8		pf 60-61	-
Ref. b-9		AMR	1,26 (d, 3H), 1,73-1,98 (m, 2H), 2,62-2,65 (m, 1H), 3,34 (s, 3H), 3,43-3,47 (m, 3H), 3,98 (s, 3H), 5,27 (s, 2H), 7,00 (d, 1H), 7,35-7,52 (m, 5H), 7,71 (t, 1H), 8,16 (d, 1H),

Ref. b-10		pf 86-87	-
Ref. b-11		ACEITE VISC.	1,67-1,86 (m, 4H), 2,22-2,49 (m, 2H), 3,33 (s, 3H), 3,42 (t, 2H), 3,97 (s, 3H), 5,25 (s, 2H), 7,01 (d, 1H), 7,34-7,51 (m, 5H), 7,73 (t, 1H), 8,20 (d, 1H), 8,96 (s, 1H).
Ref. b-12		AMR	(m, 2H), 2,56 (t, 2H), 3,40 (s, 3H), 3,50 (t, 3H), 3,95 (s, 3H), 5,25 (s, 2H), 6,90 (s, 1H), 7,35-7,54 (m, 5H), 9,56 (s a, 1H)
Ref. b-13			
Ref. b-14			
Ref. b-15			
Ref. b-16			
Ref. b-17			
Ref. b-18			
Ref. b-19			
Ref. b-20			

b-21			
Ref. b-22			
Ref. b-23			
b-24			
Ref. b-25			
b-26			
Ref. b-27			
Ref. b-28			
b-29			
Ref. b-30			
Ref. b-31			

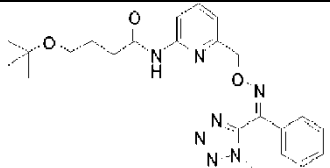
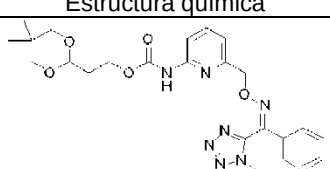
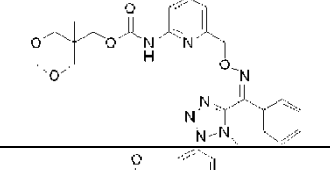
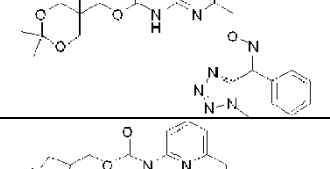
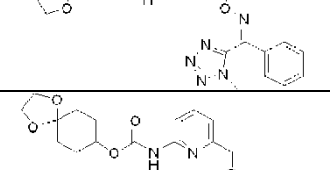
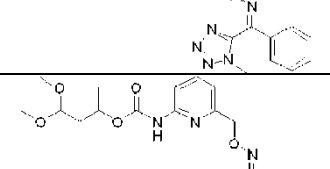
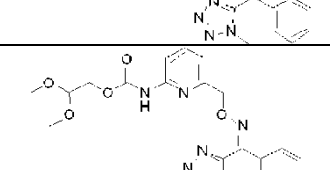
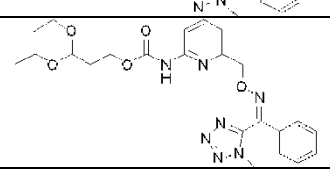
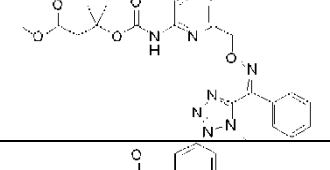
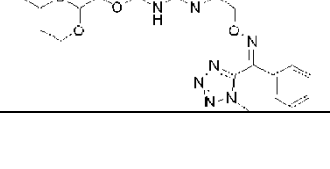
Ref. b-32			
-----------	---	--	--

