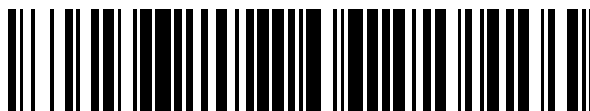


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 965**

51 Int. Cl.:

<b>A01N 43/48</b>	(2006.01)	<b>A01N 43/76</b>	(2006.01)
<b>A01P 3/00</b>	(2006.01)	<b>A01N 43/80</b>	(2006.01)
<b>A01N 37/10</b>	(2006.01)	<b>A01N 43/90</b>	(2006.01)
<b>A01N 37/18</b>	(2006.01)		
<b>A01N 43/10</b>	(2006.01)		
<b>A01N 43/40</b>	(2006.01)		
<b>A01N 43/50</b>	(2006.01)		
<b>A01N 43/54</b>	(2006.01)		
<b>A01N 43/56</b>	(2006.01)		
<b>A01N 43/713</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2013 PCT/US2013/023703**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013 WO13116251**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2013 E 13702874 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 2809157**

54 Título: **Mezclas fungicidas de pirazol**

30 Prioridad:

**01.02.2012 US 201261593540 P**  
**20.06.2012 US 201261662149 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.01.2018**

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY**  
**(100.0%)**  
**Chestnut Run Plaza, 974 Center Road,**  
**P.O. Box 2915**  
**Wilmington, DE 19805, US**

72 Inventor/es:

**TAGGI, ANDREW EDMUND;**  
**LONG, JEFFREY KEITH y**  
**BEREZNAK, JAMES FRANCIS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 648 965 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

Mezclas fungicidas de pirazol

**Campo de la invención**

5 Esta invención se refiere a mezclas y composiciones que comprenden ciertos derivados de pirazol, sus *N*-óxidos y sales, y a métodos para usar estas mezclas y composiciones como fungicidas.

**Antecedentes de la invención**

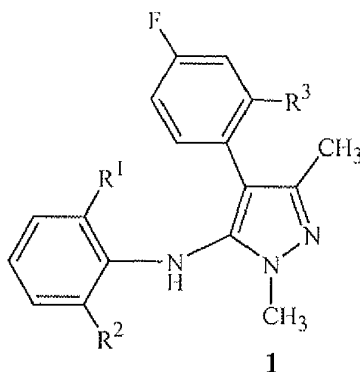
10 El control de enfermedades de las plantas provocadas por patógenos fúngicos de plantas es extremadamente importante para alcanzar una alta eficacia de cultivo. El daño a las plantas por enfermedad en cultivos de plantas ornamentales, hortalizas, de campo, de cereales y frutales puede provocar una reducción significativa en la productividad y de ese modo dar como resultado costes incrementados para el consumidor. Además de ser a menudo muy destructivas, las enfermedades de las plantas pueden ser difíciles de controlar y pueden desarrollar resistencia a fungicidas comerciales. Muchos productos están disponibles comercialmente para estos propósitos, pero continúa la necesidad de nuevos compuestos fungicidas que sean más eficaces, menos costosos, menos tóxicos, medioambientalmente más seguros o tengan sitios de acción diferentes. Además de la introducción de nuevos fungicidas, a menudo se usan combinaciones de fungicidas para facilitar el control de enfermedades, para ampliar el espectro de control y para retardar el desarrollo de resistencia. Por otra parte, ciertas combinaciones raras de fungicidas demuestran un efecto mayor que el aditivo (es decir sinérgico) para proporcionar niveles comercialmente importantes de control de enfermedades de plantas. Se sabe en la técnica que las ventajas de combinaciones de fungicidas particulares varían, dependiendo de factores tales como la especie de planta particular y la enfermedad de la planta que se va a tratar, y si las plantas se tratan antes o después de la infección con el patógeno fúngico de planta. Según esto, son necesarias nuevas combinaciones ventajosas para proporcionar una variedad de opciones para satisfacer mejor las necesidades de control de enfermedades de plantas particulares. Estas combinaciones se han descubierto ahora. La Publicación de Patente de EE. UU. US 2011/0319430 A1 divulga ciertos pirazoles fungicidas, pero no divulga las mezclas fungicidas de la presente invención.

25 El documento US2009/156592 divulga ciertas amidas azocíclicas fungicidas y su uso en el control de enfermedades de plantas provocadas por patógenos fúngicos de plantas.

**Compendio de la invención**

Esta invención se refiere a una composición (es decir una combinación, una mezcla) fungicida que comprende

30 (a) al menos un compuesto seleccionado de los compuestos de Fórmula 1 (incluyendo todos los estereoisómeros), *N*-óxidos y sales de los mismos:



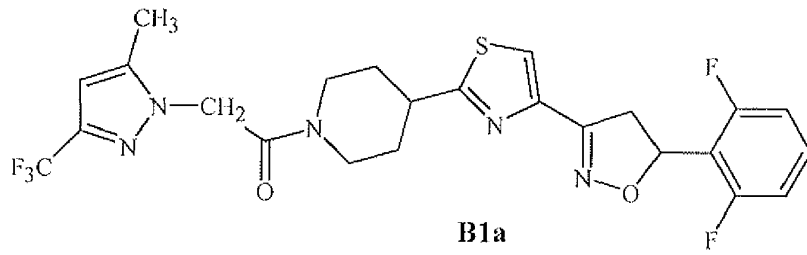
en donde

R<sup>1</sup> es Cl, R<sup>2</sup> es F y R<sup>3</sup> es Cl o Br; o □

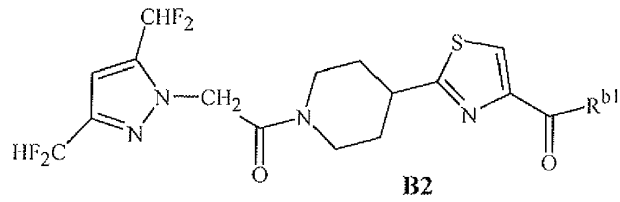
R<sup>1</sup> es Br, R<sup>2</sup> es F y R<sup>3</sup> es Cl; □ y

35 (b) al menos un compuesto fungicida seleccionado de

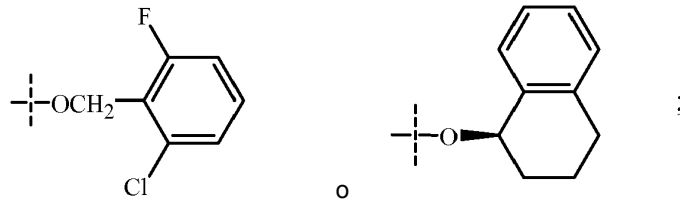
(b1)



(b2)

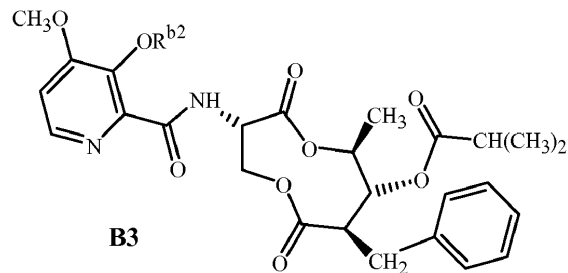


en donde Rb<sup>1</sup> es

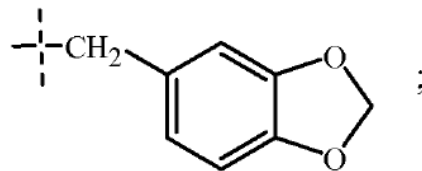


5

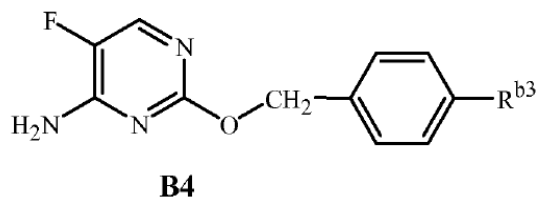
(b3)



en donde R<sup>b2</sup> es -CH<sub>2</sub>OC(O)CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OC(O)CH<sub>3</sub>, -C(O)OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o

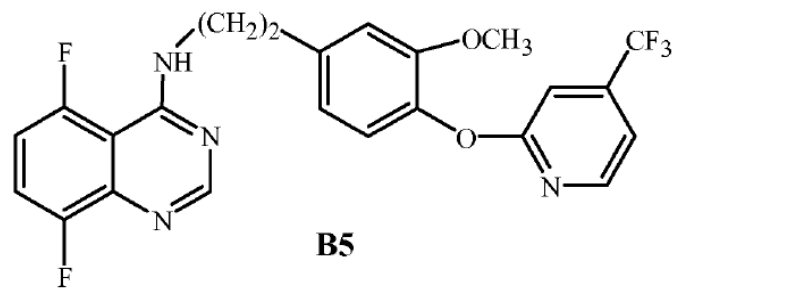


10 (b4)

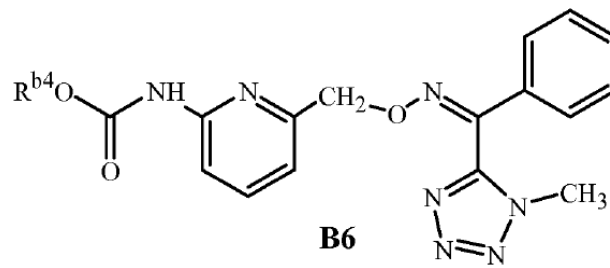


en donde R<sup>b3</sup> es CH<sub>3</sub> o F;

(b5)

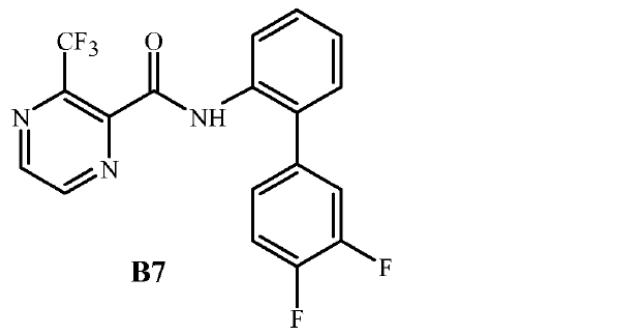


(b6)

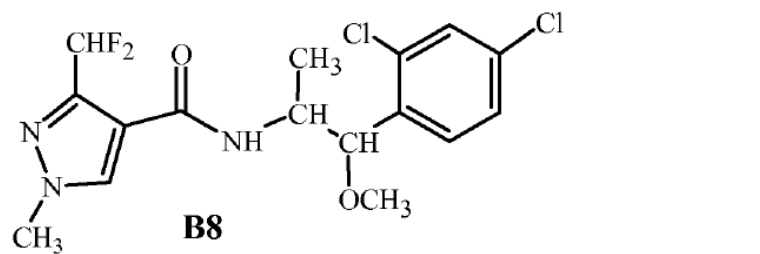


5 en donde R<sup>b4</sup> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> o -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH;

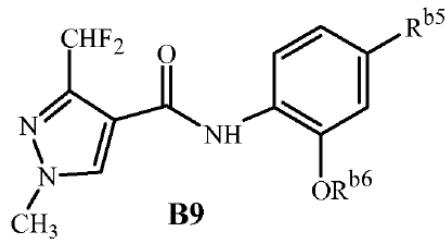
(b7)



(b8)

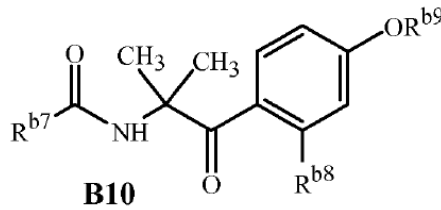


10 (b9)



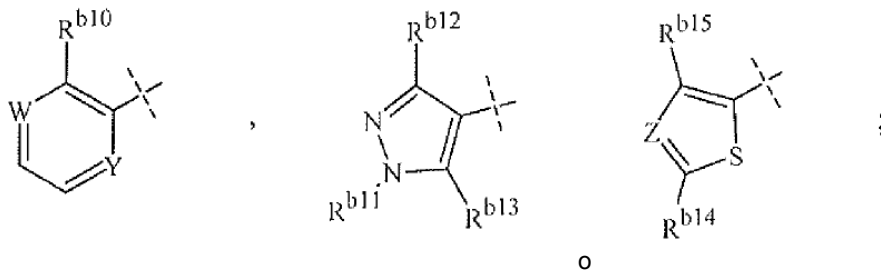
en donde  $R^{b5}$  es H o F, y  $R^{b6}$  es  $-CF_2CHF CF_3$  o  $-CF_2CF_2H$ ;

(b10)



5 en donde

$R^{b7}$  es



$R^{b8}$  es H, halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

$R^{b9}$  es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alcoxilquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>;

10  $R^{b10}$  es halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

$R^{b11}$  es halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

$R^{b12}$  es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

$R^{b13}$  es H, halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

$R^{b14}$  es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

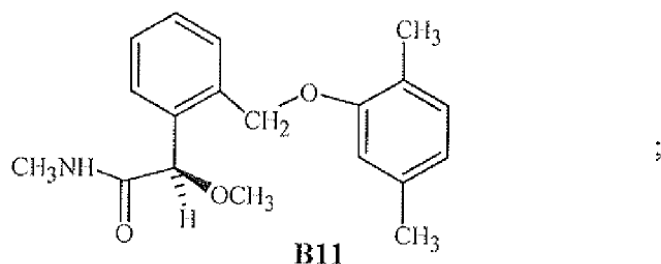
15  $R^{b15}$  es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

W es CH o N;

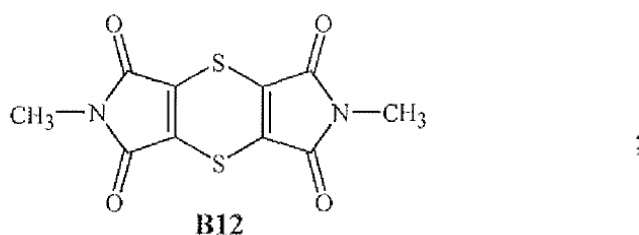
Y es CH o N; y

Z es CH o N;

(b11)



(b12)



y sus sales.

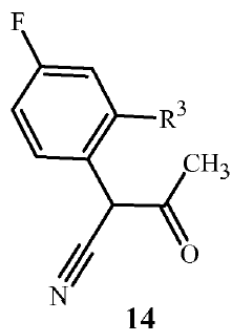
- 5 Esta invención también se refiere a una composición fungicida que comprende: (a) al menos un compuesto seleccionado de los compuestos de Fórmula 1, (b) al menos un compuesto fungicida seleccionado de las Fórmulas **B1a** a **B12** y sus sales descritas anteriormente, y que comprende además (c) al menos un compuesto o agente adicional que es biológicamente activo seleccionado de insecticidas, nematocidas, bactericidas, acaricidas, herbicidas, antídotos de herbicidas, reguladores del crecimiento, quimioesterilizantes, productos semioquímicos, repelentes, atrayentes, feromonas, estimulantes de la alimentación, nutrientes de plantas, y bacterias, virus u hongos fitopatógenos.

Esta invención también se refiere a una composición que comprende una de las susodichas composiciones que comprenden los componentes (a) y (b) y al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos.

- 15 Esta invención también se refiere a un método para controlar enfermedades de plantas provocadas por patógenos fúngicos de plantas que comprende aplicar a la planta o una porción de la misma, o a la semilla de la planta, una cantidad fungicidamente eficaz de una de las susodichas composiciones.

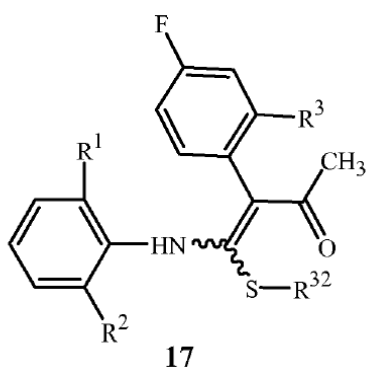
El susodicho método también se puede describir como un método para proteger una planta o semilla de planta de enfermedades provocadas por patógenos fúngicos que comprende aplicar una cantidad fungicidamente eficaz de una de las susodichas composiciones a la planta (o porción de la misma) o semilla de planta (directamente o a través del ambiente (p. ej., el medio de crecimiento) de la planta o semilla de planta).

Esta divulgación se refiere además a un compuesto de Fórmula 14,



en la que R<sup>3</sup> es Cl o Br.

- 25 Esta divulgación se refiere además a un compuesto de Fórmula 17,



en la que

R<sup>1</sup> es F, Cl o Br;

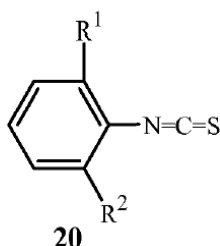
R<sup>2</sup> es H o F;

5 R<sup>3</sup> es Cl o Br; y

R<sup>32</sup> es H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> o (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; particularmente

con la condición de que cuando R<sup>1</sup> sea H, o cuando R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> sean cada uno F, entonces R<sup>32</sup> sea H.

Esta divulgación se refiere además a un compuesto de Fórmula 20,



10 en la que R<sup>1</sup> es F, Cl o Br, y R<sup>2</sup> es H o F, particularmente en la que R<sup>1</sup> es Br y R<sup>2</sup> es F.

#### Detalles de la invención

Según se usan en la presente memoria, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene", "contiene", "que contiene", "caracterizado por" o cualquier otra variación de los mismos están destinados a cubrir una inclusión no exclusiva, sometida a cualquier limitación indicada explícitamente. Por ejemplo, una composición, una mezcla, un procedimiento o un método que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente solo a esos elementos sino que puede incluir otros elementos no listados expresamente o inherentes a tal composición, mezcla, procedimiento o método.

La expresión transitoria "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado. Si está en la reivindicación, limitaría la reivindicación a la inclusión de materiales distintos a los citados excepto para las impurezas normalmente asociadas con los mismos. Cuando aparece la expresión "que consiste en" en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en vez de inmediatamente después del preámbulo, limita solamente el elemento indicado en esa cláusula; otros elementos no se excluyen de la reivindicación como un todo.

Quando los solicitantes han definido una invención o una porción de la misma con un término abierto tal como "que comprende", se debe entender fácilmente que (a menos que se indique otra cosa) se debe interpretar que la descripción también describe esta invención usando el término "que consiste en".

Además, los artículos indefinidos "un" y "una" que preceden a un elemento o componente de la invención no pretenden ser restrictivos en cuanto al número de casos (es decir presencias) del elemento o componente. Por lo tanto "un" o "una" se deben leer para incluir uno o al menos uno, y la forma singular de la palabra del elemento o componente también incluye el plural a menos que se entienda obviamente que el número es singular.

30 Según se menciona en la presente divulgación y las reivindicaciones, "planta" incluye miembros del Reino Plantae, particularmente plantas de semilla (Spermatopsida), en todos los estadios vitales, incluyendo plantas jóvenes (p. ej., semillas germinativas que se desarrollan en plántulas) y fases reproductivas maduras (p. ej., plantas que producen

flores y semillas). Las porciones de plantas incluyen miembros geotrópicos que crecen típicamente bajo la superficie del medio de crecimiento (p. ej., el suelo), tales como raíces, tubérculos, bulbos y cormos, y también miembros que crecen por encima del medio de crecimiento, tales como el follaje (incluyendo ramas y hojas), flores, frutos y semillas.

- 5 Según se menciona en la presente memoria, el término "plántula", usado bien solo o bien en una combinación de palabras significa una planta joven que se desarrolla desde el embrión de una semilla.

El término "Número de Registro" se refiere al Número de Registro de Chemical Abstracts.

- 10 Un enlace sencillo dibujado como una línea ondulada (p. ej., en las Fórmulas **17** y **22**) indica que puede estar presente bien el isómero *E* o *Z* o bien una mezcla de isómeros *E* y *Z*. Una línea discontinua que atraviesa perpendicularmente un enlace indica que el enlace conecta el fragmento sustituyente al resto de una molécula (p. ej., R<sup>b1</sup> en la Fórmula **B2**).

- 15 Los compuestos pertinentes para las composiciones y los métodos de esta invención pueden existir como uno o más estereoisómeros. Los diversos estereoisómeros incluyen enantiómeros, diastereoisómeros, atropisómeros e isómeros geométricos. Un experto en la técnica apreciará que un estereoisómero puede ser más activo y/o puede exhibir efectos beneficiosos cuando esté enriquecido con relación al otro o los otros estereoisómeros o cuando esté separado del otro o los otros estereoisómeros. Adicionalmente, el experto sabe cómo separar, enriquecer y/o preparar selectivamente dichos estereoisómeros. Los compuestos en las composiciones de esta invención pueden estar presentes como una mezcla de estereoisómeros, estereoisómeros individuales o como una forma ópticamente activa.

- 20 Métodos sintéticos para la preparación de *N*-óxidos de heterociclos tales como pirazoles son muy conocidos por un experto en la técnica incluyendo la oxidación de heterociclos con peroxiácidos tales como ácido peracético y *m*-cloroperbenzoico (MCPBA), peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos de alquilo tales como hidroperóxido de *t*-butilo, perborato sódico, y dioxiranos tales como dimetildioxirano. Estos métodos para la preparación de *N*-óxidos se han descrito y revisado intensivamente en la bibliografía, véanse, por ejemplo: T. L. Gilchrist en *Comprehensive Organic Synthesis*, vol. 7, pp 748-750, S. V. Ley, Ed., Pergamon Press; M. Tisler y B. Stanovnik en *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol. 3, pp 18-20, A. J. Boulton y A. McKillop, Eds., Pergamon Press; M. R. Grimmett y B. R. T. Keene en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 43, pp 149-161, A. R. Katritzky, Ed., Academic Press; M. Tisler y B. Stanovnik en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 9, pp 285-291, A. R. Katritzky y A. J. Boulton, Eds., Academic Press; y G. W. H. Cheeseman y E. S. G. Werstiuk en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 22, pp 390-392, A. R. Katritzky y A. J. Boulton, Eds., Academic Press.

- 35 Un experto en la técnica sabe que debido a que en el ambiente y bajo condiciones fisiológicas las sales de los compuestos químicos están en equilibrio en sus formas no salinas correspondientes, las sales comparten la utilidad biológica de las formas no salinas. Así, una amplia variedad de sales de los compuestos de Fórmula **1** solas y mezcladas son útiles para el control de enfermedades de plantas provocadas por patógenos fúngicos de plantas (es decir, son agrícolamente adecuadas). Las sales de los compuestos de Fórmula **1** incluyen las sales por adición de ácido con ácidos inorgánicos u orgánicos tales como ácidos bromhídrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico, sulfúrico, acético, butírico, fumárico, láctico, maleico, malónico, oxálico, propiónico, salicílico, tartárico, 4-toluenosulfónico o valérico. Según esto, la presente invención se refiere a mezclas de compuestos seleccionados de la Fórmula **1**, *N*-óxidos y sales agrícolamente adecuadas de los mismos. Además, pueden existir formas salinas biológicamente similares para muchos de los compuestos de Fórmulas **B1a** a **B12**.