Tabla 3

Compuesto n.º	Estructura química	Propiedad física	RMN ¹ H
Ref. c-1		AMR	0,73 (s, 3H), 1,19 (s, 3H), 2,03 (dt, 2H), 3,42 (d, 2H), 3,61 (d, 2H), 3,98 (s, 3H), 4,33 (t, 2H), 4,58 (t, 1H), 5,28 (s, 2H), 6,96 (d, 1H), 7,32-7,53 (m, 8H), 7,68 (t, 1H), 7,90 (d, 1H)
Ref. c-2		AMR	0,88 (s, 3H), 3,47 (d, 2H), 3,86 (d, 2H), 3,97 (s, 3 H), 4,34 (s, 2H), 4,68 (d, 1H), 4,98 (d, 1H), 5,26 (s, 2H), 6,97 (d, 1H), 7,35-7,53 (m, 6H), 7,69 (1, 1H), 7,90 (d, 1H)
Ref. c-3		ACEITE VISC.	0,89 (s, 3H), 1,41 (s, 3H), 1,45 (s, 3H), 3,64 (d, 2H), 3,69 (d, 2H), 3,97 (s, 3H), 4,30 (s, 2H), 5,26 (s, 2H), 6,97 (d, 1H), 7,34-7,52 (m, 6H), 7,69 (t, 1H), 7,90 (d, 1H)
Ref. c-4		pf 104-105	-
Ref. c-5		AMR	1,65-1,98 (m, 8H), 3,93-4,00 (m, 4H), 3,98 (s, 3H), 4,90 (tt, 1H), 5,26 (s, 2H), 6,95 (d, 1H), 7,31-7,53 (m, 6H), 7,68 (t, 1H), 7,88 (d, 1H)
c-6		ACEITE VISC.	1,33 (d, 3H), 1,78-2,04 (m, 2H), 3,32 (s, 3H), 3,34 (s, 3H), 3,98 (s, 3H), 4,48-4,52 (m, 1H), 5,01-5,08 (m, 1H), 5,25 (s, 2H), 6,95 (d, 1H), 7,23-7,52 (m, 6H), 7,67 (t, 1H), 7,89 (d, 1H)
c-7		ACEITE VISC.	3,40 (s, 6H), 3,98 (s, 3H), 4,21 (d, 2H), 4,62 (t, 1H), 5,26 (s, 2H), 6,97 (d, 1H), 7,35-7,53 (m, 6H), 7,69 (t, 1H), 7,88 (d, 1H)
c-8		ACEITE VISC.	1,21 (t, 6H), 2,00 (dt, 2H), 3,47-3,73 (m, 4H), 3,98 (s, 3H), 4,28 (t, 2H), 4,65 (t, 1H), 5,26 (s, 2H), 6,96 (d, 1H), 7,33-7,53 (m, 6H), 7,68 (t, 1H), 7,89 (d, 1H)
c-9		ACEITE VISC.	1,55 (s, 6H), 2,17 (d, 2H), 3,31 (s, 6H), 3,97 (s, 3H), 4,56 (t, 1H), 5,26 (s, 2H), 6,93 (d, 1H), 7,34-7,52 (m, 6H), 7,66 (t, 1H), 7,86 (d, 1H)
c-10		ACEITE VISC.	1,24 (t, 6H), 3,54-3,79 (m, 4H), 3,98 (s, 3H), 4,20 (d, 2H), 4,73 (t, 1H), 5,26 (s, 2H), 6,97 (d, 1H), 7,34-7,53 (m, 6H), 7,68 (t, 1H), 7,89 (d, 1H)

Ref. c-11		ACEITE VISC.	1,24-1,62 (m, 2H), 1,31 (d, 3H), 2,04-2,18 (m, 1H), 3,74-3,83 (m, 2H), 3,98 (s, 3H), 4,13-4,18 (m, 2H), 4,61 (d, 1H), 4,90-4,98 (m, 1H), 5,25 (s, 2H), 6,95 (d, 1H), 7,30-7,52 (m, 6H), 7,67 (t, 1H), 7,90 (d, 1H)
Ref. c-12		AMR	1,28-1,38 (m, 2H), 1,51 (s, 6H), 2,05-2,10 (m, 1H), 3,76-3,85 (m, 2H), 3,97 (s, 3H), 4,09-4,17 (m, 2H), 4,93 (s, 1H), 5,24 (s, 2H), 6,92 (d, 1H), 7,30-7,53 (m, 6H), 7,65 (t, 1H), 7,83 (d, 1H)
c-13			
c-14			
Ref. c-15			
c-16			
Ref. c-17			
Ref. c-18			
c-19			
c-20			
c-21			