- 40 Los compuestos seleccionados de la Fórmula **1**, los estereoisómeros, los tautómeros, los *N*-óxidos y las sales de los mismos existen típicamente en más de una forma, y la Fórmula **1** incluye así todas las formas cristalinas y no cristalinas de los compuestos que representa la Fórmula **1**. Formas no cristalinas incluyen realizaciones que son sólidos tales como ceras y gomas así como realizaciones que son líquidos tales como soluciones y masas fundidas.
- 45 Las formas cristalinas incluyen realizaciones que representan esencialmente un solo tipo de cristal y realizaciones que representan una mezcla de polimorfos (es decir diferentes tipos cristalinos). El término "polimorfo" se refiere a una forma cristalina particular de un compuesto químico que puede cristalizar en diferentes formas cristalinas, teniendo estas formas diferentes disposiciones y/o conformaciones de las moléculas en la red cristalina. Aunque los polimorfos pueden tener la misma composición química, también pueden diferir en composición debido a la presencia de o ausencia de agua u otras moléculas cocrystalizadas, que pueden estar unidas débilmente o fuertemente en la red. Los polimorfos pueden diferir en propiedades químicas, físicas y biológicas tales como la forma cristalina, la densidad, la dureza, el color, la estabilidad química, el punto de fusión, la higroscopicidad, la suspensibilidad, la velocidad de disolución y la disponibilidad biológica. Un experto en la técnica apreciará que un polimorfo de un compuesto representado por la Fórmula **1** puede exhibir efectos beneficiosos (p. ej., idoneidad para
- 55 la preparación de formulaciones útiles, comportamiento biológico mejorado) con relación a otro polimorfo o una mezcla de polimorfos del mismo compuesto representado por la Fórmula **1**. La preparación y el aislamiento de un polimorfo particular de un compuesto representado por la Fórmula **1** se pueden alcanzar mediante métodos conocidos para los expertos en la técnica incluyendo, por ejemplo, cristalización usando disolventes y temperaturas seleccionados. Los compuestos de las Fórmulas **B1a** a **B12**, incluyendo las sales de los mismos, también pueden
- 60 existir típicamente en más de una forma.



- 5 En las realizaciones de la presente invención, incluyendo las descritas posteriormente, la referencia a la Fórmula 1 incluye *N*-óxidos y sales de la misma a menos que se indique otra cosa, y la referencia a "un compuesto de Fórmula 1" incluye las definiciones de sustituyentes especificadas en el Compendio de la invención a menos que se defina otra cosa en las Realizaciones. Por otra parte, la referencia a las Fórmulas **B1a** a **B12** incluye sales de las mismas a menos que se indique otra cosa.
- Realización 1. Una composición que comprende los componentes (a) y (b) descritos en el Compendio de la invención en donde el componente (a) no comprende un *N*-óxido de un compuesto de Fórmula 1.
- Realización 2. Una composición que comprende los componentes (a) y (b) descritos en el Compendio de la invención o la Realización 2 en donde el componente (a) comprende un compuesto seleccionado del grupo que  
10 consiste en
- 4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 3),  
*N*-(2-bromo-6-fluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorometil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 5) y  
4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3 -dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 4)  
(en donde los números de compuesto se identifican en la Tabla de Índice A).
- 15 Realización 3. Una composición de la Realización 2 en donde el componente (a) comprende el Compuesto 3.
- Realización 4. Una composición de la Realización 2 en donde el componente (a) comprende el Compuesto 4.
- Realización 5. Una composición de la Realización 2 en donde el componente (a) comprende el Compuesto 5.
- Realización 6. Una composición que comprende los componentes (a) y (b) descritos en el Compendio de la invención o una cualquiera de las Realizaciones 1 a 5 en donde el componente (b) comprende al menos un  
20 compuesto fungicida seleccionado de (b1).
- Realización 7. Una composición que comprende los componentes (a) y (b) descritos en el Compendio de la invención o una cualquiera de las Realizaciones 1 a 6 en donde el componente (b) comprende al menos un compuesto fungicida seleccionado de (b2).
- 25 Realización 8. Una composición que comprende los componentes (a) y (b) descritos en el Compendio de la invención o una cualquiera de las Realizaciones 1 a 7 en donde el componente (b) comprende al menos un compuesto fungicida seleccionado de (b3).
- Realización 9. Una composición que comprende los componentes (a) y (b) descritos en el Compendio de la invención o una cualquiera de las Realizaciones 1 a 8 en donde el componente (b) comprende al menos un compuesto fungicida seleccionado de (b4).
- 30 Realización 10. Una composición que comprende los componentes (a) y (b) descritos en el Compendio de la invención o una cualquiera de las Realizaciones 1 a 9 en donde el componente (b) comprende al menos un compuesto fungicida seleccionado de (b5).
- Realización 11. Una composición que comprende los componentes (a) y (b) descritos en el Compendio de la invención o una cualquiera de las Realizaciones 1 a 10 en donde el componente (b) comprende al menos un  
35 compuesto fungicida seleccionado de (b6).
- Realización 12. Una composición que comprende los componentes (a) y (b) descritos en el Compendio de la invención o una cualquiera de las Realizaciones 1 a 11 en donde el componente (b) comprende al menos un compuesto fungicida seleccionado de (b7).
- Realización 13. Una composición que comprende los componentes (a) y (b) descritos en el Compendio de la invención o una cualquiera de las Realizaciones 1 a 12 en donde el componente (b) comprende al menos un  
40 compuesto fungicida seleccionado de (b8).
- Realización 14. Una composición que comprende los componentes (a) y (b) descritos en el Compendio de la invención o una cualquiera de las Realizaciones 1 a 13 en donde el componente (b) comprende al menos un compuesto fungicida seleccionado de (b9).
- 45 Realización 15. Una composición que comprende los componentes (a) y (b) descritos en el Compendio de la invención o una cualquiera de las Realizaciones 1 a 14 en donde el componente (b) comprende al menos un compuesto fungicida seleccionado de (b10).
- Realización 16. Una composición que comprende los componentes (a) y (b) descritos en el Compendio de la invención o una cualquiera de las Realizaciones 1 a 15 en donde el componente (b) comprende al menos un

compuesto fungicida seleccionado de (b11).

Realización 17. Una composición que comprende los componentes (a) y (b) descritos en el Compendio de la invención o una cualquiera de las Realizaciones 1 a 16 en donde el componente (b) comprende al menos un compuesto fungicida seleccionado de (b12).

- 5 Realización 18. Una composición que comprende los componentes (a) y (b) descritos en el Compendio de la invención o una cualquiera de las Realizaciones 1 a 17 que comprende además (c) al menos un compuesto o agente adicional que es biológicamente activo.

Realización 19. Una composición de la Realización 18 en donde el componente (c) comprende al menos un compuesto fungicida seleccionado del grupo que consiste en:

- 10 (c1) fungicidas de carbamato de metilbencimidazol (MBC);  
 (c2) fungicidas de dicarboximida;  
 (c3) fungicidas inhibidores de la desmetilación (DMI);  
 (c4) fungicidas de fenilamida;  
 (c5) fungicidas de amina/morfolina;
- 15 (c6) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de fosfolípidos;  
 (c7) fungicidas de carboxamida;  
 (c8) fungicidas de hidroxil(2-amino-)pirimidina;  
 (c9) fungicidas de anilino-pirimidina;  
 (c10) fungicidas de *N*-fenilcarbamato;
- 20 (c11) fungicidas inhibidores externos de quinona (QoI);  
 (c12) fungicidas de fenilpirrol;  
 (c13) fungicidas de quinolina;  
 (c14) fungicidas inhibidores de la peroxidación de lípidos;  
 (c15) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-reductasa (MBI-R);
- 25 (c16) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina -deshidratasa (MBI-D);  
 (c17) fungicidas de hidroxianilida;  
 (c18) fungicidas inhibidores de esqualeno-epoxidasa;  
 (c19) fungicidas de polioxina;  
 (c20) fungicidas de fenilurea;
- 30 (c21) fungicidas inhibidores internos de quinona (QiI);  
 (c22) fungicidas de benzamida;  
 (c23) fungicidas antibióticos de ácido enopiranoúrico;  
 (c24) fungicidas antibióticos de hexopiranosilo;  
 (c25) fungicidas antibióticos de glucopiranosilo: síntesis de proteínas;
- 35 (c26) fungicidas antibióticos de glucopiranosilo: biosíntesis de trehalasa e inositol;  
 (c27) fungicidas de cianoacetamidoxima;  
 (c28) fungicidas de carbamato;  
 (c29) fungicidas de desacoplamiento de la fosforilación oxidativa;  
 (c30) fungicidas de organoestaño;

- (c31) fungicidas de ácido carboxílico;
- (c32) fungicidas heteroaromáticos;
- (c33) fungicidas de fosfonato;
- (c34) fungicidas de ácido ftalámico;
- 5 (c35) fungicidas de benzotriacina;
- (c36) fungicidas de bencenosulfonamida;
- (c37) fungicidas de piridacinona;
- (c38) fungicidas de tiofenocarboxamida;
- (c39) fungicidas de pirimidinamida;
- 10 (c40) fungicidas de amida de ácido carboxílico (CAA);
- (c41) fungicidas antibióticos de tetraciclina;
- (c42) fungicidas de tiocarbamato;
- (c43) fungicidas de benzamida;
- (c44) fungicidas de inducción a la defensa de la planta hospedadora;
- 15 (c45) fungicidas de actividad por contacto en múltiples sitios;
- (c46) fungicidas distintos a los fungicidas del componente (a) y los componentes (c1) a (c45); y sales de los compuestos de (c1) a (c46).

Realización 20. Una composición de la Realización 18 o 19 en donde el componente (c) incluye al menos un compuesto seleccionado de acibenzolar-*S*-metilo, aldimorf, ametocradina, amisulbrom, anilacina, azaconazol, azoxistrobina, benalaxilo, benalaxilo-M, benodanilo, benomilo, bentiavalicarb, bentiavalicarb-isopropilo, betoxazina, binapacril, bifenilo, bitertanol, bixafeno, blasticidina-*S*, boscalida, bromuconazol, bupirimato, butiobato, carboxina, carpropamida, captafol, captano, carbendazim, cloroneb, clorotalonilo, clozolinato, clotrimazol, sales de cobre (tales como mezcla de Burdeos (sulfato de cobre tribásico), hidróxido de cobre y oxiclورو de cobre), ciazofamida, ciflufenamida, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, diclofluanida, diclocimet, diclomecina, diclorano, dietofencarb, difenoconazol, diflumetorim, dimetirimol, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, diniconazol-M, dinocap, ditionona, dodemorf, dodina, edifenfós, enestroburina, epoxiconazol, etaconazol, etaboxam, etirimol, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fenoxanilo, fenciclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, fenpirazamina, acetato de fentina, cloruro de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonilo, flumetover, flumorf, fluopicolida (también conocida como picobenzamida), fluopiram, fluoroimida, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutianilo (2-[[2-fluoro-5-(trifluorometil)fenil]tio]-2-[3-(2-metoxifenil)-2-tiazolidiniliden]acetonitrilo), flutolanilo, flutriafol, fluxaproxad, folpet, fosetil-aluminio, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, hexaconazol, himexazol, guazatina, imazalilo, imibenconazol, iminoctadina, yodocarb, ipconazol, iprobenfós, iprodiona, iprovalicarb, isoprotiolano, isopirazam, isotianilo, kasugamicina, kresoxim-metilo, mancozeb, mandipropamida, maneb, mepronilo, meptildinocap, metalaxilo, metalaxilo-M, metconazol, metasulfocarb, metiram, metominostrobina, mepanipirim, metrafenona, miclobutanilo, naftifina, neosocina (metanoarsonato férrico), nuarimol, octilnona, ofurace, orisastrobina, oxadixilo, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxina, oxtetraciclina, penconazol, pencicurona, penflufeno, pentiopirad, pefurazoato, ácido fosforoso y sales del mismo, ftalida, picoxistrobina, piperalina, polioxina, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, hidrocloreuro de propamocarb, propiconazol, propineb, proquinacida, protiocarb, protioconazol, piraclostrobina, pirametostrobina, piraoxistrobina, pirazofós, piribencarb, piributicarb, pirifenox, pirimetanilo, pirofenona, piroquilona, pirrolnitrina, quinconazol, quinometionato, quinoxifeno, quintoceno, sedaxano, siltiofam, simeconazol, espiroxamina, estreptomocina, azufre, tebuconazol, tebufloquina, teclotalam, tecnaceno, terbinafina, tetraconazol, tiabendazol, tifulazamida, tiofanato, tiofanato-metilo, tiram, tiadinilo, tolclófós-metilo, tolfluanida, triadimefona, triadimenol, triarimol, triazóxido, triciclazol, tridemorf, triflumizol, triciclazol, trifloxistrobina, triforina, trimorfamida, triticonazol, uniconazol, validamicina, valifenalato (valifenal), vinclozolina, zineb, ziram, zoxamida, *N*-[4-[4-cloro-3-(trifluorometil)fenoxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-7-(4-metilpiperidin-1-il)[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pirimidina (BAS600), *N*-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]butanamida, *N*-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(etilsulfonil)amino]butanamida, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-4*H*-1-benzopirran-4-ona, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetil-3-isoxazolidinil]piridina, *N*-[1-[[[1-(4-cianofenil)etil]sulfonil]metil]propil]carbamato de 4-fluorofenilo, *N*-[[[ciclopropil-metoxi]amino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil]-bencenoacetamida, *N*-[[[1-(3-(trifluorometil)- $\alpha$ -(metoxiimino)-*N*-metil-2-[[[1-(3-(trifluorometil)-fenil]etoxi]imino]metil]bencenoacetamida, *N*-[4-[4-cloro-3-(trifluorometil)fenoxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-

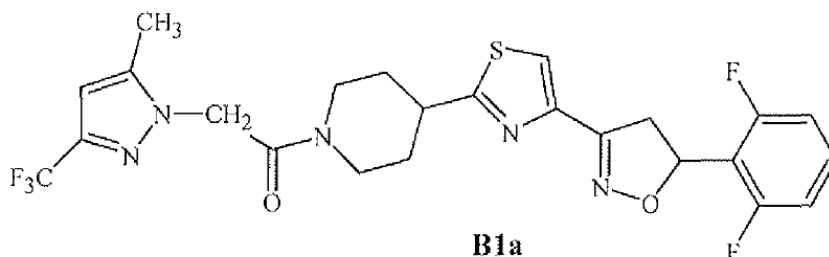
metilmetanimidamida, *N*-(4-cloro-2-nitrofenil)-*N*-etil-4-metilbencenosulfonamida, 2-[[[3-(2,6-diclorofenil)-1-metil-2-propen-1-iliden]amino]oxi]metil]- $\alpha$ -(metoxiimino)-*N*-metilbencenoacetamida, 1-[(2-propenil)carbonil]-2-(1-metiletil)-4-(2-metilfenil)-5-amino-1*H*-pirazol-3-ona, etil-6-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pirimidin-7-ilamina, *N*-[4-[[[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetil]amino]oxi]metil]-2-tiazolil]carbamato de pentilo, *N*-[6-[[[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetil]amino]oxi]metil]-2-piridinil]carbamato de pentilo, 2-[(3-bromo-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetil-2-butil-1-il)-2-(metiltio)acetamida, 2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-*N*-[1-(hidroximetil)-1-metil-2-propin-1-il]-2-(metiltio)acetamida, *N*-(1,1-dimetil-2-butil-1-il)-2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-2-(metiltio)acetamida y *N*'-[4-[[3-[(4-clorofenil)metil]-1,2,4-tiadiazol-5-il]oxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida.

Realización 21. Una composición de la Realización 20 en donde el componente (c) incluye al menos un compuesto seleccionado de azoxistrobina, bixafeno, boscalida (nicobifeno), bromuconazol, carbendazim, clorotalonilo, ciflufenamida, ciproconazol, difenoconazol, dimoxistrobina, epoxiconazol, etaconazol, famoxadona, fenbuconazol, fenpropidina, fenpropimorf, fluopiram, flusilazol, fluxaproxad, hexaconazol, ipconazol, isopirazam, kresoxim-metilo, metaconazol, metominostrobina/fenominostrobina, metrafenona, miclobutanilo, penconazol, pentiopirad, picoxistrobina, procloraz, propiconazol, proquinacida, protioconazol, piraclostrobina, pirametrostrobina, piraxistrobina, piriufenona, quinoxifeno, sedaxano, tebuconazol, trifloxistrobina y triticonazol.

Realización 22. Una composición de la Realización 21 en donde el componente (c) incluye al menos un compuesto seleccionado de azoxistrobina, bixafeno, boscalida, ciflufenamida, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, fluopiram, isopirazam, kresoxim-metilo, metaconazol, metrafenona, miclobutanilo, pentiopirad, picoxistrobina, piraclostrobina, pirametrostrobina, piraxistrobina, piriufenona, proquinacida, protioconazol, quinoxifeno, sedaxano, tebuconazol y trifloxistrobina.

Realización 23. Una composición que comprende los componentes (a) y (b) descritos en el Compendio de la invención o una cualquiera de las Realizaciones 1 a 22 en donde la composición comprende además en el componente (c) al menos un compuesto o agente de control de plagas de invertebrados.

Es de señalar como una realización una composición que comprende los componentes (a) y (b) descritos en el Compendio de la invención o una cualquiera de las Realizaciones 1 a 23 en donde el componente (b) es (b1) (es decir Fórmula **B1a**)



Las realizaciones de esta invención, incluyendo las Realizaciones 1-23 anteriores así como otras realizaciones descritas en la presente memoria, se pueden combinar de cualquier modo. Además, las realizaciones de esta invención, incluyendo las Realizaciones 1-23 anteriores así como cualesquiera otras realizaciones descritas en la presente memoria, y cualquier combinación de las mismas, tratan de los métodos de la presente invención.

Es de señalar la composición de una cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria, incluyendo las Realizaciones 1 a 23, en donde la referencia a la Fórmula 1 incluye sales de la misma pero no *N*-óxidos de la misma; por lo tanto, la expresión "un compuesto de Fórmula 1" se puede reemplazar por la expresión "un compuesto de Fórmula 1 o una sal del mismo". En esta composición señalada, el componente (a) comprende un compuesto de Fórmula 1 o una sal del mismo.

También son notables como realizaciones composiciones fungicidas de la presente invención que comprenden una composición (p. ej., en una cantidad fungicidamente eficaz) de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 23, y al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos.

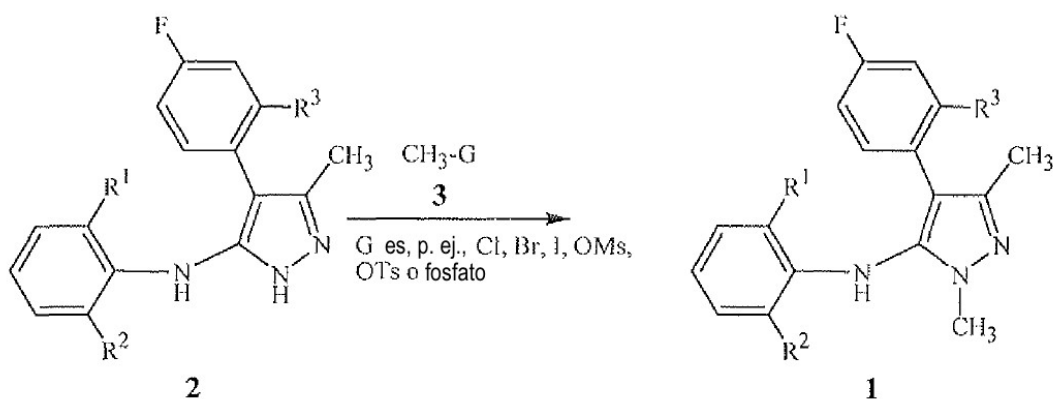
Las realizaciones de la invención incluyen además métodos para controlar enfermedades de plantas provocadas por patógenos fúngicos de plantas que comprenden aplicar a la planta o porción de la misma, o a la semilla de planta o la plántula, una cantidad fungicidamente eficaz de una composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 23, (p. ej., como una composición que incluye ingredientes de formulación como los descritos en la presente memoria). Las realizaciones de la invención también incluyen métodos para proteger a una planta o semilla de planta de enfermedades provocadas por patógenos fúngicos que comprenden aplicar una cantidad fungicidamente eficaz de una composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 23 a la planta o semilla de planta.

Algunas realizaciones de la invención implican el control de una enfermedad de planta o la protección de una enfermedad de planta que afecta principalmente al follaje de la planta y/o aplicar la composición de la invención al follaje de la planta (es decir plantas en lugar de semillas). Los métodos de uso preferidos incluyen los que implican las composiciones preferidas anteriores; y las enfermedades controladas con eficacia particular incluyen enfermedades de plantas provocadas por patógenos fúngicos de plantas. Las combinaciones de fungicidas usadas según esta invención pueden facilitar el control de enfermedades y retardar el desarrollo de la resistencia.

Como se describe en el Compendio de la invención, la presente invención se dirige a una composición que comprende como componente (a) al menos un compuesto seleccionado de la Fórmula 1, *N*-óxidos y sales del mismo. Uno o más de los siguientes métodos y variaciones que se describen en los Esquemas 1-16 se pueden usar para preparar los compuestos de Fórmula 1. Las definiciones de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^{32}$  y M en los compuestos de las Fórmulas 1-23 posteriores son como se definen anteriormente en el Compendio de la invención a menos que se apunte otra cosa. Las Fórmulas 6a y 6b son diversos subgrupos de la Fórmula 6; la Fórmula 10a es un subgrupo de la Fórmula 10; y la Fórmula 17a es un subgrupo tautómero de la Fórmula 17. Los sustituyentes para cada fórmula del subgrupo son como se definen para su fórmula original a menos que se apunte otra cosa.

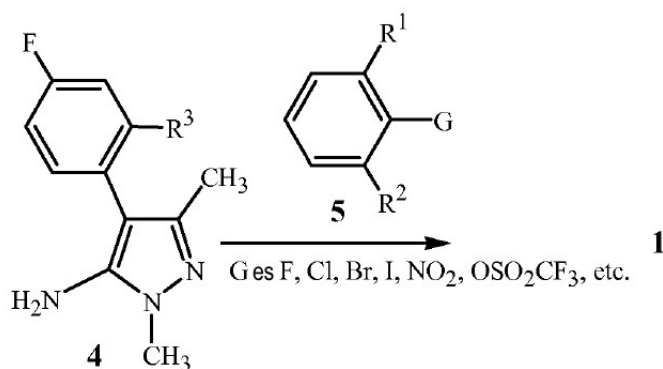
Según se muestra en el Esquema 1, los compuestos de Fórmula 1 se pueden preparar mediante la reacción de compuestos de 1*H*-pirazol de Fórmula 2 con diversos agentes de metilación (p. ej., la Fórmula 3), tales como yodometano, sulfonatos de metilo (p. ej., mesilato (OMs) o tosilato (OTs) de metilo) o fosfato de trimetilo, preferiblemente en presencia de una base orgánica o inorgánica tal como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, carbonato potásico o hidróxido potásico, y en un disolvente tal como *N,N*-dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), tolueno o agua.

Esquema 1



Según se muestra en el Esquema 2, los compuestos de Fórmula 1 se pueden preparar mediante la reacción de compuestos de Fórmula 4 con compuestos aromáticos de Fórmula 5 que contienen un grupo de salida G (p. ej., halógeno o (halo)alquilsulfonato), opcionalmente en presencia de un catalizador metálico, y generalmente en presencia de una base y un disolvente aprótico polar tal como *N,N*-dimetilformamida o dimetilsulfóxido. Por ejemplo, los compuestos de Fórmula 5 en la que el anillo bencénico contiene sustituyentes ávidos de electrones reaccionan mediante el desplazamiento directo del grupo de salida G del anillo para proporcionar compuestos de Fórmula 1. Los compuestos de Fórmula 5 están disponibles comercialmente o su preparación se conoce en la técnica.

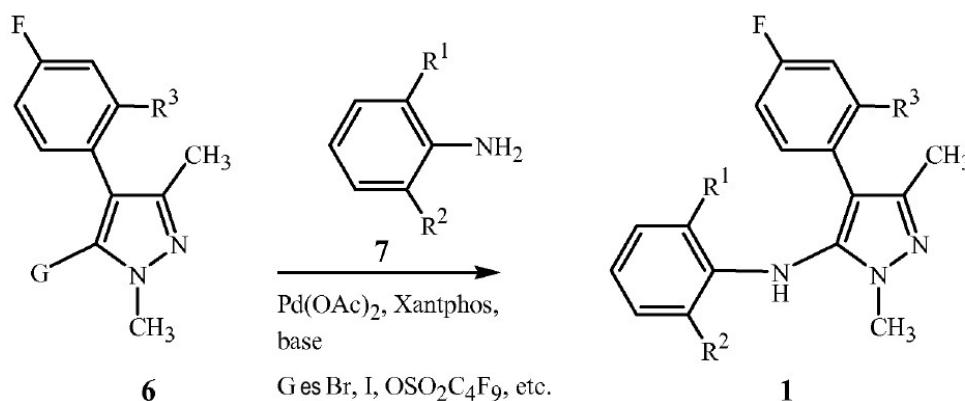
Esquema 2



Para las reacciones según el método del Esquema 2 de un compuesto de Fórmula 4 con un compuesto de Fórmula

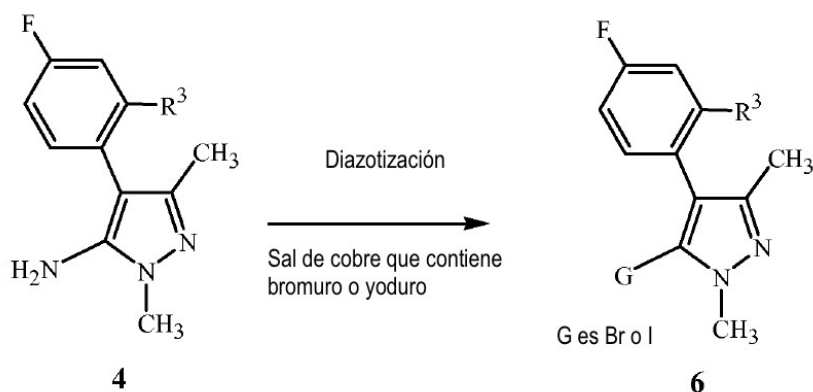
5 en la que el anillo aromático carece de sustituyentes suficientemente ávidos de electrones, o para mejorar la velocidad de reacción, el rendimiento o la pureza del producto, el uso de un catalizador metálico (p. ej., metal o sal metálica) en cantidades que varían de catalíticas hasta superestequiométricas puede facilitar la reacción deseada. Típicamente, para estas condiciones, G es Br o I o un sulfonato tal como OS(O)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> o OS(O)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>. Por ejemplo, se pueden usar complejos de sales de cobre (p. ej., CuI con *N,N'*-dimetiletilendiamina, prolina o biperidilo), complejos de paladio (p. ej., tris-(dibencilidenacetona)dipaladio(0) o sales de paladio (p. ej., acetato de paladio) con ligandos tales como 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (es decir "Xantphos"), 2-diciclohexilfosfino-2',4',6'-trisisopropilbifenilo (es decir "Xphos") o 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftaleno (es decir "BINAP"), en presencia de una base tal como carbonato potásico, carbonato de cesio, fenóxido sódico o *tert*-butóxido sódico, en un disolvente tal como *N,N*-dimetilformamida, 1,2-dimetoxietano, dimetilsulfóxido, 1,4-dioxano o tolueno, opcionalmente mezclado con alcoholes tales como etanol. Alternativamente, según se ilustra en el Esquema 3, los compuestos de Fórmula 1 se pueden preparar mediante la reacción de compuestos de Fórmula 6 (es decir 5-bromopirazoles u otros pirazoles sustituidos en la posición 5 con un grupo de salida) con compuestos de Fórmula 7 bajo condiciones catalizadas por metal similares a las descritas anteriormente para el Esquema 2. Los compuestos de Fórmula 7 están disponibles comercialmente o su preparación es conocida en la técnica.

Esquema 3



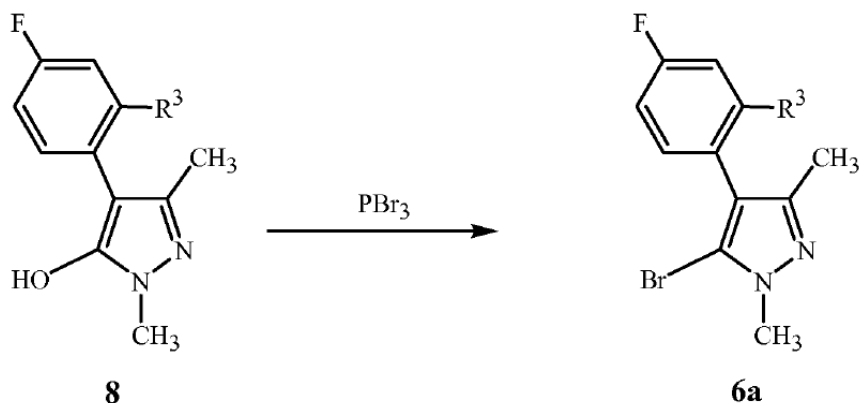
Según se muestra en el Esquema 4, los compuestos de Fórmula 6 en la que G es Br o I se pueden preparar mediante la reacción de 5-aminopirazoles de Fórmula 4 bajo condiciones de diazotización bien en presencia de, o bien seguido por la combinación con, sales de cobre que contienen bromuro o yoduro. Por ejemplo, la adición de nitrito de *tert*-butilo a una solución de un 5-aminopirazol de Fórmula 4 en presencia de CuBr<sub>2</sub> en un disolvente tal como acetonitrilo proporciona el correspondiente 5-bromopirazol de Fórmula 6. Asimismo, un 5-aminopirazol de Fórmula 4 se puede convertir en una sal de diazonio y a continuación en un 5-halopirazol de Fórmula 6 correspondiente mediante el tratamiento con nitrito sódico en disolventes tales como agua, ácido acético o ácido trifluoroacético, en presencia de un ácido mineral que típicamente contiene el mismo átomo de haluro (tal como solución acuosa de HI, siendo G I), seguido por el tratamiento con el cobre(I) o la sal de cobre(II) correspondiente según procedimientos generales muy conocidos por los expertos en la técnica.

Esquema 4



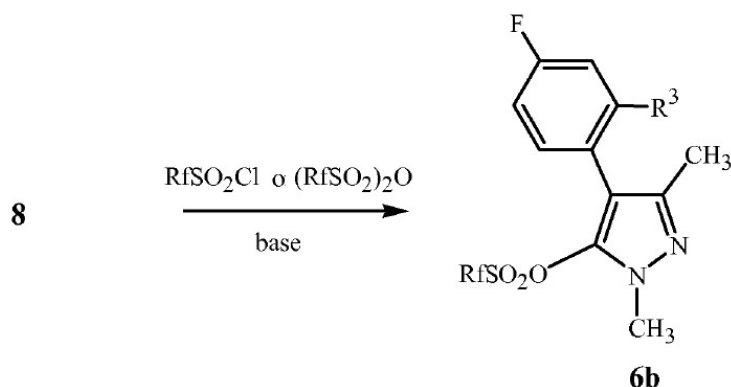
Según se muestra en el Esquema 5, 5-bromopirazoles de Fórmula 6a (es decir Fórmula 6 en la que G es Br) se puede preparar al hacer reaccionar 5-hidroxipirazoles de Fórmula 8 con tribromuro de fósforo según se describe en Tetrahedron Lett. 2000, 41(24), 4713.

Esquema 5



Según se muestra en el Esquema 6, los 5-hidroxipirazoles de Fórmula **8** también se pueden usar para preparar 5-fluoroalquilsulfonil- (p. ej., 5-trifluorometanosulfonil, 5-nonafluorobutilsulfonil)-pirazoles de Fórmula **6b** (es decir Fórmula **6** en la que G es fluoroalquilsulfoniloxi) según se describe en Synlett 2004, 5, 795.

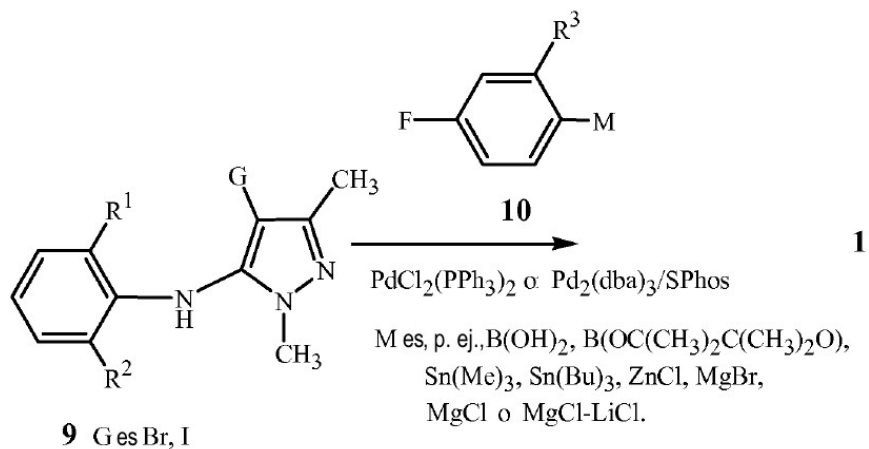
Esquema 6



en donde Rf es fluoroalquilo tal como CF<sub>3</sub> o (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>

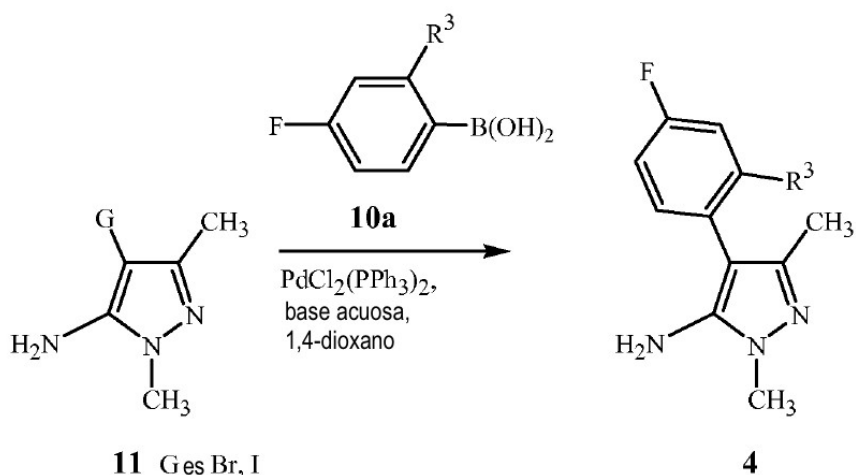
Según se muestra en el Esquema 7, los compuestos de Fórmula **1** se pueden preparar mediante la reacción de 4-bromo- o yodopirazoles de Fórmula **9** con compuestos organometálicos de Fórmula **10** bajo condiciones de reacción de acoplamiento cruzado catalizada por metales de transición. La reacción de un 4-bromo- o yodopirazol de Fórmula **9** con un ácido borónico, trialquilestaño, cinc o reactivo de organomagnesio de Fórmula **10** en presencia de un catalizador de paladio o níquel que tiene ligandos apropiados (p. ej., trifenilfosfina (PF<sub>3</sub>), dibencilidenacetona (dba), díciclohexil(2',6'-dimetoxi[1,1'-bifenil]-2-il)fosfina (SFos)) y una base, si es necesario, proporciona el compuesto de Fórmula **1** correspondiente. Por ejemplo, un ácido arilborónico sustituido o un derivado, p. ej., la Fórmula **10** en la que M es B(OH)<sub>2</sub>, B(OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O) o B(O-*i*-Pr)<sub>3</sub><sup>0</sup> Li<sup>⊕</sup>, reacciona con un 4-bromo- o 4-yodopirazol de Fórmula **9** en presencia de diclorobis(trifenilfosfina)paladio(II) y una base acuosa tal como carbonato sódico o hidróxido potásico, en disolventes tales como 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, tolueno o alcohol etílico, o bajo condiciones anhidras con un ligando tal como óxido de fosfina o ligando de fosfito (p. ej., óxido de difenilfosfina) y fluoruro potásico en un disolvente tal como 1,4-dioxano (véase Angewandte Chemie, Edición Internacional 2008, 47(25), 4695-4698) para proporcionar el correspondiente compuesto de Fórmula **1**.

Esquema 7



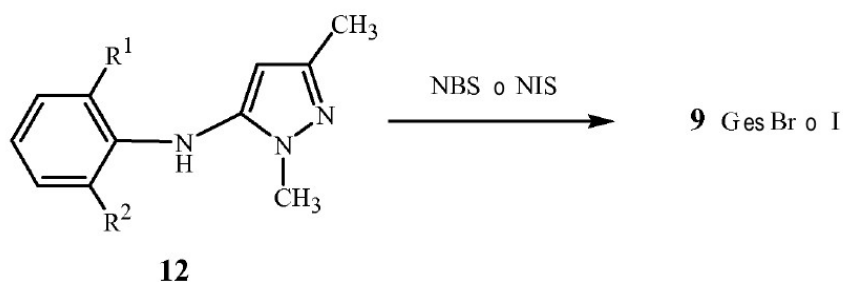
Según se ilustra en el Esquema 8, los compuestos de Fórmula 4 se pueden preparar al hacer reaccionar los compuestos de Fórmula 11 con compuestos de Fórmula 10a (p. ej., compuestos de Fórmula 10 en la que M es B(OH)<sub>2</sub>) usando condiciones de reacción de acoplamiento cruzado catalizada por metales de transición según se describe para el método del Esquema 7.

Esquema 8



Según se ilustra en el Esquema 9, los pirazoles de Fórmula 9 en la que G es Br o I se preparan fácilmente mediante la reacción de pirazoles no sustituidos en la posición 4 (Fórmula 12) con reactivos de halogenación tales como bromo, bromito sódico, *N*-bromosuccinimida (NBS) o *N*-yodosuccinimida (NIS), en disolventes tales como ácido acético, acetonitrilo, *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida o 1,4-dioxano, o una mezcla de agua con los susodichos disolventes, a temperaturas que varían de ambiente al punto de ebullición del disolvente.

Esquema 9

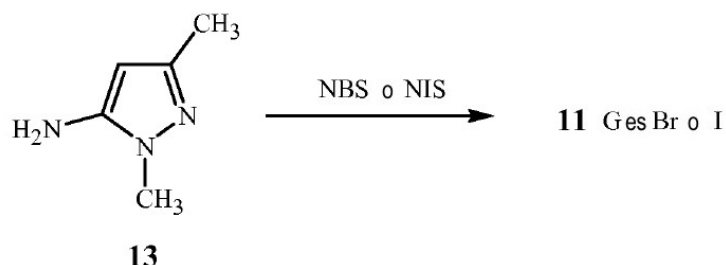




Según se ilustra en el Esquema 10, usando condiciones de reacción similares a las del método del Esquema 9, el pirazol de Fórmula **13** se puede convertir en los productos intermedios de Fórmula **11** que son útiles para preparar compuestos de Fórmula **4** según se representa en el Esquema 8. El compuesto de Fórmula **13** no solo se puede preparar mediante métodos conocidos en la técnica, sino que también está disponible comercialmente.

5

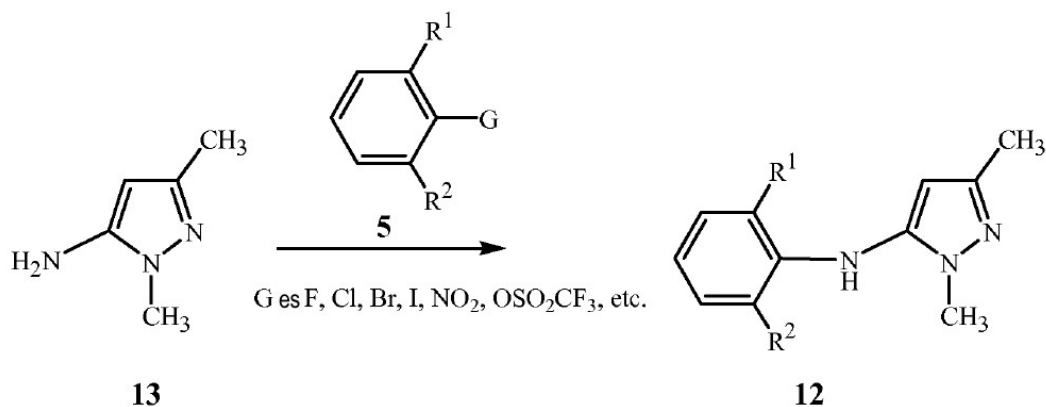
Esquema 10



Según se muestra en el Esquema 11, los compuestos de Fórmula **12** se pueden preparar a partir de los correspondientes compuestos de Fórmula **13** mediante procedimientos análogos a los usados para el método del Esquema 2. Los compuestos de Fórmula **13** están disponibles comercialmente o se pueden preparar mediante métodos conocidos en la técnica.

10

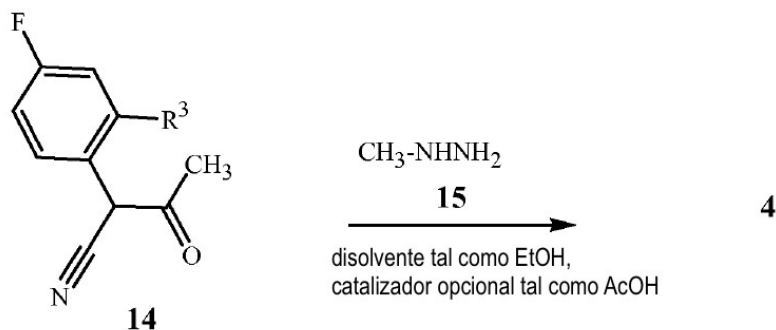
Esquema 11



Métodos generales para preparar 5-aminopirazoles de Fórmula **4** son muy conocidos en la técnica; véanse, por ejemplo, Journal für Praktische Chemie (Leipzig) 1911, 83, 171 y J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 501. Este método se ilustra en el Esquema 12.

15

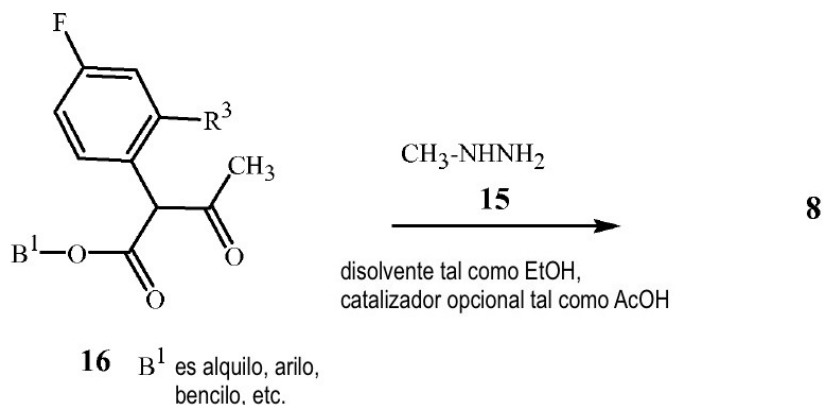
Esquema 12



De forma similar, métodos generales útiles para preparar 5-hidroxipirazoles de Fórmula **8** son muy conocidos en la técnica; véase, por ejemplo, Annalen der Chemie 1924, 436, 88. Este método se ilustra en el Esquema 13.

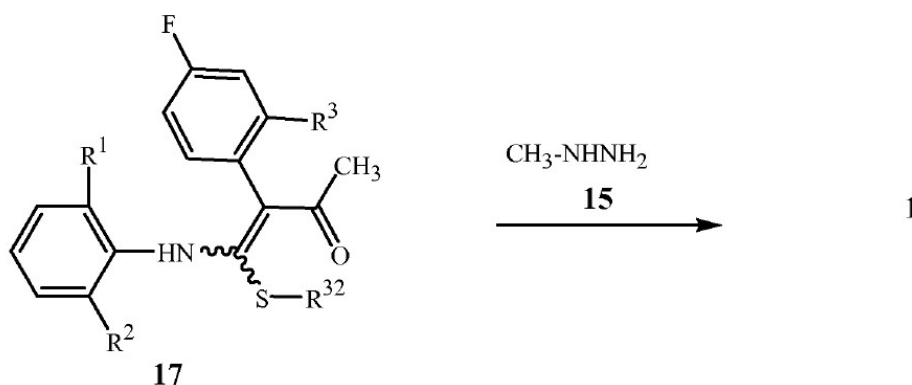
20

Esquema 13



Según se muestra en el Esquema 14, los compuestos de Fórmula 1 se pueden preparar al condensar los compuestos de Fórmula 17 con metilhidracina (Fórmula 15) en un disolvente tal como etanol o metanol y opcionalmente en presencia de un catalizador de ácido o base tal como ácido acético, piperidina o metóxido sódico, según procedimientos generales conocidos en la técnica. El método del Esquema 14 se ilustra mediante la Etapa C del Ejemplo de síntesis 1 y la Etapa B del Ejemplo de síntesis 2.

Esquema 14

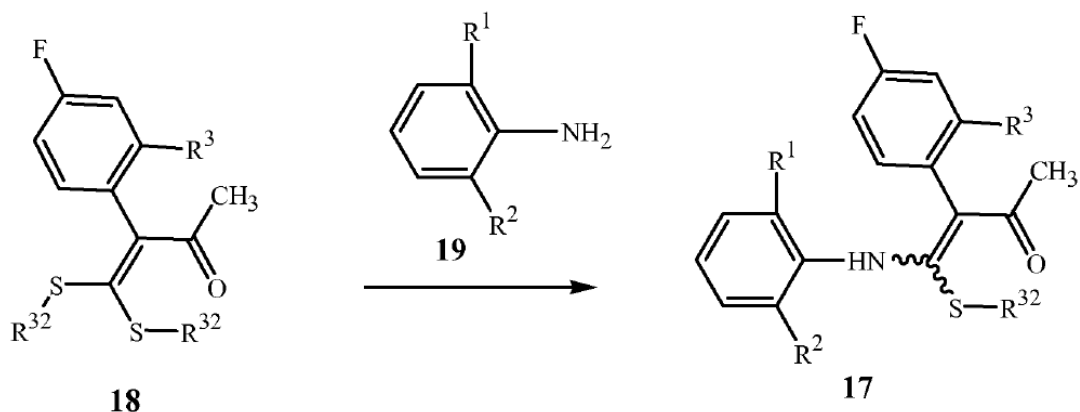


en donde R<sup>32</sup> es H o alquilo inferior (p. ej., CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> o (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

De un modo análogo al método del Esquema 14, los compuestos de Fórmula 2 se pueden preparar de forma similar al condensar los compuestos de Fórmula 17 con hidracina. Este método se describe en Chemistry of Heterocyclic Compounds 2005, 41(1), 105-110.

Según se muestra en el Esquema 15, los compuestos de Fórmula 17 (en donde R<sup>32</sup> es H o alquilo inferior tal como CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> o (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) se pueden preparar mediante la reacción de los correspondientes compuestos de cetenoditioacetal de Fórmula 18 con los compuestos de Fórmula 19 opcionalmente en presencia de una base, tal como hidruro sódico o cloruro de etilmagnesio, en disolventes tales como tolueno, tetrahidrofurano o dimetoximetano, a temperaturas que varían de -10°C hasta el punto de ebullición del disolvente. Véase, por ejemplo, J. Heterocycl. Chem. 1975, 12(1), 139. Métodos útiles para preparar los compuestos de Fórmula 18 son conocidos en la técnica.