	11/11/20		

Pronied

	14	15		

Ref. d-8		AMR	1,52 (s, 6H), 1,63-1,70 (m, 2H), 1,83-1,88 (m, 2H), 3,34 (s, 3H), 3,39 (t, 2H), 3,98 (s, 3H), 5,24 (s, 2H), 6,93 (d, 1H), 7,15 (s a, 1H), 7,35-7,53 (m, 5H), 7,65 (t, 1H), 7,85 (d, 1H)
Ref. d-9		AMR	1,20 (t, 3H, J = 7,0 Hz), 1,52 (s, 6H), 1,63-1,71 (m, 2H), 1,83-1,88 (m, 2H), 3,42 (t, 2H, J = 6,7 Hz), 3,47 (q, 2H, J = 7,0 Hz), 3,98 (s, 3H), 5,24 (s, 2H), 6,93 (d, 1H, J = 7,0 Hz), 7,16 (s a, 1H), 7,35-7,53 (m, 5H), 7,65 (dd, 1H, J = 8,3, 7,0 Hz), 7,85 (d, 1H, J = 8,3 Hz).
Ref. d-10		AMR	1,55 (s, 6H), 2,12 (t, 2H, J = 7,0 Hz), 3,33 (s, 3H), 3,51 (t, 2H, J = 7,0 Hz), 3,98 (s, 3H), 5,25 (s, 2H), 6,94 (d, 1H, J = 7,5 Hz), 7,18 (s a, 1H), 7,35-7,53 (m, 5H), 7,66 (dd, 1H, J = 8,2, 7,5 Hz), 7,86 (d, 1H, J = 8,2 Hz).
Ref. d-11		AMR	1,60-1,80 (m, 4H), 3,34 (s, 3H), 3,42 (t, 2H, J = 6,1 Hz), 3,98 (s, 3H), 4,21 (t, 2H, J = 6,4 Hz), 5,26 (s, 2H), 6,95 (d, 1H, J = 7,5 Hz), 7,29 (s a, 1H), 7,35-7,45 (m, 3H), 7,50-7,53 (m, 2H), 7,68 (dd, 1H, J = 8,2, 7,5 Hz), 7,89 (d, 1H, J = 8,2 Hz).
Ref. d-12		AMR	1,96 (tt, 2H, J = 6,5, 6,2 Hz), 3,35 (s, 3H), 3,48 (t, 2H, J = 6,2 Hz), 3,98 (s, 3H), 4,28 (t, 2H, J = 6,5 Hz), 5,26 (s, 2H), 6,95 (d, 1H, J = 7,4 Hz), 7,32 (s a, 1H), 7,35-7,53 (m, 5H), 7,68 (dd, 1H, J = 8,2, 7,4 Hz), 7,90 (d, 1H, J = 8,2 Hz).
d-13		AMR	1,18 (t, 3H, J = 7,0 Hz), 1,33 (d, 3H, J = 6,4 Hz), 1,83-1,94 (m, 2H), 3,45 (t, 2H, J = 7,0 Hz), 3,48 (q, 2H, J = 7,0 Hz), 3,98 (s, 3H), 5,03-5,09 (m, 1H), 5,26 (s, 2H), 6,95 (d, 1H, J = 7,4 Hz), 7,24 (s a, 1H), 7,35-7,53 (m, 5H), 7,68 (dd, 1H, J = 8,1, 7,4 Hz), 7,90 (d, 1H, J = 8,1 Hz).
Ref. d-14		AMR	1,33 (d, 3H, J = 6,2 Hz), 1,78-1,96 (m, 2H), 3,32 (s, 3H), 3,45 (t, 2H, J = 6,4 Hz), 3,98 (s, 3H), 5,02-5,08 (m, 1H), 5,26 (s, 2H), 6,95 (d, 1H, J = 7,3 Hz), 7,23 (s a, 1H), 7,35-7,54 (m, 5H), 7,68 (dd, 1H, J = 8,2, 7,3 Hz), 7,90 (d, 1H, J = 8,2 Hz).
d-15		ACEITE VISC.	1,20 (t, 3H, J = 7,0 Hz), 1,96 (tt, 2H, J = 6,4, 6,4 Hz), 3,48 (q, 2H, J = 7,0 Hz), 3,52 (t, 2H, J = 6,4 Hz), 3,98 (s, 3H), 4,29 (t, 2H, J = 6,4 Hz), 5,26 (s, 2H), 6,95 (d, 1H, J = 7,5 Hz), 7,29 (s a, 1H), 7,35-7,54 (m, 5H), 7,68 (dd, 1H, J = 8,1, 7,5 Hz), 7,90 (d, 1H, J = 8,1 Hz).
d-16		AMR	Mezcla 3 (superior) : 1 (inferior); molécula superior 1,21 (t, 3H, J = 7,0 Hz), 1,31 (d, 3H, J = 6,6 Hz), 3,48-3,60 (m, 4H), 3,98 (s, 3H), 5,06-5,10 (m, 1H), 5,25 (s, 2H), 6,95 (d, 1H, J = 7,4 Hz), 7,30 (s a, 1H), 7,35-7,53 (m, 5H), 7,67 (dd, 1H, J = 8,4, 7,4 Hz), 7,90 (d, 1H, J = 8,4 Hz).
			Molécula inferior 1,21 (t, 3H, J = 7,0 Hz), 1,21 (d, 3H, J = 6,4 Hz), 3,48-3,60 (m, 2H), 3,98 (s, 3H), 4,10-4,19 (m, 1H), 5,06-5,10 (m, 1H), 5,26 (s, 2H), 6,96 (d, 1H, J = 7,7 Hz), 7,30 (s a, 1H), 7,35-7,53 (m, 5H), 7,68 (dd, 1H, J = 8,4, 7,7 Hz), 7,90 (d, 1H, J = 8,4 Hz).