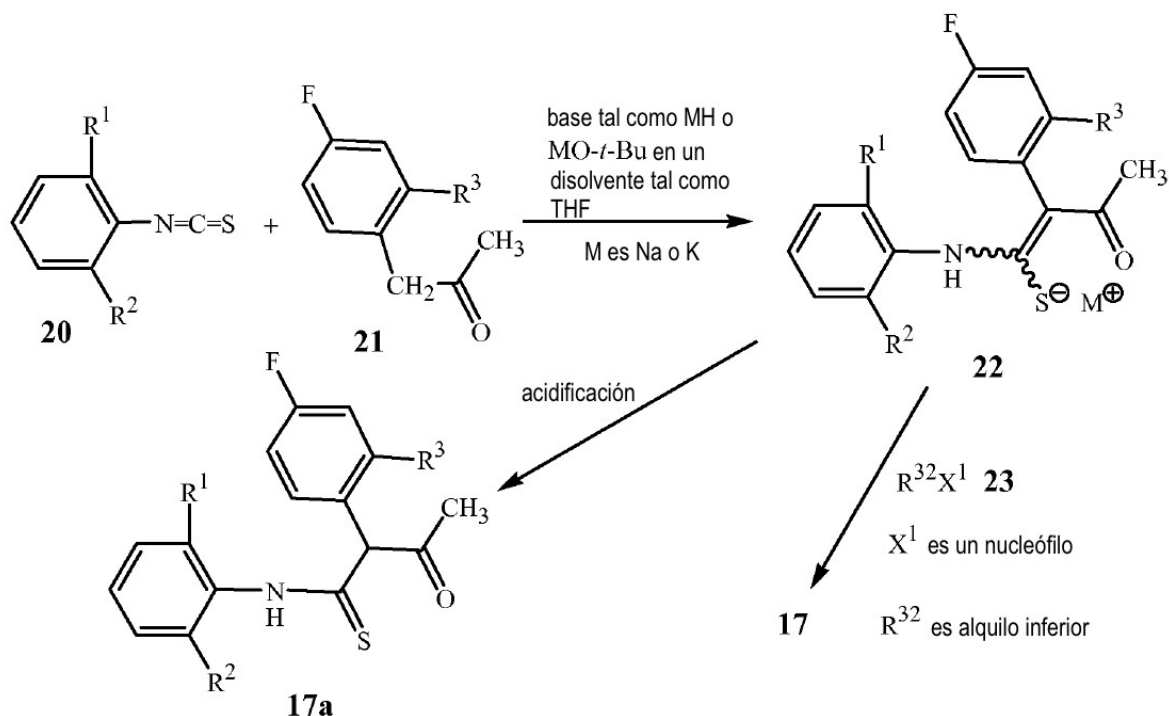
Esquema 15



en donde  $R^{32}$  es H o alquilo inferior (p. ej.,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  o  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ )

Según se muestra en el Esquema 16, los compuestos de Fórmula 17 en la que  $R^{32}$  es alquilo inferior (p. ej., metilo, etilo, *n*-propilo) y Fórmula 17a (es decir tautómero de Fórmula 17 en la que  $R^{32}$  es H) se pueden preparar partiendo de la reacción de condensación de los correspondientes compuestos de isotiocianato de Fórmula 20 con compuestos de arilacetona de Fórmula 21 para dar los compuestos intermedios de Fórmula 22, que son sales de las tioamidas de Fórmula 17a. Los compuestos intermedios de Fórmula 22 bien se pueden usar in situ según se ilustra mediante la Etapa C del Ejemplo de síntesis 1 o bien se pueden aislar antes de la conversión adicional según se ilustra mediante las Etapas A y B del Ejemplo de síntesis 2. Bases útiles para preparar los compuestos de Fórmula 22 incluyen hidruros, alcóxidos, hidróxidos o carbonatos de sodio o potasio, tales como hidruro sódico, *tert*-butóxido potásico, etóxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido sódico o carbonato potásico. También se pueden usar bases amínicas (p. ej., trietilamina o *N,N*-diisopropiletilamina) para efectuar la condensación de los compuestos de Fórmulas 20 y 21. Son útiles una variedad de disolventes, tales como tetrahidrofurano, éter, tolueno, *N,N*-dimetilformamida, alcoholes (p. ej., etanol), ésteres (p. ej., acetato de etilo o acetato de isopropilo), o mezclas de los mismos. Los disolventes se eligen por compatibilidad con la base seleccionada, como es bien conocido en la técnica. Las temperaturas de reacción pueden variar de  $-78^\circ\text{C}$  hasta el punto de ebullición del disolvente. Una mezcla útil de base y disolvente es *tert*-butóxido potásico en tetrahidrofurano, al que se añade a de  $-70$  a  $0^\circ\text{C}$  una solución de un isotiocianato de Fórmula 20 y un compuesto carbonílico de Fórmula 21, que bien se combinan en una solución o bien se añaden separadamente, preferiblemente mediante la adición del compuesto carbonílico seguido por la adición del isotiocianato. El compuesto salino de Fórmula 22 se puede acidificar para formar el compuesto de cetotioamida de Fórmula 17a o alquilar con  $R^{32}X^1$  (Fórmula 23) en donde  $R^{32}$  es alquilo inferior (p. ej., metilo, etilo, *n*-propilo) y  $X^1$  es un nucleófilo (es decir un grupo de salida por reacción nucleófila tal como Br, I,  $\text{OS}(\text{O})_2\text{CH}_3$ ) para formar el correspondiente compuesto de Fórmula 17. Este método general se conoce en la bibliografía química; véase, por ejemplo, Zhurnal Organicheskoi Khimii 1982, 18(12), 2501. El método del Esquema 16 para preparar un compuesto intermedio no aislado de Fórmula 17 en la que  $R^{32}$  es metilo se ilustra mediante la Etapa C del Ejemplo de síntesis 1. El método del Esquema 16 para preparar un compuesto intermedio aislado de Fórmula 22 se ilustra mediante la Etapa A del Ejemplo de síntesis 2.

Esquema 16



Las cetotioamidas de Fórmula 17a también se pueden preparar al dejar reaccionar las correspondientes cetoamidas con agentes de sulfurización tales como reactivo de Lawesson o P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>; véase, por ejemplo, Helv. Chim. Act. 1998, 81(7), 1207.

Es conocido por un experto en la técnica que diversos grupos funcionales se pueden convertir en otros para proporcionar diferentes compuestos de Fórmula 1. Por ejemplo, los productos intermedios para la preparación de los compuestos de Fórmula 1 pueden contener grupos nitro aromáticos, que se pueden reducir hasta grupos amino, y a continuación se pueden convertir a través de reacciones muy conocidas en la técnica tales como la reacción de Sandmeyer en diversos haluros, proporcionando los compuestos de Fórmula 1.

Las reacciones anteriores también se pueden realizar en muchos casos en una secuencia alternativa, tal como la preparación de 1H-pirazoles para el uso en la reacción del Esquema 2 mediante reacciones ilustradas más tarde para la preparación general de pirazoles sustituidos.

Se sabe que algunos reactivos y condiciones de reacción descritos anteriormente para preparar compuestos de Fórmula 1 pueden no ser compatibles con ciertas funcionalidades presentes en los productos intermedios. En estos casos, la incorporación de secuencias de protección/desprotección o interconversiones de grupos funcionales en la síntesis ayudará a obtener los productos deseados. El uso y la elección de los grupos protectores serán evidentes para un experto en la síntesis química (véase, por ejemplo, Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. Protective Groups in Organic Synthesis, 2<sup>a</sup> ed.; Wiley: Nueva York, 1991). Un experto en la técnica sabrá que, en algunos casos, después de la introducción de un reactivo dado según se representa en cualquier esquema individual, puede ser necesario realizar etapas sintéticas habituales adicionales no descritas con detalle para completar la síntesis de compuestos de Fórmula 1. Un experto en la técnica también sabrá que puede ser necesario realizar una combinación de las etapas ilustradas en los esquemas anteriores en cualquier orden distinto al implícito por la secuencia particular presentada para preparar los compuestos de Fórmula 1. Un experto en la técnica también sabrá que los compuestos de Fórmula 1 y los productos intermedios descritos en la presente memoria se pueden someter a diversas reacciones electrófilas, nucleófilas, radicalicas, organometálicas, oxidativas y reductivas para añadir sustituyentes o modificar sustituyentes existentes.

Sin más elaboración, se cree que un experto en la técnica, usando la descripción de síntesis precedente, puede utilizar la presente invención en toda su extensión. Los siguientes Ejemplos de síntesis son ilustrativos de la invención. Las Etapas de los siguientes Ejemplos de síntesis ilustran un procedimiento para cada etapa en una transformación sintética global, y la materia prima para cada etapa puede no haberse preparado necesariamente mediante una serie preparativa particular cuyo procedimiento se describe en otras Etapas. Los porcentajes son en peso, excepto para mezclas de disolventes cromatográficos o cuando se indique de otro modo. Las partes y los porcentajes para mezclas de disolventes cromatográficos son en volumen a menos que se indique otra cosa. Los espectros de <sup>1</sup>H NMR se presentan en ppm con respecto a tetrametilsilano en CDCl<sub>3</sub> a menos que se apunte otra

cosa; "s" significa singlete, "s an" significa singlete ancho, "d" significa doblete, "dd" significa doblete de dobletes, "t" significa triplete, "dt" significa doblete de tripletes, "m" significa multiplete.

#### Ejemplo de síntesis 1

Preparación de 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 4)

#### 5 Etapa A: Preparación de 1-(2-bromo-4-fluorofenil)-2-propanona

Una solución de metóxido sódico en metanol (25%, 34 ml, 157 mmol) se combinó con tolueno (200 ml). A continuación, el metanol se separó por destilación a 90°C usando una trampa de Dean-Stark. Después de que la solución se enfriará hasta 70°C, se añadió 2-bromo-4-fluorobencenoacetonitrilo (21,4 g, 100 mmol) disuelto en acetato de etilo (40 ml) desde un embudo de goteo a lo largo de 20 min. con agitación mecánica. En este punto, se añadió tolueno adicional (150 ml) para facilitar la agitación de un precipitado rosa claro voluminoso. La mezcla de reacción se vertió en agua y la fase orgánica se separó. La fase acuosa se acidificó y se extrajo con acetato de etilo. La fase de acetato de etilo se secó y se concentró bajo presión reducida para proporcionar el compuesto intermedio  $\alpha$ -acetil-2-bromo-4-fluorobenceno-acetonitrilo como un aceite en bruto.

El aceite en bruto se agitó en ácido sulfúrico (60%, 170 ml) y la mezcla resultante se sometió a reflujo durante 6,5 h. A continuación, la mezcla de reacción se extrajo con hexanos (2 x 100 ml) y los extractos de hexano combinados se lavaron con agua y salmuera, se secaron (MgSO<sub>4</sub>) y se concentraron bajo presión reducida para dar el compuesto del epígrafe como un aceite amarillo (14,7 g), que se usó sin purificación adicional en la Etapa C.

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  7,33 (m, 1H), 7,18 (m, 1H), 7,01 (m, 1H), 3,85 (s, 2H), 2,23 (s, 3H).

#### Etapa B: Preparación de 1-cloro-3-fluoro-2-isotiocianatobenceno

20 Se añadieron dicloruro carbonotioico (tiofosgeno) (5,1 g, 45 mmol) y DMF (0,27 ml) a una solución de 2-cloro-6-fluorobencenammina (5,0 g, 34 mmol) en clorobenceno (52 ml). La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 2 h y a continuación se concentró para dejar el compuesto del epígrafe como un aceite pardo (6,15 g), que se usó en la Etapa C sin purificación adicional.

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  7,18 (m, 2H), 7,07 (m, 1H).

#### 25 Etapa C: Preparación de 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina

Se añadió una solución de 1-(2-bromo-4-fluorofenil)-2-propanona (es decir el producto de la Etapa A) (0,70 g, 3,0 mmol) en THF (10 ml) a lo largo de 5 minutos a una solución de *tert*-butóxido potásico (0,41 g, 3,3 mmol) en THF (20 ml) a 0°C. La agitación se continuó durante 1 h y a continuación la temperatura se redujo hasta -10°C. Una solución de 1-cloro-3-fluoro-2-isotio-cianatobenceno (es decir el producto de la Etapa B) (0,57 g, 3,0 mmol) en THF (10 ml) se añadió a lo largo de 6 minutos, y la agitación se continuó durante 15 minutos para proporcionar una mezcla de reacción que contiene el compuesto intermedio sal potásica de 3-(2-bromo-4-fluorofenil)-4-[(2-cloro-6-fluorofenil)amino]-4-mercapto-3-buten-2-ona (1:1), que es la sal potásica de  $\alpha$ -acetil-2-bromo-*N*-(2-cloro-6-fluorofenil)-4-fluorobencenoetanotioamida. Se añadió yodometano (0,54 g, 3,8 mmol) y el baño de enfriamiento se retiró para proporcionar una mezcla de reacción que contiene el compuesto intermedio 3-(2-bromo-4-fluorofenil)-4-[(2-cloro-6-fluorofenil)amino]-4-(metiltio)-3-buten-2-ona. Después de 5 min., se añadieron agua (0,2 ml, 11 mmol), ácido acético glacial (0,53 ml, 9,1 mmol) y metilhidracina (0,81 ml, 15 mmol) en sucesión rápida, y la mezcla de reacción se calentó hasta reflujo durante 6 h. A continuación, la mezcla de reacción en bruto se concentró bajo presión reducida y se purificó mediante MPLC (acetato de etilo del 0 al 100% en hexanos como eluyente) para proporcionar el producto del epígrafe como un sólido blancuzco (0,55 g).

40 <sup>1</sup>H NMR  $\delta$  7,24 (m, 1H), 7,04 (m, 1H), 6,95 (m, 1H), 6,87 (m, 1H), 6,78 (m, 1H), 6,68 (m, 1H), 5,45 (d, 1H), 3,80 (s, 3H), 2,10 (s, 3H).

#### Ejemplo 2 (Referencia)

Preparación de 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 11)

#### 45 Etapa A: Preparación de la sal potásica de 3-(2-bromo-4-fluorofenil)-4-[(2,6-difluorofenil)amino]-4-mercapto-3-buten-2-ona (1:1)

Se añadió una solución en tetrahidrofurano de *tert*-butóxido potásico (1,0 M, 100 ml, 100 mmol) a lo largo de 30 min a una solución de 1-(2-bromo-4-fluorofenil)-2-propanona (23,4 g, 101 mmol) en metil-*tert*-butil-éter (300 ml) enfriado hasta 6°C con la ayuda de un baño de hielo. Durante la adición de aproximadamente 90 ml de solución de *tert*-butóxido potásico, la temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo a 6-8°C, y a continuación el baño de hielo se retiró durante la adición de la solución de *tert*-butóxido potásico restante.

Al finalizar la adición de la solución de *tert*-butóxido potásico, la mezcla de reacción era una solución amarillo claro a 12°C. La mezcla de reacción se agitó durante 30 min. a 12-16°C. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió

5 hasta 3°C, y se añadió a lo largo de 20 min. una solución de 1,3-difluoro-2-isotiocianatobenceno (17,4 g, 102 mmol) en metil-*terc*-butil-éter (50 ml) mientras se mantenía la temperatura de la mezcla de reacción entre 3 y 5°C. A continuación, la suspensión amarilla resultante se calentó lentamente hasta 12°C a lo largo de 90 min. La mezcla se diluyó con hexanos (100 ml) y se enfrió hasta 8°C, y a continuación el producto sólido se aisló mediante filtración. El producto se secó en un horno de vacío a 70°C durante la noche para proporcionar el producto del epígrafe como un sólido amarillo (32,3 g).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ 14,36 (s, 1H), 7,38 (dd, 1H), 7,22 (dd, 1H), 7,17 (m, 1H), 7,06 (dd, 1H), 6,99 (t, 2H), 1,50 (s, 3H).

Etapa B: Preparación de 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina

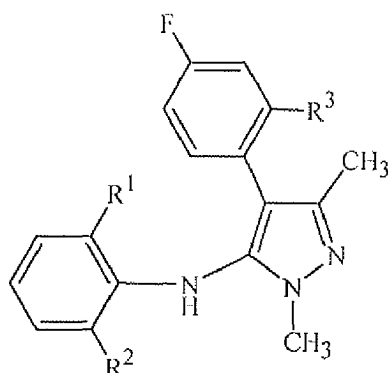
10 Una mezcla agitada de sal potásica de 3-(2-bromo-4-fluorofenil)-4-[(2,6-difluorofenil)amino]-4-mercapto-3-buten-2-ona (1:1) (es decir el producto de la Etapa A) (32,3 g, 73,4 mmol), ácido acético (44 g, 73 mmol) y metilhidracina (109 mmol) en etanol (200 ml) se calentó a 65°C durante 3 h. A continuación, la temperatura se incrementó hasta 70°C a lo largo de 15 min. Se añadió agua (200 ml) a lo largo de 30 min. a la mezcla de reacción amarillo claro turbia. La suspensión amarilla resultante se enfrió hasta 8°C a lo largo de 2 h y a continuación se mantuvo a 8°C

15 durante 30 min. más. Los sólidos se recogieron mediante filtración, se enjuagaron con etanol acuoso (EtOH-H<sub>2</sub>O 1:4 en volumen) y se secaron en un horno de vacío a 70°C para proporcionar el producto del epígrafe como un sólido amarillo (25 g).

<sup>1</sup>H NMR δ 7,23 (dd, 1H), 7,06 (dd, 1H), 6,89 (dt, 1H), 6,68 (m, 3H), 5,15 (s an, 1H), 3,81 (s, 3H), 2,11 (s, 3H).

20 Mediante los procedimientos descritos en la presente memoria junto con métodos conocidos en la técnica, se pueden preparar los compuestos divulgados en la Tabla 1 que sigue.

Tabla 1

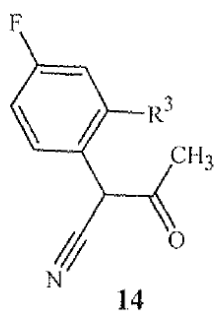


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
Cl	F	Cl
Br	F	Cl
Cl	F	Br

25 Las Tablas 2-5 divulgan compuestos específicos útiles como productos intermedios del procedimiento para preparar los compuestos de Fórmula 1, *N*-óxidos y sales de los mismos. La columna "Nota" de estas tablas hace referencia a datos de propiedades físicas (p. ej., espectros de <sup>1</sup>H NMR, ion o iones parentales MS, intervalos de ebullición) para compuestos representativos. Los espectros de masas (MS) se presentan como el peso molecular del ion parental de mayor abundancia isotópica (M+1) formado mediante la adición de H<sup>+</sup> (peso molecular de 1) a la molécula, observado mediante espectroscopía de masas usando ionización química a presión atmosférica (AP<sup>+</sup>). No se presenta la presencia de iones moleculares que contienen uno o más isótopos de peso atómico superior de menor abundancia (p. ej., <sup>37</sup>Cl, <sup>81</sup>Br). En algunos casos, también se presenta el ion M-1.

30 Según se describe para el Esquema 12, los compuestos de Fórmula 14 son productos intermedios del procedimiento útiles para preparar compuestos de Fórmula 4 como productos intermedios para compuestos de Fórmula 1, que son útiles como componente (a) en la presente composición. Ilustrativos de compuestos de Fórmula 14 son los divulgados específicamente en la Tabla 2.

Tabla 2

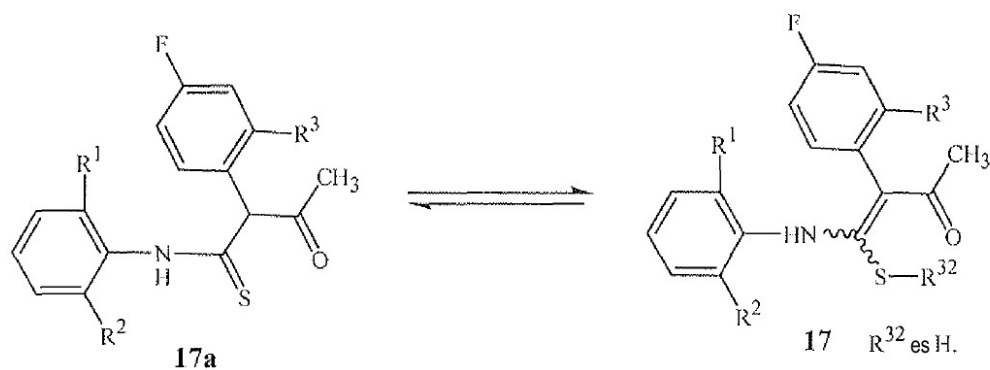


R <sup>3</sup>	Nota	R <sup>3</sup>	Nota
Cl	2-1	Br	2-2

Nota 2-1: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7,49 (m, 1H), 7,25 (m, 1H), 7,11 (m, 1H), 5,14 (s, 1H), 2,36 (s, 3H).  
 Nota 2-2: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7,49 (m, 2H), 7,41 (m, 1H), 7,17 (m, 1H), 5,20 (s, 1H), 2,35 (s, 3H).

Según se describe para el Esquema 14, los compuestos de Fórmula 17 incluyendo la Fórmula 17a (tautómero de Fórmula 17 en el que R<sup>32</sup> es H) son productos intermedios del procedimiento útiles para preparar los compuestos de Fórmula 1, que son útiles como componente (a) en la presente composición. Ilustrativos de compuestos de las Fórmulas 17 y 17a son los divulgados específicamente en la Tabla 3a y 3b.

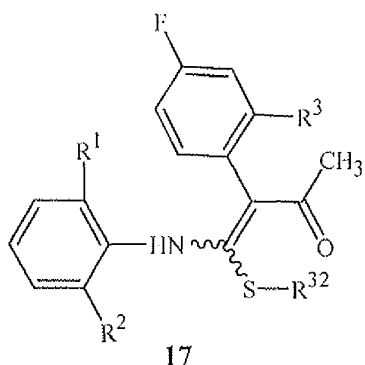
Tabla 3a



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Nota
Cl	F	Cl	
Br	F	Cl	3a-2
Cl	F	Br	

Nota 3a-2: MS 420 (M+1). Fusión 134-135°C.

Tabla 3b



$R^{32}$ es $\text{CH}_3$				
$R^1$	$R^2$	$R^3$	Nota	
Cl	F	Cl		
Br	F	Cl	3b-4	
Cl	F	Br	3b-6	
$R^{32}$ es $\text{CH}_2\text{CH}_3$				
$R^1$	$R^2$	$R^3$	Nota	
Cl	F	Cl		
Br	F	Cl		
Cl	F	Br		
$R^{32}$ es $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$				
$R^1$	$R^2$	$R^3$	Nota	
Cl	F	Cl		
Br	F	Cl		
Cl	F	Br		

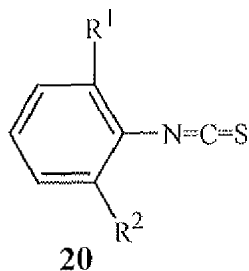
Nota 3b-4: MS 433,8 (M+1).

Nota 3b-6: MS 433,8 (M+1), 431,8 (M-1).

5 Según se describe para el Esquema 16, los compuestos de Fórmula **20** son productos intermedios del procedimiento útiles para preparar compuestos de las Fórmulas **17** y **17a** como productos intermedios para compuestos de Fórmula **1**, que son útiles como componente (a) en la presente composición. Ilustrativos de compuestos de Fórmula **20** son los divulgados específicamente en la Tabla 4.



Tabla 4



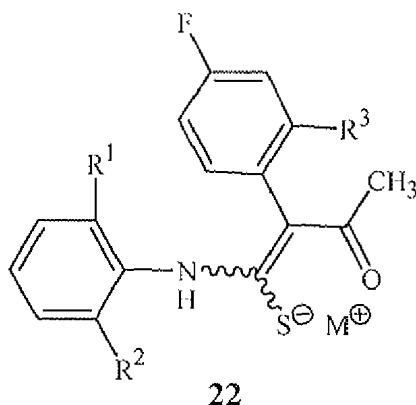
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Nota
Cl	F	4-1
Br	F	4-2

Nota 4-1: Véase el Ejemplo de síntesis 1, Etapa B para el espectro de <sup>1</sup>H NMR.

Nota 4-2: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7,36 (m, 1H), 7,10 (m, 1H). <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ -114,93 (m, 1F).

Según se describe para el Esquema 16, los compuestos de Fórmula **22** son productos intermedios del procedimiento útiles para preparar compuestos de las Fórmulas **17** y **17a** como productos intermedios para compuestos de Fórmula **1**, que son útiles como componente (a) en la presente composición. Ilustrativos de compuestos de Fórmula **22** son los divulgados específicamente en la Tabla 5.