d-17		ACEITE VISC.	1,16-1,26 (m, 6H), 3,47-3,72 (m, 7H), 3,97 (s, 3H), 4,23 (dd, 1H), 4,36 (dd, 1H), 5,28 (s, 2H), 6,97 (d, 1H), 7,34-7,51 (m, 5H), 7,69 (dd, 1H), 7,91 (d, 1H)
d-18		ACEITE VISC.	1,61-1,22 (m, 6H), 1,84-1,98 (m, 2H), 3,44-3,55 (m, 6H), 3,66-3,71 (m, 1H), 3,97 (s, 3H), 4,30 (d, 1H), 4,33 (d, 1H), 5,27 (s, 2H), 6,96 (d, 1H), 7,34-7,51 (m, 5H), 7,68 (dd, 1H), 7,90 (d, 1H)
d-19			
d-20			
Ref. d-21			
Ref. d-22			

Tabla 5

Compuesto n.º	Estructura química	Propiedad física	RMN ¹ H
e-1		nD20,5 1,5457	-
e-2		AMR	1,31 (t, 6H), 2,46 (s, 3H), 3,64-3,75 (m, 4H), 3,95 (s, 3H), 4,87 (s, 1H), 5,25 (s, 2H), 6,91 (d, 1H), 6,98 (t, 1H), 7,28-7,36 (m, 3H), 7,50 (s a, 1H), 7,65 (t, 1H), 7,86 (d, 1H).
e-3		AMR	1,30 (t, 6H, J = 7,0 Hz), 3,67-3,76 (m, 4H), 4,04 (s, 3H), 4,93 (s, 1H), 5,43 (s, 2H), 7,35-7,48 (m, 3H), 7,51-7,54 (m, 2H), 7,71 (d, 1H, J = 8,8 Hz), 8,23 (d, 1H, J = 8,8 Hz), 8,92 (s a, 1H).

5 A continuación, aunque lo siguiente indica brevemente ejemplos de preparación del fungicida según la presente invención, los aditivos usados y proporciones del mismo no se limitan a los ejemplos, y pueden variarse durante un amplio intervalo. Además, el término "parte (s)" en los ejemplos de la preparación se refiere a parte(s) en masa.