Tabla 5



M es Na

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Nota
Cl	F	Cl	
Br	F	Cl	
Cl	F	Br	
Misc.			
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Nota
Cl	F	Cl	
Br	F	Cl	
Cl	F	Br	

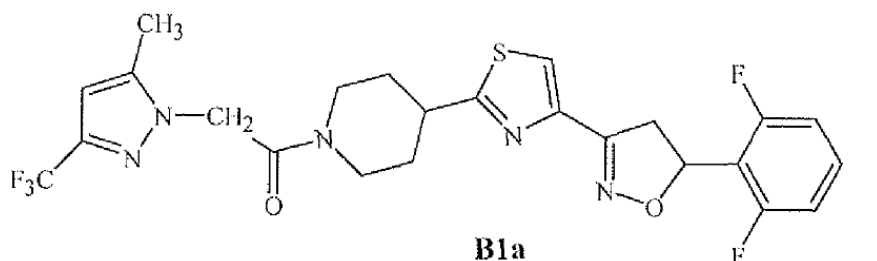
Notablemente, se ha descubierto ahora que los compuestos de anilopirazol sustituidos en 2,6 de Fórmula **1** tienen propiedades farmacocinéticas significativamente mejoradas en comparación con los compuestos correspondientes en los que el anillo fenílico conectado a R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tiene un sustituyente distinto de hidrógeno en la posición para con

relación al enlace que conecta el anillo fenílico con el resto de la molécula. En animales vertebrados particulares, se ha encontrado que los compuestos de Fórmula 1 en comparación con los análogos sustituidos en para tienen una distribución significativamente reducida en la grasa, reduciendo de ese modo la posibilidad de bioacumulación. Por otra parte, además de tener propiedades farmacocinéticas más favorables en animales vertebrados, se ha descubierto que los compuestos de anilino pirazol sustituidos en 2,6 de Fórmula 1 en la que R<sup>2</sup> es F retienen una actividad notablemente alta cuando la posición para del fenilo no está sustituida contra enfermedades fúngicas de plantas, tales como las provocadas por *Septoria tritici*. Debido a su perfil biológico extraordinariamente deseable, los compuestos de Fórmula 1 son notablemente útiles como componente (a) en combinación con compuestos fungicidas del componente (b) y opcionalmente otros compuestos o agentes biológicamente activos como componente (c) en las presentes composiciones. Por otra parte, productos intermedios útiles para preparar compuestos de Fórmula 1, tales como compuestos de las Fórmulas 14, 17, 20 y 22, son particularmente útiles de forma correspondiente.

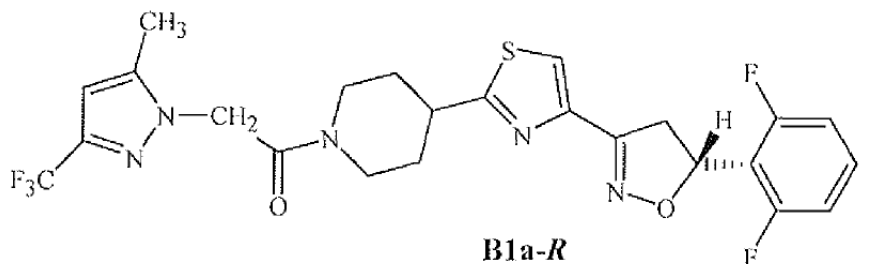
Las propiedades farmacocinéticas de los compuestos de Fórmula 1 se pueden medir usando una amplia variedad de protocolos de ensayo conocidos en la ciencia de la farmacología. En un método ilustrativo que implica una sola dosis oral, tres ratas macho y tres hembra reciben una sola dosis de una sustancia de prueba a través de una sonda oral. Se recogen aproximadamente 0,25 ml de sangre a través de la vena caudal inmediatamente antes de la dosificación, y a continuación a las 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 8, 12, 24 h y cada 24 h posteriormente hasta el sacrificio. En el sacrificio, también se recoge grasa para determinar la relación grasa:plasma en el sacrificio. La sangre se recoge en tubos que contienen ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y se centrifuga a 2.500 x g a fin de separar el plasma de los glóbulos sanguíneos. A continuación, el plasma se extrae mediante precipitación de proteínas usando, por ejemplo, acetonitrilo y una placa de precipitación de proteínas (p. ej., Strata Impact Protein Precipitation Plate, número de pieza CEO-7565 de Fenomenex, Torrance, CA, EE. UU. de A.) siguiendo las directrices proporcionadas para la placa. Alternativamente, el plasma se extrae solamente con acetonitrilo, se somete a turbulencia (es decir se mezcla usando un mezclador de turbulencia) y se centrifuga hasta una pella de proteínas. Después de la retirada de las proteínas, el plasma se analiza con respecto al compuesto original y/o metabolitos mediante cromatografía de líquidos-espectrometría de masas (LC/MS). La grasa se homogeneiza y se extrae mediante un disolvente orgánico tal como acetonitrilo. A continuación, el extracto se analiza con respecto al compuesto original y/o metabolitos mediante LC/MS. A continuación, los datos farmacocinéticos se analizan usando un *software* de modelado no lineal (p. ej., WinNonlin™ de Farsight, Cary, NC, EE. UU. de A.) para determinar la semivida del compuesto administrado en plasma, el tiempo después de la administración cuando se alcanza la concentración plasmática máxima (T<sub>máx</sub>), la concentración plasmática máxima (C<sub>máx</sub>) y la curva del área bajo la concentración plasmática (AUC). Como el análisis de la grasa requiere el sacrificio de la rata, los datos de la grasa se obtienen en momentos individuales (es decir el momento del sacrificio de la rata). Sin embargo, al usar múltiples ratas sacrificadas después de diferentes intervalos desde el momento de la dosificación, se determinan parámetros tales como C<sub>máx</sub> para la grasa. Usando el método descrito anteriormente, se encuentra que los Compuestos 3, 4 y 5 identificados en la Tabla de índice A tienen una distribución significativamente reducida en grasa en comparación con compuestos correspondientes en los que el anillo fenílico conectado a R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tiene un sustituyente distinto de hidrógeno en la posición para con relación al enlace que conecta el anillo fenílico al resto de la molécula.

En una composición que comprende (a) al menos un compuesto seleccionado de Fórmula 1, N-óxidos y sales del mismo, con (b) al menos un compuesto fungicida seleccionado del componente (b), el componente (b) se selecciona de los componentes (b1) a (b12), es decir las Fórmulas B1a a B12, respectivamente, incluyendo sales de las mismas.

El componente (b1) se refiere a los compuestos de Fórmula B1a

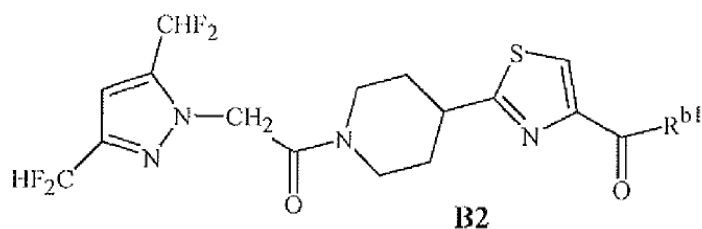


45 que es 1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona (Número de Registro 1003318-67-9). De particular interés es (b1aa) el enantiómero R de Fórmula B1a-R



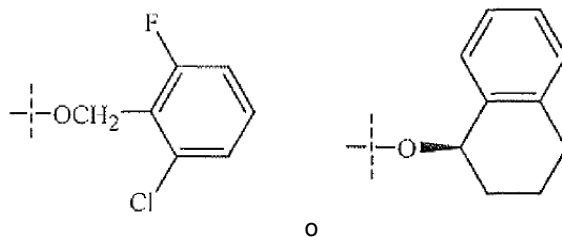
que es 1-[4-[4-[5*R*-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-1-il]etanona (Número de Registro 1003319-79-6).

El componente (b2) se refiere a un compuesto de Fórmula **B2**



5

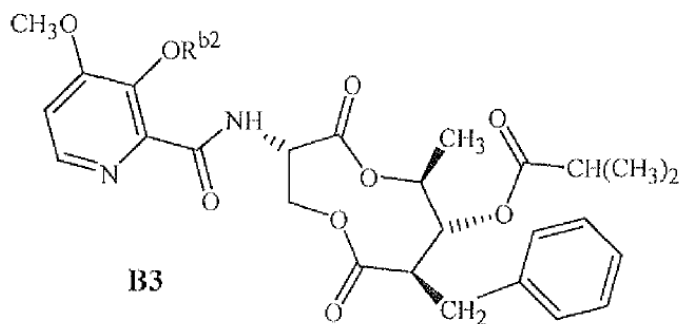
en donde R<sup>b1</sup> es



10

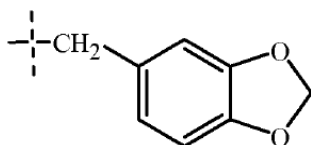
Ejemplos de un compuesto de Fórmula **B2** incluyen (b2a) 2-[1-[2-[3,5-bis(difluorometil)-1*H*-pirazol-1-il]acetil]-4-piperidinil]-4-tiazol-carboxilato de (2-cloro-6-fluorofenil)metilo (Número de Registro 1299409-40-7) y (b2b) 2-[1-[2-[3,5-bis(difluorometil)-1*H*-pirazol-1-il]acetil]-4-piperidinil]-4-tiazolcarboxilato de (1*R*)-1,2,3,4-tetrahidro-1-naftalenilo (Número de Registro 1299409-42-9). Métodos para preparar compuestos de Fórmula **B2** se describen en las Publicaciones de Patente PCT WO 2009/132785 y WO 2011/051243.

El componente (b3) se refiere a un compuesto de Fórmula **B3**



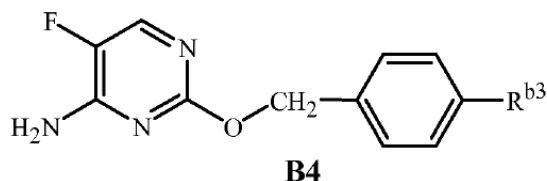
15

en la que R<sup>b2</sup> es -CH<sub>2</sub>OC(O)CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OC(O)CH<sub>3</sub>, -C(O)OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o



Ejemplos de un compuesto de Fórmula **B3** incluyen (b3a) 2-metilpropanoato de [[4-metoxi-2-[[[(3S,7R,8R,9S)-9-metil-8-(2-metil-1-oxopropoxi)-2,6-dioxo-7-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-3-il]-amino]carbonil]-3-piridinil]oxi]metilo (Número de Registro 517875-34-2), (b3b) 2-metilpropanoato de (3S,6S,7R,8R)-3-[[[3-(acetiloxi)-4-metoxi-2-piridinil]carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-8-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-7-ilo (Número de Registro 234112-93-7), (b3c) 2-metilpropanoato de (3S,6S,7R,8R)-3-[[[3-[(acetiloxi)metoxi]-4-metoxi-2-piridinil]carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-8-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-7-ilo (Número de Registro 517875-31-9), (b3d) 2-metilpropanoato de (3S,6S,7R,8R)-3-[[[4-metoxi-3-[[2-(2-metilpropoxi)carbonil]oxi]-2-piridinil]carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-8-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-7-ilo (Número de Registro 328256-72-0), y (b3e) (1→4)-lactona de *N*-[[3-(1,3-benzodioxol-5-ilmetoxi)-4-metoxi-2-piridinil]carbonil]-*O*-[2,5-didesoxi-3-*O*-(2-metil-1-oxopropil)-2-(fenilmetil)-*L*-arabinonoil]-*L*-serina, (Número de Registro 1285706-70-8). Métodos para preparar compuestos de Fórmula **B3** se describen en las Publicaciones de Patente PCT WO 99/40081, WO 2001/014339, WO 2003/035617 y WO 2011044213.

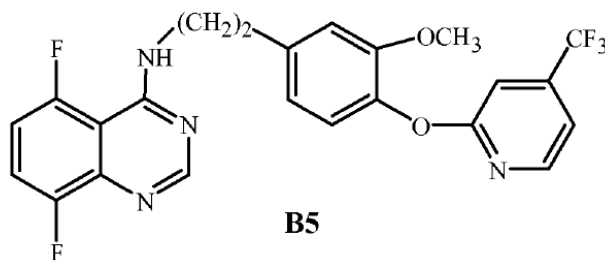
El componente (b4) se refiere a un compuesto de Fórmula **B4**



15 en la que  $R^{b3}$  es  $\text{CH}_3$  o F.

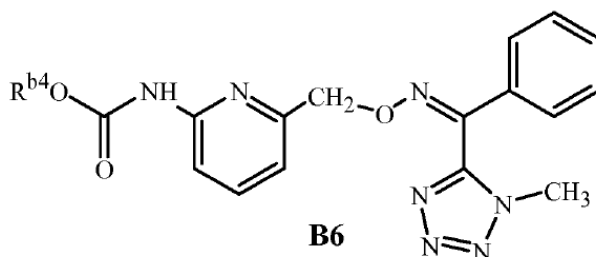
Ejemplos de un compuesto de Fórmula **B4** incluyen (b4a) 5-fluoro-2-[[4-metilfenil]-metoxi]-4-pirimidinamina (Número de Registro 1174376-25-0) y (b4b) 5-fluoro-2-[[4-fluorofenil]metoxi]-4-pirimidinamina (Número de Registro 1174376-11-4). Los compuestos de Fórmula **B4** se pueden preparar mediante métodos descritos en la Publicación de Patente PCT WO 2009/094442.

20 El componente (b5) se refiere al compuesto de Fórmula **B5**



que es 5,8-difluoro-*N*-[2-[3-metoxi-4-[[4-(trifluorometil)-2-piridinil]oxi]fenil]-etil]-4-quinazolinamina (Número de Registro 1210070-31-7). El compuesto de Fórmula **B5** se puede preparar mediante métodos descritos en la Publicación de Patente PCT WO 2010/025451.

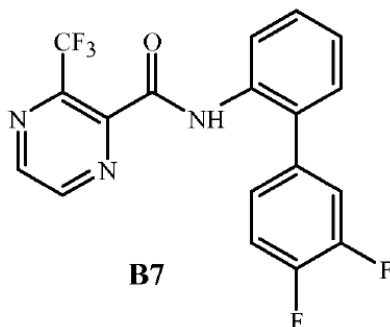
25 El componente (b6) se refiere a un compuesto de Fórmula **B6**



en la que R<sup>b4</sup> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> o -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH.

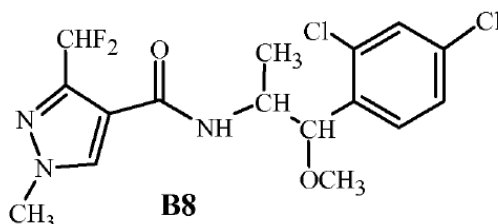
- 5 Ejemplos de un compuesto de Fórmula **B6** incluyen (b6a) [6-[[[(Z)-[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-piridinil]carbamato de pentilo (Número de Registro 500207-05-6), (b6b) *N*-[6-[[[(Z)-[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-piridinil]carbamato de 1,1-dimetiletilo (Número de Registro 500207-04-5), y (b6c) *N*-[6-[[[(Z)-[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-piridinil]carbamato de 3-butin-1-ilo (Número de Registro 1202946-82-4). Los compuestos de Fórmula **B6** se pueden preparar mediante métodos descritos en la Publicación de Patente PCT WO 2003/016303.

El componente (b7) se refiere al compuesto de Fórmula **B7**



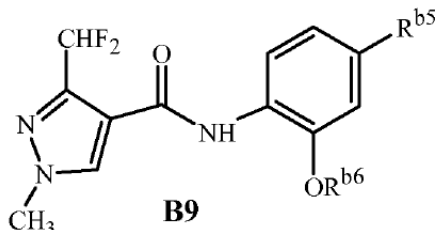
- 10 que es *N*-(3',4'-difluoro[1,1'-bifenil]-2-il)-3-(trifluorometil)-2-piracino-carboxamida (Número de Registro 942515-63-1). El compuesto de Fórmula **B7** se puede preparar mediante métodos descritos en la Publicación de Patente PCT WO 2007/072999.

El componente (b8) se refiere al compuesto de Fórmula **B8**



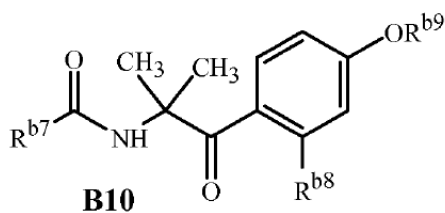
- 15 que es *N*-[2-(2,4-diclorofenil)-2-metoxi-1-metiletil]-3-(difluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida (Número de Registro 1092400-95-7). El compuesto de Fórmula **B8** se puede preparar mediante métodos descritos en la Publicación de Patente PCT WO 2008/148570.

El componente (b9) se refiere a un compuesto de Fórmula **B9**



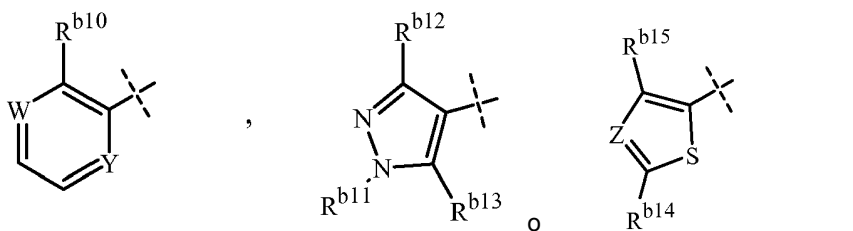
- 20 en la que R<sup>b5</sup> es H o F, y R<sup>b6</sup> es -CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub> o -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H. Ejemplos de un compuesto de Fórmula **B9** son (b9a) 3-(difluorometil)-*N*-[4-fluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)-fenil]-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida (Número de Registro 1172611-40-3) y (b9b) 3-(difluorometil)-1-metil-*N*-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-1*H*-pirazol-4-carboxamida (Número de Registro 923953-98-4). Los compuestos de Fórmula **B9** se pueden preparar mediante métodos descritos en la Publicación de Patente PCT WO 2007/017450.

- 25 El componente (b10) se refiere a un compuesto de Fórmula **B10**



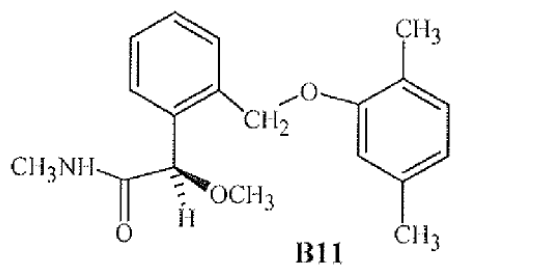
en la que

R<sup>b7</sup> es



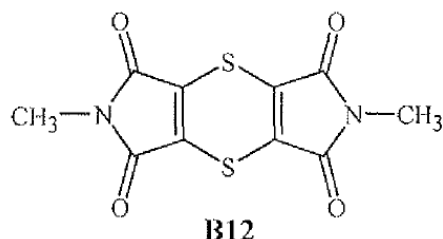
- 5 R<sup>b8</sup> es H, halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;  
 R<sup>b9</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alcoialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>;  
 R<sup>b10</sup> es halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;  
 R<sup>b11</sup> es halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;  
 R<sup>b12</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
- 10 R<sup>b13</sup> es H, halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;  
 R<sup>b14</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;  
 R<sup>b15</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;  
 W es CH o N;  
 Y es CH o N; y
- 15 Z es CH o N.

El componente (b11) se refiere al compuesto de Fórmula **B11**



20 que es (αR)-2-[(2,5-dimetilfenoxi)metil]-α-metoxi-N-metilbencenoacetamida (Número de Registro 394657-24-0). El compuesto de Fórmula **B11** se puede preparar mediante métodos descritos en la Publicación de Patente PCT WO 95/27693.

El componente (b12) se refiere al compuesto de Fórmula **B12**



que es 2,6-dimetil-1*H*,5*H*-[1,4]ditiino[2,3-*c*:5,6-*c'*]dipirrol-1,3,5,7(2*H*,6*H*)-tetrona (Número de Registro 16114-35-5). El compuesto de Fórmula **B12** se puede preparar mediante métodos descritos en la Patente de EE. UU. 3364229.

5 Las composiciones que comprenden una combinación de (a) al menos un compuesto seleccionado de los compuestos de Fórmula **1**, incluyendo *N*-óxidos y sales de los mismos, junto con (b) al menos un componente fungicida seleccionado de las Fórmulas **B1a** a **B12**, incluyendo sales del mismo, descrito anteriormente proporcionará típicamente un control (es decir prevención y/o cura) mejorado de una enfermedad de planta a partir de las contribuciones sinérgicas de los componentes (a) y (b). El control mejorado de enfermedades de plantas se puede manifestar mediante un espectro más amplio o una duración más prolongada del control de enfermedades de plantas o un retardo del desarrollo de la resistencia. Las contribuciones de los componentes (a) y (b) pueden ser complementariamente aditivas o incluso mayores que aditivas a través de interacción sinérgica.

10 Esta invención también se refiere a una composición fungicida que comprende: (a) al menos un compuesto seleccionado de los compuestos de Fórmula **1**, (b) al menos un compuesto fungicida seleccionado de las Fórmulas **B1a** a **B12** descritas anteriormente, y (c) que comprende además al menos un compuesto o agente adicional que es biológicamente activo seleccionado de insecticidas, nematocidas, bactericidas, acaricidas, herbicidas, antídotos de herbicidas, reguladores del crecimiento tales como inhibidores de la muda de insectos y estimuladores del enraizamiento, quimioesterilizantes, productos semioquímicos, repelentes, atrayentes, feromonas, estimuladores de la alimentación, nutrientes de plantas, y bacterias, virus u hongos entomopatógenos para formar un plaguicida de múltiples componentes que da un espectro de protección agrícola aún más amplio. Referencias generales para estos protectores agrícolas incluyen The Pesticide Manual, 13<sup>a</sup> Edición, C. D. S. Tomlin, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, Reino Unido, 2003 y The BioPesticide Manual, 2<sup>a</sup> Edición, L. G. Copping, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, R. U., 2001.

25 Un aspecto más particular se refiere a dicha composición fungicida en la que el componente (c) comprende al menos un compuesto adicional que es un fungicida (es decir un compuesto fungicida adicional). En la presente composición, compuestos fungicidas adicionales en el componente (c) se seleccionan típicamente del grupo que consiste en (c1) fungicidas de carbamato de metilbencimidazol (MBC); (c2) fungicidas de dicarboximida; (c3) fungicidas inhibidores de la desmetilación (DMI); (c4) fungicidas de fenilamida; (c5) fungicidas de amina/morfolina; (c6) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de fosfolípidos; (c7) fungicidas de carboxamida; (c8) fungicidas de hidroxil(2-amino-)pirimidina; (c9) fungicidas de anilino pirimidina; (c10) fungicidas de *N*-fenilcarbamato; (c11) fungicidas inhibidores externos de quinona (QoI); (c12) fungicidas de fenilpirrol; (c13) fungicidas de quinolina; (c14) fungicidas inhibidores de la peroxidación de lípidos; (c15) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-reductasa (MBI-R); (c16) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-deshidratasa (MBI-D); (c17) fungicidas de hidroxianilida; (c18) fungicidas inhibidores de esqualeno-epoxidasa; (c19) fungicidas de polioxina; (c20) fungicidas de fenilurea; (c21) fungicidas inhibidores internos de quinona (Qil); (c22) fungicidas de benzamida; (c23) fungicidas antibióticos de ácido enopiranurónico; (c24) fungicidas antibióticos de hexopiranosilo; (c25) fungicidas antibióticos de glucopiranosilo: síntesis de proteínas; (c26) fungicidas antibióticos de glucopiranosilo: biosíntesis de trehalasa e inositol; (c27) fungicidas de cianoacetamidoxima; (c28) fungicidas de carbamato; (c29) fungicidas de desacoplamiento de la fosforilación oxidativa; (c30) fungicidas de organoestaño; (c31) fungicidas de ácido carboxílico; (c32) fungicidas heteroaromáticos; (c33) fungicidas de fosfonato; (c34) fungicidas de ácido ftalámico; (c35) fungicidas de benzotriacina; (c36) fungicidas de bencenosulfonamida; (c37) fungicidas de piridacina; (c38) fungicidas de tiofenocarboxamida; (c39) fungicidas de pirimidinamida; (c40) fungicidas de amida de ácido carboxílico (CAA); (c41) fungicidas antibióticos de tetraciclina; (c42) fungicidas de tiocarbamato; (c43) fungicidas de benzamida; (c44) fungicidas de inducción a la defensa de la planta hospedadora; (c45) fungicidas de actividad por contacto en múltiples sitios; (c46) fungicidas distintos a los fungicidas del componente (a) y los componentes (c1) a (c45); y sales de los compuestos de (c1) a (c46).