Ejemplo de preparación 1 Polvo humectable

Compuesto según la presente invención
Arcilla

40 partes
53 partes

Dioctilsulfosuccinato de sodio	4 partes
Sulfonato de lignina de sodio	3 partes

Los componentes anteriores se mezclaron uniformemente y se machacaron finamente para obtener un polvo humectable que contenía 40 % del principio activo.

5 Ejemplo de preparación 2 Emulsión

Compuesto según la presente invención	10 partes
Solvesso 200	53 partes
Ciclohexanona	26 partes
Dodecylbencenosulfonato de calcio	1 parte
Alquil alil éter de polioxietileno	10 partes

Los componentes anteriores se mezclaron y se disolvieron para obtener una emulsión que contenía 10 % del principio activo.

10 Ejemplo de preparación 3 Polvo

Compuesto según la presente invención	10 partes
Arcilla	90 partes

15 Los componentes anteriores se mezclaron uniformemente y se machacaron finamente para obtener un polvo que contenía 10 % del principio activo.

Ejemplo de preparación 4 Gránulos

Compuesto según la presente invención	5 partes
Arcilla	73 partes
Bentonita	20 partes
Dioctilsulfosuccinato de sodio	1 parte
Fosfato de potasio	1 parte

20 Los componentes anteriores se machacaron y se mezclaron bien, seguido por la adición de agua, amasar bien, granulación y secado, para obtener gránulos que contienen 5 % del principio activo.

Ejemplo de preparación 5 Suspensión

Compuesto según la presente invención	10 partes
Alquil alil éter de polioxietileno	4 partes
Polycarbonato de sodio	2 partes
Glicerina	10 partes
Goma xantana	0,2 partes
Agua	73,8 partes

25 Los componentes anteriores se mezclaron, seguido por molienda en húmedo a un diámetro de partícula de 3 micrómetros o menos para obtener una suspensión que contenía 10 % del principio activo.

Ejemplo de preparación 6 Gránulos dispersables en agua

Compuesto según la presente invención	40 partes
Arcilla	36 partes
Cloruro de potasio	10 partes
Alquilbencenosulfonato de sodio	1 parte
Sulfonato de lignina de sodio	8 partes
Producto de condensación de formaldehído-alquilbencenosulfonato de sodio	5 partes

35 Los componentes anteriores se mezclaron uniformemente y se machacaron finamente, seguido por la adición de una cantidad adecuada de agua y amasando para formar una mezcla tipo arcilla. La mezcla tipo arcilla se granuló y luego se secó para obtener gránulos dispersables en agua que contenían 40 % del principio activo.

(Ejemplo de prueba 1) Prueba de control del tizón tardío del tomate (PN)

40 La emulsión anteriormente mencionada del Ejemplo de preparación 2 se pulverizó a una concentración de principio activo de 100 ppm sobre plantas de semillero de tomate (variedad: Regina, estadio de la hoja: 4 a 5) cultivadas en macetas no vidriadas. Después de la pulverización, las plantas de semillero se dejaron secar al aire a temperatura

ambiente y se inocularon pulverizando con una suspensión de zoosporangios del patógeno del tizón tardío del tomate (*Phytophthora infestans*), seguido por mantenimiento durante 4 días en una sala a temperatura constante (20 °C) a alta humedad usando un ciclo de 12 horas de luz/oscuridad. La aparición de lesiones sobre las hojas se comparó con un grupo sin tratar para determinar los efectos del control (valor de control).

Cuando se llevó a cabo la prueba de control del tizón tardío del tomate usando los compuestos de números de compuesto a-1 a a-4, a-6 a a-33, b-1 a b-11, c-1 a c-12, d-1 a d-18 y e-1 a e-3, todos los compuestos demostraron valores de control del 70 % o más. Los números de compuesto se corresponden con los números de compuesto de las Tablas 1 a 5.

Valor de control (%) = [(incidencia en el grupo sin tratar – incidencia en el grupo tratado) / (incidencia en el grupo sin tratar) x 100

(Ejemplo de prueba 2) Prueba de control de la podredumbre de las plántulas del pepino (PU)

Se dispusieron 40 ml de tierra estéril en vasos de plástico, seguido por nivelado de la superficie de la tierra. La tierra se regó entonces con 30 ml de la emulsión anteriormente mencionada del Ejemplo de preparación 2 a una concentración de principio activo de 100 ppm. Tras la irrigación, se plantaron pepinos (variedad: Sagami Hanjiro) en la tierra y se cubrieron con 20 ml de la tierra contaminada (que contenía *Pythium ultimum*) de antes. Los vasos se dispusieron entonces en bolsas de plástico y se dejaron reposar tranquilos durante 3 días en una sala de temperatura constante a 25 °C (localización oscura bajo condiciones de invernadero). A continuación, las plantas se sacaron de las bolsas y se mantuvieron en una sala a temperatura constante a 25 °C usando un ciclo de luz-oscuridad de 12 horas. En el día 7 después de sembrarse, las relaciones de plantas de semillero sanas se compararon entre un grupo sin tratar y el grupo tratado para calcular los efectos del control (valores de control).

Cuando se llevó a cabo la prueba de control de la podredumbre de las plántulas de pepino usando los compuestos de los números de compuesto a-1 a a-4, a-6 a a-9, a-14, a-17, a-18, a-20 a a-23, a-25 a a-31, a-33, b-3, b-8 a b-11, c-1, c-4 a c-10, d8 a d10 y d-13 a d-18, todos los compuestos demostraron valores de control del 50 % o más. Los números de compuesto se corresponden con los números de compuesto de las Tablas 1 a 5.

(Ejemplo de prueba 3) Prueba antimicrobiana

El compuesto según la presente invención se disolvió en sulfóxido de dimetilo y se diluyó al doble de la concentración prescrita en una microplaca de 96 pocillos usando medio PSY para obtener una solución de fármaco. Por otra parte, se preparó una solución diluida de sulfóxido de dimetilo usando medio PSY para su uso como un grupo sin tratar.

Se mezcló una suspensión de microorganismos de prueba cultivados en líquido (*Pythium aphanidermatum*) con un volumen igual de la solución de fármaco y se cultivó en una localización oscura a 25 °C. Se observó el crecimiento de micelios en los días 3 a 7 de cultivo para determinar las tasas de inhibición del crecimiento de micelios.

Cuando se llevó a cabo la prueba antimicrobiana usando los compuestos de números de compuesto a-1 a a-7, a-9 a a-12, a-14, a-15, a-17 a a-20, a-22 a a-31, a-33, b-1, b-3 a b-8, b-10, b-11, c-1 a c-12, d-1, d3 a d6, d-8, d-9, d-11 a d-18 y e-1 a e-3, todos los compuestos demostraron tasas de inhibición del crecimiento de micelios del 50 % o más a una concentración de compuesto de 1 ppm. Los números de compuesto se corresponden con los números de compuesto de las Tablas 1 a 5.

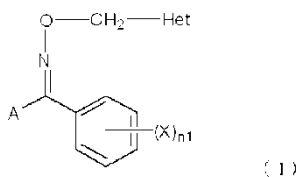
Como se muestra anteriormente, el derivado de tetrazoliloxima y la sal del mismo según la presente invención pueden entenderse para demostrar efectos de control de la enfermedad de las plantas superiores.

Aplicabilidad industrial

El derivado de tetrazoliloxima y la sal del mismo según la presente invención presentan efectos de control superiores contra enfermedades de las plantas sin cuestiones referentes al daño químico para plantas útiles. Como el fungicida según la presente invención contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los derivados de tetrazoliloxima y las sales del mismo según la presente invención, los efectos de control del mismo son eficaces en el cultivo de cultivos agrícolas sin causar daño químico a los cultivos o contaminar el entorno, y la toxicidad del mismo con respecto a seres humanos, ganado y peces es baja. Así, la presente invención es extremadamente industrialmente útil.