Son de interés realizaciones de composiciones fungicidas en las que el componente (c) comprende al menos un compuesto fungicida de cada uno de dos grupos diferentes seleccionados de (c1) a (c46).

50 Los "fungicidas de carbamato de metilbencimidazol (MBC) (c1)" (código 1 del FRAC (Fungicide Resistance Action Committee)) inhiben la mitosis mediante la unión a  $\beta$ -tubulina durante el ensamblaje de los microtúbulos. La inhibición del ensamblaje de los microtúbulos puede alterar la división celular, el transporte dentro de la célula y la estructura celular. Los fungicidas de metilbencimidazol incluyen fungicidas de bencimidazol y tiofanato. Los bencimidazoles incluyen benomilo, carbendazim, fuberidazol y tiabendazol. Los tiofanatos incluyen tiofanato y

tiofanato-metilo.

Se propone que los "fungicidas de dicarboximida (c2)" (código 2 del FRAC) inhiben una peroxidación de lípidos en hongos a través de la interferencia con NADH citocromo c reductasa. Ejemplos incluyen clozolinato, iprodiona, procimidona y vinclozolina.

5 Los "fungicidas inhibidores de la desmetilación (DMI) (c3)" (código 3 del FRAC) inhiben C14-desmetilasa que representa un papel en la producción de esteroides. Los esteroides, tales como ergosterol, son necesarios para la estructura y la función de la membrana, haciéndolos esenciales para el desarrollo de paredes celulares funcionales. Por lo tanto, la exposición a estos fungicidas da como resultado un crecimiento anormal y finalmente la muerte de hongos sensibles. Los fungicidas DMI se dividen entre varias clases químicas: azoles (incluyendo triazoles e imidazoles), pirimidinas, piperacinas y piridinas. Los triazoles incluyen azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol (incluyendo diniconazol-M), epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, penconazol, propiconazol, prothioconazol, quinconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefona, triadimenol, triticonazol y uniconazol. Los imidazoles incluyen clotrimazol, econazol, imazalilo, isoconazol, miconazol, oxpoconazol, procloraz, pefurazoato y triflumizol. Las pirimidinas incluyen fenarimol, nuarimol y triarimol. Las piperacinas incluyen triforina. Las piridinas incluyen butiobato y pirifenox. Investigaciones bioquímicas han mostrado que todos los fungicidas mencionados anteriormente son fungicidas DMI según se describe por K. H. Kuck et al. en Modern Selective Fungicides - Properties, Applications and Mechanisms of Action, H. Lyr (Ed.), Gustav Fischer Verlag: Nueva York, 1995, 205-258.

20 Los "fungicidas de fenilamida (c4)" (código 4 del FRAC) son inhibidores específicos de ARN polimerasa en hongos oomicetos. Los hongos sensibles expuestos a estos fungicidas muestran una capacidad reducida para incorporar uridina en ARNr. El crecimiento y el desarrollo en hongos sensibles se evita mediante la exposición a esta clase de fungicida. Fungicidas de fenilamida incluyen los fungicidas acilalanina, oxazolidinona y butirolactona. Las acilalaninas incluyen benalaxilo, benalaxilo-M, furalaxilo, metalaxilo, metalaxilo-M (también conocido como mefenoxam). Las oxazolidinonas incluyen oxadixilo. Las butirolactonas incluyen ofurace.

30 Los fungicidas de "amina/morfolina (c5)" (código 5 del FRAC) inhiben dos sitios diana dentro de la ruta biosintética de los esteroides,  $\Delta^3 \rightarrow \Delta^7$  isomerasa y  $\Delta^{14}$  reductasa. Los esteroides, tales como ergosterol, son necesarios para la estructura y la función de la membrana, haciéndolos esenciales para el desarrollo de paredes celulares funcionales. Por lo tanto, la exposición a estos fungicidas da como resultado el crecimiento anormal y finalmente la muerte de hongos sensibles. Fungicidas de amina/morfolina (también conocidos como inhibidores de la biosíntesis de esteroides no DMI) incluyen fungicidas de morfolina, piperidina y espirocetal-amina. Las morfolininas incluyen aldimorf, dodemorf, fenpropimorf, tridemorf y trimorfamida. Las piperidinas incluyen fenpropidina y piperalina. Las espirocetal-aminas incluyen espiroxamina.

35 Los "fungicidas inhibidores de la biosíntesis de fosfolípidos (c6)" (código 6 del FRAC) inhiben el crecimiento de hongos al afectar a la síntesis de fosfolípidos. Fungicidas para la biosíntesis de fosfolípidos incluyen fungicidas de fosforotiolato y ditiolano. Los fosforotiolatos incluyen edifenfós, iprobenfós y pirazofós. Los ditiolanos incluyen isoprotiolano.

40 Los "fungicidas de carboxamida (c7)" (código 7 del FRAC) inhiben la respiración fúngica del Complejo II (succinato deshidrogenasa) al alterar una enzima clave en el ciclo de Krebs (ciclo TCA) llamada succinato deshidrogenasa. Inhibir la respiración impide que el hongo elabore ATP, y así inhibe el crecimiento y la reproducción. Fungicidas de carboxamida incluyen benzamida, furanocarboxamida, oxatiinocarboxamida, tiazolcarboxamida, pirazolcarboxamida y piridinocarboxamida. Las benzamidinas incluyen benodanilo, flutolanilo y mepronilo. Las furanocarboxamidinas incluyen fenfuram. Las oxatiinocarboxamidinas incluyen carboxina y oxicarboxina. Las tiazolcarboxamidinas incluyen tiffuzamida. Las pirazolcarboxamidinas incluyen bixafeno, furametpir, isopirazam, fluxapiraxad, pentiopirad, sedaxano (*N*-[2-(1*S*,2*R*)-[1,1'-biciclopropil]-2-ilfenil]-3-(difluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida) y penflufeno (*N*-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida) (Publicación de Patente PCT WO 2003/010149). Las piridinocarboxamidinas incluyen boscalida.

Los fungicidas de "hidroxi(2-amino-)pirimidina (c8)" (código 8 del FRAC 8) inhiben la síntesis de ácidos nucleicos al interferir con adenosina desaminasa. Ejemplos incluyen bupirimato, dimetirimol y etirimol.

50 Se propone que los "fungicidas de anilino pirimidina (c9)" (código 9 del FRAC) inhiben la biosíntesis del aminoácido metionina y alteran la secreción de enzimas hidrolíticas que someten a lisis a las células de planta durante la infección. Ejemplos incluyen ciprodinilo, mepanipirim y pirimetanilo.

55 Los "fungicidas de *N*-fenilcarbamato (c10)" (código 10 del FRAC) inhiben la mitosis al unirse a  $\beta$ -tubulina y alterar el ensamblaje de los microtúbulos. La inhibición del ensamblaje de los microtúbulos puede alterar la división celular, el transporte dentro de la célula y la estructura celular. Ejemplos incluyen dietofencarb.

Los "fungicidas inhibidores internos de quinona (QoI) (c11)" (código 11 del FRAC) inhiben la respiración mitocondrial del Complejo III en hongos al afectar a la ubiquinol oxidasa. La oxidación de ubiquinol es bloqueada en el sitio "exterior de quinona" ( $Q_o$ ) del complejo de citocromo *bc*<sub>1</sub>, que está situado en la membrana mitocondrial interna de



- hongos. Inhibir la respiración mitocondrial evita el crecimiento y el desarrollo fúngicos normales. Fungicidas inhibidores externos de quinona incluyen fungicidas de metoxiacrilato, metoxicarbamato, oximinoacetato, oximinoacetamida y dihidrodioxacina (también conocidos colectivamente como fungicidas de estrobilurina), y fungicidas de oxazolidinodiona, imidazolinona y bencilcarbamato. Los metoxiacrilatos incluyen azoxistrobina, enestroburina (SYP-Z071) y picoxistrobina. Los metoxicarbamatos incluyen piraclostrobina y pirametostrobina. Los oximinoacetatos incluyen kresoxim-metilo, piraoxistrobina y trifloxistrobina. Las oximinoacetamidas incluyen dimoxistrobina, metominostrobina, orisastrobina y  $\alpha$ -(metoxiimino)-*N*-metil-2-[[[1-[3-(trifluorometil)fenil]etoxi]imino]metil]bencenoacetamida. Las dihidrodioxacinas incluyen fluoxastrobina. Las oxazolidinodionas incluyen famoxadona. Las imidazolinonas incluyen fenamidona. Los bencilcarbamatos incluyen piribencarb.
- Los "fungicidas de fenilpirrol (c12)" (código 12 del FRAC) inhiben una MAP proteína cinasa asociada con la transducción de señales osmóticas en hongos. El fencpiclonilo y el fludioxonilo son ejemplos de esta clase de fungicidas.
- Se propone que los "fungicidas de quinolina (c13)" (código 13 del FRAC) inhiben la transducción de señales al afectar a proteínas G en la señalización celular temprana. Se ha mostrado que interfieren con la germinación y/o la formación de apresorio en hongos que provocan enfermedades de mildiú polvoriento. El quinoxifeno es un ejemplo de esta clase de fungicida.
- Se propone que los "fungicidas inhibidores de la peroxidación de lípidos (c14)" (código 14 del FRAC) inhiben la peroxidación de lípidos, lo que afecta a la síntesis de la membrana en hongos. Los miembros de esta clase, tales como etridiazol, también pueden afectar a otros procesos biológicos tales como la respiración y la biosíntesis de melanina. Fungicidas para la peroxidación de lípidos incluyen fungicidas de carbono aromático y de 1,2,4-tiadiazol. Los carbonos aromáticos incluyen bifenilo, cloroneb, diclorano, quintoceno, tecnaceno y tolclofós-metilo. Los 1,2,4-tiadiazoles incluyen etridiazol.
- Los "fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-reductasa (MBI-R) (c15)" (código 16.1 del FRAC) inhiben la etapa de reducción de naftal en la biosíntesis de melanina. La melanina se requiere para la infección de plantas hospedadoras por algunos hongos. Fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-reductasa incluyen fungicidas de isobenzofuranona, pirroloquinolinona y triazolobenzotiazol. Las isobenzofuranonas incluyen ftalida. Las pirroloquinolinonas incluyen piroquilona. Los triazolobenzotiazoles incluyen tricidiazol.
- Los "fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-deshidratasa (MBI-D) (c16)" (código 16.2 del FRAC) inhiben escitalona deshidratasa en la biosíntesis de melanina. La melanina se requiere para la infección de plantas hospedadoras por algunos hongos. Fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-deshidratasa incluyen fungicidas de ciclopropanocarboxamida, carboxamida y propionamida. Las ciclopropanocarboxamidas incluyen carpropamida. Las carboxamidas incluyen diclocimet. Las propionamidas incluyen fenoxanilo.
- Los "fungicidas de hidroxianilida (c17)" (código 17 del FRAC) inhiben C4-desmetilasa que representa un papel en la producción de esteroides. Ejemplos incluyen fenhexamida.
- Los "fungicidas inhibidores de escualeno-epoxidasa (c18)" (código 18 del FRAC) inhiben escualeno-epoxidasa en la ruta de biosíntesis del ergosterol. Esteroides tales como el ergosterol son necesarios para la estructura y la función de la membrana, haciéndolos necesarios para el desarrollo de paredes celulares funcionales. Por lo tanto, la exposición a estos fungicidas da como resultado un crecimiento anormal y finalmente la muerte de hongos sensibles. Fungicidas inhibidores de escualeno-epoxidasa incluyen fungicidas de tiocarbamato y alilamina. Los tiocarbamatos incluyen piributicarb. Las alilaminas incluyen naftifina y terbinafina.
- Los "fungicidas de polioxina (c19)" (código 19 del FRAC) inhiben la quitina sintasa. Ejemplos incluyen polioxina.
- Se propone que los "fungicidas de fenilurea (c20)" (código 20 de FRAC) afectan a la división celular. Ejemplos incluyen pencicurona.
- Los "fungicidas inhibidores internos de quinona (Qil) (c21)" (código 21 del FRAC) inhiben la respiración mitocondrial del Complejo III en hongos al afectar a ubiquinol reductasa. La reducción de ubiquinol se bloquea en el sitio "interno de quinona" ( $Q_i$ ) del complejo de citocromo  $bc_1$ , que está situado en la membrana mitocondrial interna de los hongos. Inhibir la respiración mitocondrial impide el crecimiento y el desarrollo fúngicos normales. Fungicidas inhibidores internos de quinona incluyen fungicidas de anioimidazol y sulfamoiltriazol. Los cianoimidazoles incluyen azofamida. Los sulfamoiltriazoles incluyen amisulbrom.
- Los "fungicidas de benzamida (c22)" (código 22 del FRAC) inhiben la mitosis al unirse a  $\beta$ -tubulina y alterar el ensamblaje de los microtúbulos. La inhibición del ensamblaje de los microtúbulos puede alterar la división celular, el transporte dentro de la célula y la estructura celular. Ejemplos incluyen zoxamida.
- Los "fungicidas antibióticos de ácido enopiranurónico (c23)" (código 23 del FRAC) inhiben el crecimiento de hongos al afectar a la biosíntesis de proteínas. Ejemplos incluyen blasticidina-S.

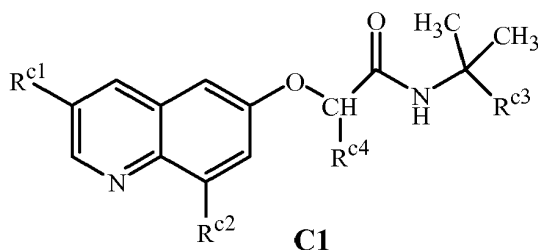
- Los "fungicidas antibióticos de hexopiranosilo (c24)" (código 24 del FRAC) inhiben el crecimiento de hongos al afectar a la biosíntesis de proteínas. Ejemplos incluyen kasugamicina.
- Los "fungicidas antibióticos de glucopiranosilo: síntesis de proteínas (c25)" (código 25 del FRAC) inhiben el crecimiento de los hongos al afectar a la biosíntesis de proteínas. Ejemplos incluyen estreptomicina.
- 5 Los "fungicidas antibióticos de glucopiranosilo: biosíntesis de trehalasa y inositol (c26)" (código 26 del FRAC) inhiben trehalasa en la ruta de la biosíntesis de inositol. Ejemplos incluyen validamicina.
- Los "fungicidas de cianoacetamidaoxima (c27)" (código 27 del FRAC) incluyen cimoxanilo.
- Los "fungicidas de carbamato (c28)" (código 28 del FRAC) se consideran inhibidores del crecimiento fúngico de múltiples sitios. Se propone que interfieren con la síntesis de ácidos grasos en las membranas celulares, lo que a 10 continuación altera la permeabilidad de la membrana celular. Propamacarb, yodocarb y protiocarb son ejemplos de esta clase de fungicidas.
- Los "fungicidas de desacoplamiento de la fosforilación oxidativa (c29)" (código 29 del FRAC) inhiben la respiración fúngica al desacoplar la fosforilación oxidativa. Inhibir la respiración impide el crecimiento y el desarrollo fúngicos normales. Esta clase incluye 2,6-dinitroanilinas tales como fluazinam, pirimidonahidrazonas tales como ferimzona y 15 crotonatos de dinitrofenilo tales como dinocap, meptildinocap y binapacril.
- Los "fungicidas de organoestaño (c30)" (código 30 del FRAC) inhiben trifosfato de adenosina (ATP) sintasa en la ruta de la fosforilación oxidativa. Ejemplos incluyen acetato de fentina, cloruro de fentina e hidróxido de fentina.
- Los "fungicidas de ácido carboxílico (c31)" (código 31 del FRAC) inhiben el crecimiento de los hongos al afectar a la ácido desoxirribonucleico (ADN) topoisomerasa tipo II (girasa). Ejemplos incluyen ácido oxolínico.
- 20 Se propone que los "fungicidas heteroaromáticos (c32)" (código 32 del FRAC) afectan a la síntesis de ADN/ácido ribonucleico (ARN). Fungicidas heteroaromáticos incluyen fungicidas de isoxazol e isotiazolona. Los isoxazoles incluyen himexazol y las isotiazolonas incluyen octilina.
- Los "fungicidas de fosfonato (c33)" (código 33 del FRAC) incluyen ácido fosforoso y sus diversas sales, incluyendo fosetilo-aluminio.
- 25 Los "fungicidas de ácido ftalámico (c34)" (código 34 del FRAC) incluyen tecloftalam.
- Los "fungicidas de benzotriacina (c35)" (código 35 del FRAC 35) incluyen triazóxido.
- Los "fungicidas de bencenosulfonamida (c36)" (código 36 del FRAC) incluyen flusulfamida.
- Los "fungicidas de piridacinona (c37)" (código 37 del FRAC) incluyen diclomecina.
- Se propone que los "fungicidas de tiofenocarboxamida (c38)" (código 38 del FRAC) afectan a la producción de ATP. 30 Ejemplos incluyen siltiofam.
- Los "fungicidas de pirimidinamida (c39)" (código 39 del FRAC) inhiben el crecimiento de los hongos al afectar a la biosíntesis de fosfolípidos e incluyen diflumetorim.
- Se propone que los "fungicidas de amida de ácido carboxílico (CAA) (c40)" (código 40 del FRAC) inhiben la biosíntesis de fosfolípidos y la deposición de la pared celular. La inhibición de estos procesos impide el crecimiento y 35 conduce a la muerte del hongo elegido. Fungicidas de amida de ácido carboxílico incluyen fungicidas de amida de ácido cinámico, carbamato de valinamida y amida de ácido mandélico. Las amidas de ácido cinámico incluyen dimetomorf y flumorf. Los carbamatos de valinamida incluyen bentiavalicarb, bentiavalicarb-isopropilo, iprovalicarb y valifenalato (valifenal). Las amidas de ácido mandélico incluyen mandipropamida, *N*-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)-amino]butanamida y *N*-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]-etil]-3-metil-2-[(etilsulfonil)amino]butanamida.
- 40 Los "fungicidas antibióticos de tetraciclina (c41)" (código 41 del FRAC) inhiben el crecimiento de los hongos al afectar al complejo 1 dinucleótido de nicotinamida y adenina (NADH) oxidoreductasa. Ejemplos incluyen oxitetraciclina.
- Los fungicidas de "tiocarbamato (c42)" (código 42 del FRAC) incluyen metasulfocarb.
- 45 Los "fungicidas de benzamida (c43)" (código 43 del FRAC) inhiben el crecimiento de los hongos mediante la deslocalización de proteínas espectrinoides. Ejemplos incluyen fungicidas de acilpolicida tales como fluopicolida y fluopiram.
- Los "fungicidas de inducción de defensa en plantas hospedadoras (c44)" (código P del FRAC) inducen mecanismos de defensa de plantas hospedadoras. Fungicidas de inducción de defensa en plantas hospedadoras incluyen

fungicidas de benzotiadiazol, bencisotiazol y tiadiazol-carboxamida. Los benzotiadiazoles incluyen acibenzolar-S-metilo. Los bencisotiazoles incluyen probenazol. Las tiadiazolcarboxamidas incluyen tiadinilo e isotianilo.

Los "fungicidas de contacto de múltiples sitios (c45)" inhiben el crecimiento fúngico a través de múltiples sitios de acción y tienen actividad de contacto/preventiva. Esta clase de fungicidas incluye: "fungicidas de cobre (c45.1) (código M1 del FRAC)", "fungicidas de azufre (c45.2) (código M2 del FRAC)", "fungicidas de ditiocarbamato (c45.3) (código M3 del FRAC)", "fungicidas de ftalimida (c45.4) (código M4 del FRAC)", "fungicidas de cloronitrilo (c45.5) (código M5 del FRAC)", "fungicidas de sulfamida (c45.6) (código M6 del FRAC)", "fungicidas de guanidina (c45.7) (código M7 del FRAC)" "fungicidas de triacina (c45.8) (código M8 del FRAC)" y "fungicidas de quinona (c45.9) (código M9 del FRAC)". Los "fungicidas de cobre" son compuestos inorgánicos que contienen cobre, típicamente en el estado de oxidación de cobre(II); ejemplos incluyen oxiclóruo de cobre, sulfato de cobre e hidróxido de cobre, incluyendo composiciones tales como mezcla de Burdeos (sulfato de cobre tribásico). Los "fungicidas de azufre" son productos químicos inorgánicos que contienen anillos o cadenas de átomos de azufre; ejemplos incluyen azufre elemental. Los "fungicidas de ditiocarbamato" contienen un resto molecular de ditiocarbamato; ejemplos incluyen mancozeb, metiram, propineb, ferbam, maneb, tiram, zineb y ziram. Los "fungicidas de ftalimida" contienen un resto molecular de ftalimida; ejemplos incluyen folpet, captano y captafol. Los "fungicidas de cloronitrilo" contienen un anillo aromático sustituido con cloro y ciano; ejemplos incluyen clorotalonilo. Los "fungicidas de sulfamida" incluyen diclofluanida y tolilfluanida. Los "fungicidas de guanidina" incluyen dodina, guazatina e iminoctadina. Los "fungicidas de triacina" incluyen anilacina. Los "fungicidas de quinona" incluyen ditianona.

Los "fungicidas distintos a los fungicidas del componente (a) y los componentes (c1) a (c45); (c46)" incluyen ciertos fungicidas cuyo modo de acción puede ser desconocido. Estos incluyen: (c46.1) "fungicidas de tiazolcarboxamida" (código U5 del FRAC), (c46.2) "fungicidas de fenilacetamida" (código U6 del FRAC), (c46.3) "fungicidas de quinazolinona" (código U7 del FRAC), (c46.4) "fungicidas de benzofenona" (código U8 del FRAC) y (c46.5) "fungicidas de triazolopirimidilamina" (código 45 del FRAC). Las tiazolcarboxamidas incluyen etaboxam. Las fenilacetamidas incluyen ciflufenamida y *N*-[[[ciclopropil-metoxi]amino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]-metilen]bencenoacetamida. Las quinazolinonas incluyen proquinacida y 2-butoxi-6-yodo-3-propil-4*H*-1-benzopirano-4-ona. Las benzofenonas incluyen metrafenona y piriofenona. Las triazolopirimidilaminas incluyen ametoctradina y se cree que inhiben la respiración mitocondrial del Complejo III al unirse a un sitio no elucidado sobre ubiquinona-citocromo bc1 reductasa. La clase (c46) también incluye betoxacina, neosocina (metanoarsonato férrico), fenpirazamina, pirrolnitrina, quinometionato, tebufloquina, 2-[[2-fluoro-5-(trifluorometil)fenil]tio]-2-[3-(2-metoxifenil)-2-tiazolidiniliden]acetronitrilo, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetil-3-isoxazolidinil]piridina, *N*-[1-[[[1-(4-cianofenil)etil]sulfonil]metil]carbamato de 4-fluorofenilo, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-7-(4-metilpiperidin-1-il)][1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pirimidina, *N*-(4-cloro-2-nitrofenil)-*N*-etil-4-metilbencenosulfonamida, *N*-[4-[4-cloro-3-(trifluorometil)fenoxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida y 1-[(2-propeniltio)carbonil]-2-(1-metiletil)-4-(2-metilfenil)-5-amino-1*H*-pirazol-3-ona.