REIVINDICACIONES

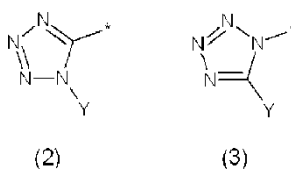
1. Un derivado de tetrazoliloxima representado por la fórmula (1), o una sal del mismo:



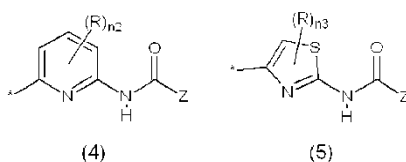
en la que:

X representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo C₁₋₈, un grupo alcoxi C₁₋₈, un grupo ciano, un grupo alquil C₁₋₈-sulfonilo, un grupo nitro, un grupo haloalquilo C₁₋₈ o un grupo arilo sin sustituir o sustituido, n₁ indica un número de X y representa un número entero de 0 a 5, y X es mutuamente idéntico o diferente cuando n₁ es al menos 2;

A representa un grupo tetrazolilo representado por la fórmula (2) o la fórmula (3):



en la fórmula (2) y en la fórmula (3), Y representa un grupo alquilo C₁₋₈ y los asteriscos indican sitios de enlace; Het representa un grupo representado por la fórmula (4) o por la fórmula (5):



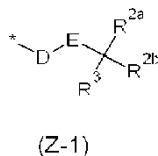
en la fórmula (4) y en la fórmula (5), los asteriscos representan sitios de enlace;

R representa un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo hidroxilo, un grupo tiol, un grupo formilo, un grupo carboxilo, un grupo amino sin sustituir o sustituido, un grupo alquilo C₁₋₈ sin sustituir o sustituido, un grupo alqueno C₂₋₈ sin sustituir o sustituido, un grupo alquino C₂₋₈ sin sustituir o sustituido, un grupo arilo sin sustituir o sustituido, un grupo heterocíclico sin sustituir o sustituido, OR¹, S(O)_mR¹, COR¹ o CO₂R¹, R¹ representa un grupo amino sin sustituir o sustituido, un grupo alquilo C₁₋₈ sin sustituir o sustituido, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ sin sustituir o sustituido, un grupo alqueno C₂₋₈ sin sustituir o sustituido, un grupo alquino C₂₋₈ sin sustituir o sustituido, un grupo arilo sin sustituir o sustituido, o un grupo heterocíclico sin sustituir o sustituido, y m indica varios átomos de oxígeno entre paréntesis y representa un número entero de 0 a 2;

n₂ en fórmula (4) indica varios R y representa un número entero de 0 a 3, y una pluralidad de los grupos R son mutuamente idénticos o diferentes cuando n₂ es al menos 2;

n₃ en la fórmula (5) indica varios R y representa 0 o 1;

Z en la fórmula (4) y en la fórmula (5) representa un grupo alcoxi C₂₋₄-alcoxi C₃₋₅ o un grupo representado por la fórmula (Z-1):



en la fórmula (Z-1) el asterisco representa el sitio de enlace;

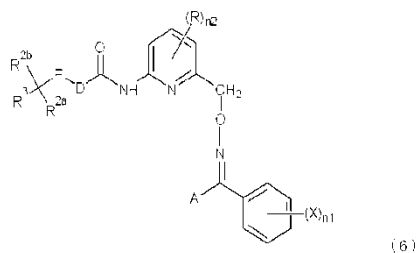
E representa un enlace sencillo o una cadena de alqueno C₁₋₈;

D representa un enlace sencillo o un átomo de oxígeno;

R^{2a} y R^{2b} representan respectiva e independientemente un grupo alcoxi C₁₋₈, un grupo haloalcoxi C₁₋₈, un grupo alcoxi C₁₋₈-alcoxi C₁₋₈, un grupo alquiltio C₁₋₈, un grupo haloalquiltio C₁₋₈ o un grupo alcoxi C₁₋₈-alquiltio C₁₋₈;

R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₈.

2. Un derivado de tetrazoliloxima o una sal del mismo según la reivindicación 1, en donde el derivado de tetrazoliloxima se representa por la fórmula (6):



donde X, n1, A, R, n2, D, E, R^{2a}, R^{2b} y R³ son cada uno como se han definido en la reivindicación 1.

3. Un fungicida que comprende, como principio activo del mismo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en el derivado de tetrazoliloxima y la sal del mismo según la reivindicación 1 o la reivindicación 2.