"Fungicidas distintos a los fungicidas del componente (a) y los componentes (c1) a (c45); (c46)" también incluyen (c46.5) compuestos de 6-quinoliniloxiacetamida de Fórmula **C1** y sales de los mismos



en donde

$R^{c1}$  es halógeno, alcoxi  $C_1$ - $C_4$  o alquinilo  $C_1$ - $C_4$ ;

$R^{c2}$  es H, halógeno o alquilo  $C_1$ - $C_4$ ;

$R^{c3}$  es alquilo  $C_1$ - $C_{12}$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_{12}$ , alcoxi  $C_1$ - $C_{12}$ , alcoxialquilo  $C_2$ - $C_{12}$ , alquenilo  $C_2$ - $C_{12}$ , alquinilo  $C_2$ - $C_{12}$ , alcoxialquenilo  $C_4$ - $C_{12}$ , alcoxialquinilo  $C_4$ - $C_{12}$ , alquiltio  $C_1$ - $C_{12}$  o alquiltioalquilo  $C_2$ - $C_{12}$ ;

$R^{c4}$  es metil o  $-Y^{a1}-R^{c5}$ ;

$R^{c5}$  es alquilo  $C_1$ - $C_2$ ; y

$Y^{c1}$  es  $CH_2$ , O o S.

Los compuestos de Fórmula **C1**, su uso como fungicidas y métodos de preparación son generalmente conocidos; véanse, por ejemplo, las Publicaciones de Patente PCT WO 2004/047538, WO 2004/108663, WO 2006/058699, WO 2006/058700, WO 2008/110355, WO 2009/030469, WO 2009/049716 y WO 2009/087098. Ejemplos de compuestos

de Fórmula **C1** incluyen: 2-[(3-bromo-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-(metiltio)acetamida, 2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-*N*-[1-(hidroximetil)-1-metil-2-propin-1-il]-2-(metiltio)acetamida, *N*-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-2-(metiltio)acetamida, 2-[(3-bromo-8-metil-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetil-2-propin-1-il)-2-(metiltio)acetamida y 2-[(3-bromo-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetiletil)-butanamida.

- 5 "Fungicidas distintos a los fungicidas del componente (a) y los componentes (c1) a (c45); (c46)" también incluyen (c46.6) *N*-[4-[[3-[(4-clorofenil)metil]-1,2,4-tiadiazol-5-il]oxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida, que se creen que inhiben C24-metil transferasa implicada en la biosíntesis de esteroides.

Ejemplos de compuestos fungicidas del componente (c) incluyen los listados en la Realización 20, más particularmente la Realización 21 y aún más particularmente la Realización 22.

- 10 Las composiciones que comprenden una combinación de (a) al menos un compuesto seleccionado de los compuestos de Fórmula 1, incluyendo *N*-óxidos y sales de los mismos, (b) al menos un componente fungicida seleccionado de las Fórmulas **B1a** a **B12**, incluyendo sales del mismo y (c) al menos un compuesto fungicida adicional (p. ej., (c1) a (c46) de la Realización 19, incluyendo los correspondientes compuestos fungicidas descritos anteriormente) pueden proporcionar un control (es decir prevención y/o cura) mejorado de una enfermedad de planta
- 15 a partir de las contribuciones sinérgicas de los componentes (a), (b) y (c). El control mejorado de las enfermedades de plantas se puede manifestar mediante un espectro más amplio o una duración más prolongada del control de la enfermedad de planta, o un retardo del desarrollo de resistencia. Las contribuciones de los componentes (a), (b) y (c) pueden ser complementariamente aditivas o incluso mayores que aditivas a través de una interacción sinérgica. La adición del componente (c) puede proporcionar una sinergia más fuerte que la resultante de la combinación de
- 20 los componentes (a) y (b).

- En una composición fungicida que comprende (a) al menos un compuesto seleccionado de los compuestos de Fórmula 1, incluyendo *N*-óxidos y sales de los mismos, (b) al menos un compuesto fungicida seleccionado de las Fórmulas **B1a** a **B12** incluyendo sales del mismo, descritos anteriormente, y (c) que comprende además al menos un compuesto o agente adicional que es biológicamente activo, además de los compuestos fungicidas (c1) a (c46) descritos anteriormente, el componente (c) también se puede seleccionar de compuestos o agentes que tienen actividad biológica que es distinta a la fungicida. Ejemplos de estos compuestos o agentes biológicamente activos con los que se pueden mezclar composiciones de componente (a) con componente (b) (p. ej., en una formulación agrícola) son: insecticidas tales como abamectina, acefato, acetamiprida, acetoprol, acrinatrina, aldicarb, amidoflumet, amitraz, avermectina, azadiractina, azinfós-metilo, bifentrina, bifenazato, bistriflurona, buprofecina, carbofurano, cartap, quinometionat, clorfenapir, clorfluazurona, clorantraniliprol, clorpirifós, clorpirifós-metilo, clorobencilato, cromafenocida, clotianidina, ciantraniliprol, ciflumetofeno, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, gamma-cihalotrina, lambda-cihalotrina, cihexatina, cipermetrina, ciromacina, deltametrina, diafentiuurona, diazinona, dicofol, dieldrina, dienocloro, diflubenzurona, dimeflutrina, dimetoato, dinotafurano, diofenolano, emamectina, endosulfano, esfenvalerato, etiprol, etoxazol, fenamifós, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fenpiroximato, fenvalerato, fipronilo, flonicamida, flubendiamida, flucitrinato, tau-fluvalinato, flufenerim, flufenoxurona, fonofós, halofenocida, hexaflumurona, hexitiazox, hidrametilnona, imiciafós, imidacloprida, indoxacarb, isofenfós, lufenurona, malationa, meperflutrina, metaflumizona, metaldehído, metamidofós, metidationa, metomilo, metopreno, metoxicloro, metoxifenocida, metoflutrina, oxima de milbemicina, monocrotofós, nicotina, nitenpiram, nitiacina, novalurona, noviflumurona, oxamilo, parationa, parationa-metilo, permetrina, forato, fosalona, fosmet, fosfamidona, pirimicarb, profenofós, proflutrina, propargita, protiocarb, protrifenbute, pimetrocina, pirafluprol, piretrina, piridabeno, piridalilo, pirifluquinazona, piriprol, piriproxifeno, rotenona, rianodina, espinetoram, espinosad, espiridiclofeno, espiromesifeno, espirotetramat, sulfoxaflor, sulprofós, tebufenocida, tebufenpirada, teflubenzurona, teflutrina, terbufós, tetraclorvinfós, tetrametilflutrina, tiacloprida, tiamethoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tolfenpirad, tralometrina, triazamato, triclorfona, triflumurona; nematocidas tales como aldicarb, imiciafós, oxamilo y fenamifós; bactericidas tales como estreptomycin; acaricidas tales como amitraz, quinometionat, clorobencilato, cienopirafeno, cihexatina, dicofol, dienocloro, etoxazol, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenpropatrina, fenpiroximato, hexitiazox, propargita, piridabeno y tebufenpirad; y agentes biológicos incluyendo bacterias entomopatógenas, tal como *Bacillus thuringiensis* subesp. *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* subesp. *kurstaki*, y las delta-endotoxinas de *Bacillus thuringiensis* encapsuladas (p. ej., Cellcap, MPV, MPVII); hongos entomopatógenos, tales como hongo de la muscardina verde; y virus entomopatógenos incluyendo baculovirus, nucleopolihedrovirus (NPV) tales como HzNPV, AfNPV; y virus de la granulosis (GV) tal como CpGV.
- 50

- Es de señalar una composición de la presente invención que comprende, además de componentes (a) y (b), al menos un compuesto o agente de control de plagas de invertebrados seleccionado del grupo que consiste en abamectina, acefato, acetamiprida, acetoprol, acrinatrina, aldicarb, amidoflumet, amitraz, avermectina, azadiractina, azinfós-metilo, bifentrina, bifenazato, bistriflurona, buprofecina, carbofurano, cartap, quinometionat, clorfenapir, clorfluazurona, clorantraniliprol, clorpirifós, clorpirifós-metilo, clorobencilato, cromafenocida, clotianidina, ciantraniliprol, ciflumetofeno, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, gamma-cihalotrina, lambda-cihalotrina, cihexatina, cipermetrina, ciromacina, deltametrina, diafentiuurona, diazinona, dicofol, dieldrina, dienocloro, diflubenzurona, dimeflutrina, dimetoato, dinotafurano, diofenolano, emamectina, endosulfano, esfenvalerato, etiprol, etoxazol, fenamifós, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fenpiroximato, fenvalerato, fipronilo, flonicamida, flubendiamida, flucitrinato, tau-fluvalinato, flufenerim, flufenoxurona, fonofós, halofenocida, hexaflumurona, hexitiazox, hidrametilnona, imiciafós, imidacloprida, indoxacarb, isofenfós, lufenurona, malationa,
- 60

meperflutrina, metaflumizona, metaldehído, metamidofós, metidationa, metomilo, metopreno, metoxicloro, metoxifenocida, metoflutrina, óxido de milbemicina, monocrotofós, nicotina, nitenpiram, nitiacina, novalurona, noviflumurona, oxamilo, parationa, parationa-metilo, permetrina, forato, fosadona, fosmet, fosfamidona, pirimicarb, profenofós, proflutrina, propargita, protrifenbuta, pimetrocina, pirafluprol, piretrina, piridabeno, piridalilo, pirifluquinazona, piriprol, piriproxifeno, rotenona, rianodina, espinetoram, espinosad, espiridiclofeno, espiromesifeno, espirotetramat, sulfoxaflor, sulprofós, tebufenocida, tebufenpirad, teflubenzurona, teflutrina, terbufós, tetraclorvinfós, tetrametilflutrina, tiacloprida, tiametoxam, tiocidcarb, tiosultap-sodio, tolfenpirad, tralometrina, triazamato, triclorfona, triflumurona, *Bacillus thuringiensis* subesp. *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* subesp. *kurstaki*, nucleopolihedrovirus, delta-endotoxinas de *Bacillus thuringiensis* encapsuladas, baculovirus, bacterias entomopatógenas, virus entomopatógenos y hongos entomopatógenos.

En ciertos casos, las combinaciones de una mezcla de los componentes (a) y (b) compuestos fungicidas con compuestos o agentes de control de plagas de invertebrados (es decir como componente (c) ingredientes biológicamente activos) pueden dar como resultado un efecto mayor que el aditivo (es decir sinérgico). Siempre es deseable reducir la cantidad de ingredientes activos liberados en el ambiente mientras se asegura el control eficaz de plagas. Cuando se produce la sinergia del control de plagas de invertebrados en grados de aplicación que dan niveles agrónomamente satisfactorios de control de plagas de invertebrados, estas combinaciones pueden ser ventajosas para reducir el coste de producción de cultivos y disminuir la carga ambiental. La sinergia también puede dar como resultado un incremento del control o la protección de enfermedades de plantas.

En las composiciones fungicidas de la presente invención, el componente (a) (es decir al menos un compuesto seleccionado de compuestos de Fórmula 1, *N*-óxidos y sales de los mismos) y el componente (b) están presentes en cantidades fungicidamente eficaces. La relación en peso de componente (a) a componente (b) (es decir uno o más compuestos fungicidas adicionales) está generalmente entre aproximadamente 1:3.000 y aproximadamente 3.000:1, más típicamente entre aproximadamente 1:500 y aproximadamente 500:1. Son de señalar composiciones en las que la relación en peso de componente (a) a componente (b) es de aproximadamente 125:1 a aproximadamente 1:125. Con muchos compuestos fungicidas del componente (b), estas composiciones son particularmente eficaces para controlar enfermedades de plantas provocadas por patógenos fúngicos de plantas. Particularmente, son de señalar composiciones en las que la relación en peso de componente (a) a componente (b) es de aproximadamente 25:1 a aproximadamente 1:25, o de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5. Un experto en la técnica puede determinar fácilmente a través de una experimentación simple las relaciones en peso y las dosis de aplicación de compuestos fungicidas necesarios para el espectro deseado de protección y control fungicidas.

La Tabla A1 lista combinaciones específicas de un compuesto del Componente (b) con un Compuesto 1 (no reivindicado) como Componente (a) ilustrativas de las mezclas, las composiciones y los métodos de la presente invención. (Los Números de compuesto se refieren a los compuestos de la Tabla de índice A.) La segunda columna de la Tabla A1 lista el compuesto del Componente (b) específico (p. ej., "1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-1-il]etanona (b1a)" en la primera línea). Las columnas tercera, cuarta y quinta de la Tabla A1 listan intervalos de relaciones en peso para cantidades en las que el compuesto del Componente (a) se aplica típicamente a un cultivo de campo con relación al Componente (b). Así, por ejemplo, la primera línea de la Tabla A1 divulga específicamente que la combinación del Compuesto 1 con el Componente (b1a) se aplica típicamente en una relación en peso de Compuesto 1 a Componente (b1a) de entre 400:1 y 1:1. Las líneas restantes de la Tabla A1 se han de considerar de modo similar.

Tabla A 1 (Referencia)

Componente (a)	Componente (b)	Relación en peso típica	Relación en peso más típica	La relación en peso más típica
Compuesto 1	1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1 <i>H</i> -pirazol-1-il]etanona (b1a)	400:1 a 1:1	100:1 a 4:1	50:1 a 8:1
Compuesto 1	1-[4-[4-[5 <i>R</i> -(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1 <i>H</i> -pirazol-1-il]etanona (b1aa)	800:1 a 2:1	200:1 a 8:1	100:1 a 16:1
Compuesto 1	2-[1-[2-[3,5-bis(difluorometil)-1 <i>H</i> -pirazol-1-il]acetil]-4-piperidinil]-4-tiazolcarboxilato de (2-cloro-6-fluorofenil)metilo (b2a)	200:1 a 2:1	50:1 a 2:1	25:1 a 4:1
Compuesto 1	2-[1-[2-[3,5-bis(difluorometil)-1 <i>H</i> -pirazol-1-il]acetil]-4-piperidinil]-4-tiazolcarboxilato de (1 <i>R</i> )-1,2,3,4-tetrahidro-1-naftalenilo (b2b)	200:1 a 1:2	50:1 a 2:1	25:1 a 4:1

ES 2 648 965 T3

Componente (a)	Componente (b)	Relación en peso típica	Relación en peso más típica	La relación en peso más típica
Compuesto 1	2-metilpropanoato de [[4-metoxi-2-[[[3S,7R,8R,9S]-9-metil-8-(2-metil-1-oxopropoxi)-2,6-dioxo-7-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-3-il]amino]-carbonil]-3-piridinil]oxi]metilo (b3a)	200:1 a 1:2	50:1 a 2:1	25:1 a 4:1
Compuesto 1	2-metilpropanoato de (3S,6S,7R,8R)-3-[[[3-(acetiloxi)-4-metoxi-2-piridinil]carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-8-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-7-ilo (b3b)	200:1 a 1:2	50:1 a 2:1	25:1 a 4:1
Compuesto 1	2-metilpropanoato de (3S,6S,7R,8R)-3-[[[3-[(acetiloxi)metoxi]-4-metoxi-2-piridinil]carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-8-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-7-ilo (b3c)	200:1 a 1:2	50:1 a 2:1	25:1 a 4:1
Compuesto 1	2-metilpropanoato de (3S,6S,7R,8R)-3-[[[4-metoxi-3-[[[2-metil-propoxi]carbonil]oxi]-2-piridinil]-carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-8-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-7-ilo (b3d)	200:1 a 1:2	50:1 a 2:1	25:1 a 4:1
Compuesto 1	(1→4')-lactona de N-[[3-(1,3-benzodioxol-5-ilmetoxi)-4-metoxi-2-piridinil]carbonil]-O-[2,5-didesoxi-3-O-(2-metil-1-oxopropil)-2-(fenilmetil)-L-arabinonoil]-L-serina (b3e)	200:1 a 1:2	50:1 a 2:1	25:1 a 4:1
Compuesto 1	5-fluoro-2-[(4-metilfenil)metoxi]-4-pirimidinamina (b4a)	20:1 a 1:20	5:1 a 1:5	3:1 a 1:3
Compuesto 1	5-fluoro-2-[(4-fluorofenil)metoxi]-4-pirimidinamina (b4b)	20:1 a 1:20	5:1 a 1:5	3:1 a 1:3
Compuesto 1	5,8-difluoro-N-[2-[3-metoxi-4-[[4-(trifluorometil)-2-piridinil]oxi]fenil]-etil]-4-quinazolinamina (b5)	40:1 a 1:10	10:1 a 1:3	5:1 a 1:2
Compuesto 1	[6-[[[(Z)-[(1-metil-1H-tetrazol-5-il)fenilmetil]amino]oxi]metil]-2-piridinil]carbamato de pentilo (b6a)	40:1 a 1:10	10:1 a 1:3	5:1 a 1:2
Compuesto 1	N-[6-[[[(Z)-[(1-metil-1H-tetrazol-5-il)fenilmetil]amino]oxi]-metil]-2-piridinil]carbamato de 1,1-dimetiletilo (b6b)	40:1 a 1:10	10:1 a 1:3	5:1 a 1:2
Compuesto 1	N-[6-[[[(Z)-[(1-metil-1H-tetrazol-5-il)fenilmetil]amino]oxi]-metil]-2-piridinil]carbamato de 3-butin-1-ilo (b6c)	40:1 a 1:10	10:1 a 1:3	5:1 a 1:2
Compuesto 1	N-(3',4'-difluoro[1,1'-bifenil]-2-il)-3-(trifluorometil)-2-piracinocarboxamida (b7)	20:1 a 1:20	5:1 a 1:5	3:1 a 1:3
Compuesto 1	N-[2-(2,4-diclorofenil)-2-metoxi-1-metiletil]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida (b8)	20:1 a 1:20	5:1 a 1:5	3:1 a 1:3
Compuesto 1	3-(difluorometil)-N-[4-fluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)fenil]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida (b9a)	20:1 a 1:20	5:1 a 1:5	3:1 a 1:3
Compuesto 1	3-(difluorometil)-1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida (b9b)	20:1 a 1:20	5:1 a 1:5	3:1 a 1:3
Compuesto 1	(αR)-2-[(2,5-dimetilfenoxi)metil]-α-metoxi-N-metilbencenoacetamida (b11)	20:1 a 1:20	5:1 a 1:5	3:1 a 1:3
Compuesto 1	2,6-dimetil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona (b12)	1:1 a 1:400	1:4 a 1:100	1:8 a 1:50

5 Las Tablas A3 a A5 se construyen cada una igual que la Tabla A1 anterior excepto que las entradas bajo el encabezamiento de la columna "Componente (a)" se reemplazan por la entrada de la columna Componente (a) respectiva mostrada posteriormente. Así, por ejemplo, en la Tabla A3 las entradas posteriores al encabezamiento de la columna "Componente (a)" citan todas al "Compuesto 3" y la primera línea debajo de los encabezamientos de la columna en la Tabla A2 divulga específicamente una combinación del Compuesto 3 con 1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-1-il]etanona. Las Tablas A4 a A5 se construyen de modo similar.

Número de Tabla	Entrada de la columna Componente (a)
A3	Compuesto 3
A4	Compuesto 4
A5	Compuesto 5

10 Mezclas específicas se listan en las Tablas B1 a B5. (Los números de compuesto se refieren a compuestos de la Tabla de índice A, y el Componente (b) se identifica en la Tabla A1.) En la Tabla B1, cada línea por debajo de los encabezamientos de columna "Componente (a)" y "Componente (b)" divulga específicamente una mezcla de Componente (a), que es el Compuesto 1 (no reivindicado), con un compuesto fungicida del Componente (b). Las entradas bajo el encabezamiento "Relaciones ilustrativas" divulgan siete relaciones en peso específicas de Componente (a) con relación a un Componente (b) para la mezcla divulgada. Por ejemplo, la primera línea de la Tabla B1 divulga una mezcla de Compuesto 1 con 1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-1-il]etanona (b1) y lista relaciones en peso de Compuesto 1 con relación al Componente (b1) de 2:1, 4:1, 8:1, 20:1, 50:1, 100:1 o 200:1. La Tabla B1 complementa así con relaciones específicas los intervalos generales de relaciones para las combinaciones divulgadas en la Tabla A1.

Tabla B1 (Referencia)

Componente (a)	Componente (b)	Relaciones ilustrativas							
Compuesto 1	b1a	2:1	4:1	8:1	20:1	50:1	100:1	200:1	
Compuesto 1	b1aa	4:1	8:1	16:1	40:1	100:1	200:1	400:1	
Compuesto 1	b1b	2:1	4:1	8:1	20:1	50:1	100:1	200:1	
Compuesto 1	b2a	1:1	2:1	4:1	10:1	25:1	50:1	100:1	
Compuesto 1	b2b	1:1	2:1	4:1	10:1	25:1	50:1	100:1	
Compuesto 1	b3a	1:1	2:1	4:1	10:1	25:1	50:1	100:1	
Compuesto 1	b3b	1:1	2:1	4:1	10:1	25:1	50:1	100:1	
Compuesto 1	b3c	1:1	2:1	4:1	10:1	25:1	50:1	100:1	
Compuesto 1	b3d	1:1	2:1	4:1	10:1	25:1	50:1	100:1	
Compuesto 1	b3e	1:1	2:1	4:1	10:1	25:1	50:1	100:1	
Compuesto 1	b4a	1:10	1:5	1:3	1:1	3:1	5:1	10:1	
Compuesto 1	b4b	1:10	1:5	1:3	1:1	3:1	5:1	10:1	
Compuesto 1	b5	1:5	1:3	1:2	2:1	5:1	10:1	20:1	
Compuesto 1	b6a	1:5	1:3	1:2	2:1	5:1	10:1	20:1	
Compuesto 1	b6b	1:5	1:3	1:2	2:1	5:1	10:1	20:1	
Compuesto 1	b6c	1:5	1:3	1:2	2:1	5:1	10:1	20:1	
Compuesto 1	b7	1:10	1:5	1:3	1:1	3:1	5:1	10:1	
Compuesto 1	b8	1:10	1:5	1:3	1:1	3:1	5:1	10:1	
Compuesto 1	b9a	1:10	1:5	1:3	1:1	3:1	5:1	10:1	
Compuesto 1	b9b	1:10	1:5	1:3	1:1	3:1	5:1	10:1	

Componente (a)	Componente (b)	Relaciones ilustrativas						
Compuesto 1	b10a	1:10	1:5	1:3	1:1	3:1	5:1	10:1
Compuesto 1	b10b	1:10	1:5	1:3	1:1	3:1	5:1	10:1
Compuesto 1	b11	1:10	1:5	1:3	1:1	3:1	5:1	10:1
Compuesto 1	b12	1:200	1:100	1:50	1:18	1:8	1:4	1:2
Compuesto 1	b13	1:10	1:5	1:3	1:1	3:1	5:1	10:1

5 Las Tablas B3 a B5 se construyen cada una igual que la Tabla B1 anterior excepto que las entradas bajo el encabezamiento de columna "Componente (a)" se reemplazan por la entrada de columna Componente (a) respectiva mostrada posteriormente. Así, por ejemplo, en la Tabla B3 las entradas bajo el encabezamiento de columna "Componente (a)" citan todas el "Compuesto 3", y la primera línea bajo los encabezamientos de columna de la Tabla A2 divulga específicamente una mezcla de Compuesto 3 con 1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona. Las Tablas B4 a B5 se construyen de modo similar. Las Tablas B3 a B5 complementan así con relaciones específicas los intervalos generales de relaciones para las combinaciones divulgadas en las Tablas A3 a A5, respectivamente.

Número de Tabla	Entrada de columna Componente (a)
B3	Compuesto 3
B4	Compuesto 4
B5	Compuesto 5

- 10 Como se apuntó anteriormente, la presente invención incluye realizaciones en las que la composición que comprende los componentes (a) y (b) comprende además como componente (c) uno o más compuestos o agentes biológicamente activos. Por lo tanto, realizaciones de la presente composición incluyen combinaciones de las mezclas divulgadas en las Tablas A1 a A12 y B1 a B13 con compuestos o agentes biológicos adicionales. A señalar como compuestos o agentes biológicos adicionales son compuestos fungicidas seleccionados de (c1) a (c46) ya descritos. La relación en peso de componente (c) a componente (a) está generalmente entre aproximadamente 1:3.000 y aproximadamente 3.000:1, más típicamente entre aproximadamente 1:500 y aproximadamente 500:1, entre aproximadamente 125:1 y aproximadamente 1:125 y entre aproximadamente 25:1 y 1:25 y lo más típicamente entre aproximadamente 5:1 y aproximadamente 1:5. Un experto en la técnica puede determinar fácilmente a través de una experimentación simple las relaciones en peso y las dosis de aplicación de compuestos fungicidas necesarios para el espectro deseado de protección y control de enfermedades de plantas.
- 15
- 20 La Tabla C lista las relaciones en peso típica, más típica y la más típica para fungicidas del componente (c) específicos con relación al componente (a) en composiciones que comprenden los componentes (a) y (c) bien antes (es decir sin componente (b)) o bien después de la inclusión del componente (b).



Tabla C

Componente (c)	Relación en peso típica	Relación en peso más típica	La relación en peso más típica	Relación en peso ilustrativa
acibenzolar-S-metilo	2:1 a 1:180	1:1 a 1:60	1:1 a 1:18	1:4
aldimorf	30:1 a 1:3	10:1 a 1:1	7:1 a 1:1	3:1
ametoctradina	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	3:1 a 1:3	1:1
amisulbrom	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	1:1 a 1:6	1:2
anilacina	90:1 a 2:1	30:1 a 4:1	22:1 a 4:1	8:1
azaconazol	7:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4	1:2
azoxistrobina	9:1 a 1:12	3:1 a 1:4	3:1 a 1:3	1:1
benalaxilo	4:1 a 1:18	1:1 a 1:6	1:1 a 1:6	1:2
benalaxilo-M	4:1 a 1:36	1:1 a 1:12	1:1 a 1:8	1:3
benodanilo	18:1 a 1:6	6:1 a 1:2	4:1 a 1:2	2:1
benomilo	45:1 a 1:4	15:1 a 1:1	11:1 a 1:1	4:1
bentiavalicarb o bentiavalicarb-isopropilo	2:1 a 1:36	1:1 a 1:12	1:1 a 1:12	1:4
betoxacina	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
binapacril	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
bifenilo	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
bifertanol	15:1 a 1:5	5:1 a 1:2	3:1 a 1:2	1:1
bixafeno	12:1 a 1:9	4:1 a 1:3	2:1 a 1:3	1:1
blastidina-S	3:1 a 1:90	1:1 a 1:30	1:4 a 1:30	1:12
boscalida	18:1 a 1:6	6:1 a 1:2	4:1 a 1:2	2:1
bromuconazol	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
bupirimato	3:1 a 1:90	1:1 a 1:30	1:3 a 1:30	1:10
captafol	90:1 a 1:4	30:1 a 1:2	15:1 a 2:1	5:1
captano	90:1 a 1:4	30:1 a 1:2	15:1 a 2:1	5:1

Componente (c)	Relación en peso típica	Relación en peso más típica	La relación en peso más típica	Relación en peso ilustrativa
carbendazim	45:1 a 1:4	15:1 a 1:2	11:1 a 2:1	4:1
carboxina	18:1 a 1:6	6:1 a 1:2	4:1 a 1:2	2:1
carpropamida	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
cloroneb	300:1 a 2:1	100:1 a 4:1	100:1 a 14:1	35:1
clorotalonilo	90:1 a 1:4	30:1 a 1:2	15:1 a 2:1	5:1
clozolinato	45:1 a 1:2	15:1 a 2:1	11:1 a 2:1	4:1
clotrimazol	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
sales de cobre tales como mezcla de Burdeos (sulfato de cobre tribásico), oxiclورو de cobre, sulfato de cobre e hidróxido de cobre	450:1 a 1:1	150:1 a 4:1	45:1 a 5:1	15:1
ciazofamida	4:1 a 1:18	1:1 a 1:6	1:1 a 1:6	1:2
ciflufenamida	1:1 a 1:90	1:2 a 1:30	1:2 a 1:24	1:6
cimoxanilo	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	1:1 a 1:5	1:2
ciproconazol	4:1 a 1:18	1:1 a 1:6	1:1 a 1:6	1:2
ciprodinilo	22:1 a 1:9	7:1 a 1:3	4:1 a 1:2	2:1
diclofluánida	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
diclocimet	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
diclomecina	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
diclorano	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
dietofencarb	22:1 a 1:9	7:1 a 1:3	7:1 a 1:2	2:1
difenoconazol	4:1 a 1:36	1:1 a 1:12	1:1 a 1:12	1:3
diflumetorim	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
dimetrimol	3:1 a 1:90	1:1 a 1:30	1:3 a 1:30	1:8
dimetomorf	9:1 a 1:6	3:1 a 1:2	3:1 a 1:2	1:1
dimoxistrobina	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	2:1 a 1:4	1:1
diniconazol	3:1 a 1:36	1:1 a 1:12	1:1 a 1:8	1:3

Componente (c)	Relación en peso típica	Relación en peso más típica	La relación en peso más típica	Relación en peso en peso ilustrativa
diniconazol M	3:1 a 1:90	1:1 a 1:30	1:1 a 1:12	1:3
dinocap	7:1 a 1:9	2:1 a 1:3	2:1 a 1:3	1:1
ditianona	15:1 a 1:4	5:1 a 1:2	5:1 a 1:2	2:1
dodemorf	30:1 a 1:3	10:1 a 1:1	7:1 a 1:1	3:1
dodina	30:1 a 1:2	10:1 a 2:1	10:1 a 2:1	4:1
edifenfós	30:1 a 1:9	10:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
enestroburina	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	2:1 a 1:4	1:1
epoxiconazol	3:1 a 1:36	1:1 a 1:12	1:1 a 1:7	1:3
etaconazol	3:1 a 1:36	1:1 a 1:12	1:1 a 1:7	1:3
etaboxam	7:1 a 1:9	2:1 a 1:3	2:1 a 1:3	1:1
etirimol	30:1 a 1:3	10:1 a 1:1	7:1 a 1:1	3:1
etridiazol	30:1 a 1:9	10:1 a 1:3	7:1 a 1:2	2:1
famoxadona	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	2:1 a 1:4	1:1
fenamidona	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4	1:1
fenarimol	3:1 a 1:90	1:1 a 1:30	1:2 a 1:24	1:7
fenbuconazol	3:1 a 1:30	1:1 a 1:10	1:1 a 1:10	1:3
fenfuram	18:1 a 1:6	6:1 a 1:2	4:1 a 1:2	1:1
fenhexamida	30:1 a 1:2	10:1 a 2:1	10:1 a 2:1	4:1
fenoxanilo	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 1:1	4:1
fenpiclonilo	75:1 a 1:9	25:1 a 1:3	15:1 a 2:1	5:1
fenpropidina	30:1 a 1:3	10:1 a 1:1	7:1 a 1:1	2:1
fenpropimorf	30:1 a 1:3	10:1 a 1:1	7:1 a 1:1	2:1
fenpirazamina	100:1 a 1:100	10:1 a 1:10	3:1 a 1:3	1:1
sal de fentina tal como el acetato, cloruro o hidróxido	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1

Componente (c)	Relación en peso típica	Relación en peso más típica	La relación en peso más típica	Relación en peso en peso ilustrativa
ferbam	300:1 a 1:2	100:1 a 2:1	30:1 a 4:1	10:1
ferimzona	30:1 a 1:5	10:1 a 1:2	7:1 a 1:2	2:1
fluazinam	22:1 a 1:5	7:1 a 1:2	3:1 a 1:2	1:1
fludioxonilo	7:1 a 1:12	2:1 a 1:4	2:1 a 1:4	1:1
flumetover	9:1 a 1:6	3:1 a 1:2	3:1 a 1:2	1:1
flumorf	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	3:1 a 1:3	1:1
fluopicolida	3:1 a 1:18	1:1 a 1:6	1:1 a 1:6	1:2
fluopiram	15:1 a 1:90	5:1 a 1:30	3:1 a 1:3	1:1
fluoromida	150:1 a 2:1	50:1 a 4:1	37:1 a 5:1	14:1
fluoxastrobina	4:1 a 1:18	1:1 a 1:6	1:1 a 1:6	1:2
fluquinconazol	4:1 a 1:12	1:1 a 1:4	1:1 a 1:4	1:2
flusilazol	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
flusulfamida	90:1 a 1:2	30:1 a 2:1	15:1 a 2:1	5:1
flutianilo	7:1 a 1:36	2:1 a 1:12	1:1 a 1:6	1:2
flutolanilo	18:1 a 1:6	6:1 a 1:2	4:1 a 1:2	1:1
flutriafol	4:1 a 1:12	1:1 a 1:4	1:1 a 1:4	1:2
fluxaproxad	12:1 a 1:9	4:1 a 1:3	2:1 a 1:3	1:1
folpet	90:1 a 1:4	30:1 a 1:2	15:1 a 2:1	5:1
fosetilo-aluminio	225:1 a 2:1	75:1 a 5:1	30:1 a 5:1	12:1
fuberidazol	45:1 a 1:4	15:1 a 1:2	11:1 a 2:1	4:1
furalaxilo	15:1 a 1:45	5:1 a 1:15	1:1 a 1:6	1:2
furametpir	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
guazatina o iminotadina	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
hexaconazol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5	1:2

Componente (c)	Relación en peso típica	Relación en peso más típica	La relación en peso más típica	Relación en peso en peso ilustrativa
himexazol	225:1 a 2:1	75:1 a 4:1	75:1 a 9:1	25:1
imazalilo	7:1 a 1:18	2:1 a 1:6	1:1 a 1:5	1:2
imibenconazol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5	1:2
yodocarb	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	4:1
ipconazol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5	1:2
iprobentós	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
iprodiona	120:1 a 1:2	40:1 a 2:1	15:1 a 2:1	5:1
iprovalicarb	9:1 a 1:9	3:1 a 1:3	2:1 a 1:3	1:1
isoprotiolano	150:1 a 2:1	50:1 a 4:1	45:1 a 5:1	15:1
isopirazam	12:1 a 1:9	4:1 a 1:3	2:1 a 1:3	1:1
isotianilo	12:1 a 1:9	4:1 a 1:3	2:1 a 1:3	1:1
kasugamicina	7:1 a 1:90	2:1 a 1:30	1:2 a 1:24	1:7
kresoxim-metilo	7:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4	1:1
mancozeb	180:1 a 1:3	60:1 a 2:1	22:1 a 3:1	7:1
mandipropamida	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4	1:1
maneb	180:1 a 1:3	60:1 a 2:1	22:1 a 3:1	7:1
mepanipirim	18:1 a 1:3	6:1 a 1:1	6:1 a 1:1	2:1
mepronilo	7:1 a 1:36	2:1 a 1:12	1:1 a 1:6	1:2
meptildinocap	7:1 a 1:9	2:1 a 1:3	2:1 a 1:3	1:1
metalaxilo	15:1 a 1:45	5:1 a 1:15	1:1 a 1:6	1:2
metalaxilo-M	7:1 a 1:90	2:1 a 1:30	1:1 a 1:12	1:4
metconazol	3:1 a 1:18	1:1 a 1:6	1:1 a 1:6	1:2
metasulfocarb	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 1:1	5:1
metiram	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 1:1	5:1

Componente (c)	Relación en peso típica	Relación en peso más típica	La relación en peso más típica	Relación en peso en peso ilustrativa
metominostrobina	9:1 a 1:12	3:1 a 1:4	3:1 a 1:3	1:1
metrafenona	6:1 a 1:12	2:1 a 1:4	2:1 a 1:4	1:1
miclobutanilo	5:1 a 1:26	1:1 a 1:9	1:1 a 1:8	1:3
naftifina	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
neosocina (metanoarsonato férrico)	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
nuarimol	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
octiliona	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 1:1	4:1
ofurace	15:1 a 1:45	5:1 a 1:15	1:1 a 1:6	1:2
orisastrobina	9:1 a 1:12	3:1 a 1:4	3:1 a 1:3	1:1
oxadixilo	15:1 a 1:45	5:1 a 1:15	1:1 a 1:6	1:2
ácido oxolínico	30:1 a 1:9	10:1 a 1:3	7:1 a 1:2	2:1
oxpoconazol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5	1:2
oxicarboxina	18:1 a 1:6	6:1 a 1:2	4:1 a 1:2	1:1
oxitetraclina	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
pefurazoato	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
penconazol	1:1 a 1:45	1:2 a 1:15	1:2 a 1:15	1:6
pencicurona	150:1 a 1:2	50:1 a 2:1	11:1 a 2:1	4:1
penflufeno	12:1 a 1:9	4:1 a 1:3	2:1 a 1:3	1:1
pentipirad	12:1 a 1:9	4:1 a 1:3	2:1 a 1:3	1:1
ácido fosforoso y sales del mismo	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	6:1
ftalida	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	6:1
picoxistrobina	7:1 a 1:18	2:1 a 1:6	1:1 a 1:5	1:2
piperalina	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
polioxina	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1

Componente (c)	Relación en peso típica	Relación en peso más típica	La relación en peso más típica	Relación en peso en peso ilustrativa
probenazol	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
procloraz	22:1 a 1:4	7:1 a 1:1	7:1 a 1:2	2:1
procimidona	45:1 a 1:3	15:1 a 1:1	11:1 a 2:1	4:1
propamocarb o hidrocloreuro de propamocarb	30:1 a 1:2	10:1 a 2:1	10:1 a 2:1	4:1
propiconazol	4:1 a 1:18	1:1 a 1:6	1:1 a 1:5	1:2
propineb	45:1 a 1:2	15:1 a 2:1	11:1 a 2:1	4:1
proquinacida	3:1 a 1:36	1:1 a 1:12	1:1 a 1:12	1:3
protiocarb	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	3:1 a 1:3	1:1
protioconazol	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	1:1 a 1:5	1:2
piraclostrobina	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	2:1 a 1:4	1:1
pirametostrobina	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	2:1 a 1:4	1:1
piraioxistrobina	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	2:1 a 1:4	1:1
pirazofós	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 1:1	4:1
piribencarb	15:1 a 1:6	5:1 a 1:2	4:1 a 1:2	1:1
pirifenox	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
pirimetanilo	30:1 a 1:6	10:1 a 1:2	3:1 a 1:2	1:1
piriofenona	6:1 a 1:12	2:1 a 1:4	2:1 a 1:4	1:1
piroquilona	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
pirrolnitrina	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
quinconazol	4:1 a 1:12	1:1 a 1:4	1:1 a 1:4	1:2
quinometionato	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
quinoxifeno	4:1 a 1:18	1:1 a 1:6	1:1 a 1:6	1:2
quintoceno	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
siltiofam	7:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4	1:1

Componente (c)	Relación en peso típica	Relación en peso más típica	La relación en peso más típica	Relación en peso en peso ilustrativa
simeconazol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5	1:2
espiroxamina	22:1 a 1:4	7:1 a 1:2	5:1 a 1:2	2:1
estreptomicina	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
azufre	300:1 a 3:1	100:1 a 9:1	75:1 a 9:1	25:1
tebuconazol	7:1 a 1:18	2:1 a 1:6	1:1 a 1:5	1:2
tebufloquina	100:1 a 1:100	10:1 a 1:10	3:1 a 1:3	1:1
tecloftalam	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
tecnaceno	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
terbinafina	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
tetraconazol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5	1:2
tiabendazol	45:1 a 1:4	15:1 a 1:2	11:1 a 2:1	4:1
tifluzamida	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
tiofanato	45:1 a 1:3	15:1 a 2:1	11:1 a 2:1	4:1
tiofanato-metilo	45:1 a 1:3	15:1 a 2:1	11:1 a 2:1	4:1
tiram	150:1 a 1:2	50:1 a 2:1	37:1 a 5:1	14:1
tiadimilo	12:1 a 1:9	4:1 a 1:3	2:1 a 1:3	1:1
tolclofós-metilo	150:1 a 1:2	50:1 a 2:1	37:1 a 5:1	14:1
tolilfluánida	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
triadimefona	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5	1:2
triadimenol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5	1:2
triarimol	3:1 a 1:90	1:1 a 1:30	1:2 a 1:24	1:7
triazóxido	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1	5:1
triacclazol	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
tridemorf	30:1 a 1:3	10:1 a 1:1	7:1 a 1:1	2:1



Componente (c)	Relación en peso típica	Relación en peso más típica	La relación en peso más típica	Relación en peso ilustrativa
trifloxistrobina	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4	1:1
triflumizol	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
triflorina	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
trimorfamida	45:1 a 1:9	15:1 a 1:3	7:1 a 1:2	2:1
triticonazol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5	1:2
uniconazol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5	1:2
validamicina	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	3:1 a 1:3	1:1
valifenolato	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4	1:1
vinclozolina	120:1 a 1:2	40:1 a 2:1	15:1 a 2:1	6:1
zineb	150:1 a 1:2	50:1 a 2:1	37:1 a 5:1	14:1
ziram	150:1 a 1:2	50:1 a 2:1	37:1 a 5:1	14:1
zoxamida	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4	1:1
5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-7-(4-metilpiperidin-1-il)[1,2,4]triazolo[1,5- <i>a</i> ]pirimidina	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:6	1:2
<i>N</i> -[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxil]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]butanamida	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4	1:1
<i>N</i> -[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxil]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(etilsulfonil)amino]butanamida	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4	1:1
2-butoxi-6-yodo-3-propil-4 <i>H</i> -1-benzopiran-4-ona	3:1 a 1:36	1:1 a 1:12	1:1 a 1:12	1:3
3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetil-3-isoxazolidinil]piridina	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3	1:1
<i>N</i> '-[4-[[3-[(4-clorofenil)metil]-1,2,4-tiadiazol-5-il]oxil]-2,5-dimetilfenil]- <i>N</i> -etil- <i>N</i> -metilmetanimidamida	20:1 a 1:20	8:1 a 1:8	3:1 a 1:3	1:1
<i>N</i> -[1-[[[1-(4-cianofenil)-etil]sulfonil]metil]propil]carbarnato de 4-fluorofenilo	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4	1:1
<i>N</i> -[[ciclopropilmetoxi]amino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]-metil]bencenoacetamida	1:1 a 1:90	1:2 a 1:30	1:2 a 1:24	1:7
$\alpha$ -[metoxiimino]- <i>N</i> -metil-2-[[[1-[3-(trifluorometil)fenil]etoxil]imino]-metil]bencenoacetamida	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	3:1 a 1:3	1:1
<i>N</i> '-[4-[4-cloro-3-(trifluorometil)fenoxil]-2,5-dimetilfenil]- <i>N</i> -etil- <i>N</i> -metilmetanimidamida	15:1 a 1:18	5:1 a 1:6	3:1 a 1:3	1:1

Componente (c)	Relación en peso típica	Relación en peso más típica	La relación en peso más típica	Relación en peso ilustrativa
<i>N</i> -(4-cloro-2-nitrofenil)- <i>N</i> -etil-4-metilbencenosulfonamida	15:1 a 1:18	5:1 a 1:6	3:1 a 1:3	1:1
2-[[[3-(2,6-diclorofenil)-1-metil-2-propen-1-iliden]amino]oxi]metil]- $\alpha$ -(metoxiimino)- <i>N</i> -metilbencenoacetamida	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	3:1 a 1:3	1:1
<i>N</i> -[4-[[[(1-metil-1 <i>H</i> -tetrazol-5-il)-fenilmetil]amino]oxi]metil]-2-tiazolil]carbamato de pentilo	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	3:1 a 1:3	1:1
<i>N</i> -[6-[[[(1-metil-1 <i>H</i> -tetrazol-5-il)-fenilmetil]amino]oxi]metil]-2-piridinil]carbamato de pentilo	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	3:1 a 1:3	1:1
2-[(3-bromo-6-quinolinil)oxi]- <i>N</i> -(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-(metil)acetamida	5:1 a 1:22	2:1 a 1:8	2:1 a 1:4	1:1
2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]- <i>N</i> -[1-(hidroximetil)-1-metil-2-propin-1-il]-2-(metil)acetamida	5:1 a 1:22	2:1 a 1:8	2:1 a 1:4	1:1
<i>N</i> -(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-2-(metil)acetamida	5:1 a 1:22	2:1 a 1:8	2:1 a 1:4	1:1

Las relaciones en peso particulares que definen los intervalos de relación en peso de la Tabla C constituyen una divulgación de relaciones en peso específicas. La Tabla C también divulga específicamente una relación en peso ilustrativa adicional. Ilustrativas de combinaciones específicas de los componentes (a), (b) y (c) en las composiciones de la presente invención son combinaciones y relaciones en peso específicas de los componentes (a) y (b) listados en las Tablas B3 a B5 combinadas adicionalmente con compuestos fungicidas del componente (c) particulares en las relaciones en peso específicas divulgadas en la Tabla C.

#### Formulación/utilidad

Un compuesto seleccionado de compuestos de Fórmula 1, *N*-óxidos y sales de los mismos, o una mezcla (es decir composición) que comprende el compuesto con (b) al menos un compuesto fungicida seleccionado de (b1) a (b12) y sales del mismo según se describe en el Compendio de la invención, se usará generalmente para proporcionar un ingrediente activo fungicida en composiciones, es decir formulaciones, adicionales con al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos, que sirve como un portador. Los ingredientes de la formulación o composición se seleccionan para que sean coherentes con las propiedades físicas de los ingredientes activos, el modo de aplicación y factores ambientales tales como el tipo de suelo, la humedad y la temperatura.

Las mezclas de componente (a) (es decir al menos un compuesto de Fórmula 1, *N*-óxidos o sales del mismo) con el componente (b) (p. ej., seleccionado de (b1) a (b12) y sales del mismo según se describe anteriormente) y/o uno o más compuestos o agentes biológicamente activos (es decir insecticidas, otros fungicidas, nematocidas, acaricidas, herbicidas y otros agentes biológicos) se pueden formular de un número de modos, incluyendo:

(i) el componente (a), el componente (b) y opcionalmente (c) uno o más de otros compuestos o agentes biológicamente activos se pueden formular separadamente y aplicar separadamente o aplicar simultáneamente en una relación en peso apropiada, p. ej., como una mezcla en depósito; o

(ii) el componente (a), el componente (b) y opcionalmente (c) uno o más de otros compuestos o agentes biológicamente activos se pueden formular conjuntamente en la relación en peso apropiada

Formulaciones útiles incluyen tanto composiciones líquidas como sólidas. Las composiciones líquidas incluyen soluciones (incluyendo concentrados emulsionables), suspensiones y emulsiones (incluyendo microemulsiones y/o suspoemulsiones), que opcionalmente se pueden espesar en geles. Los tipos generales de composiciones líquidas acuosas son un concentrado soluble, un concentrado en suspensión, una suspensión en cápsulas, una emulsión concentrada, una microemulsión y una suspoemulsión. Los tipos generales de composiciones líquidas no acuosas son un concentrado emulsionable, un concentrado microemulsionable, un concentrado dispersable y una dispersión, oleosos.

Los tipos generales de composiciones sólidas son polvos finos, polvos, gránulos, pellas, glóbulos, pastillas, comprimidos y películas cargadas (incluyendo revestimientos de semillas), que pueden ser hidrodispersables ("humectables") o hidrosolubles. Las películas y los revestimientos formados a partir de soluciones pelculígenas o suspensiones fluidas son particularmente útiles para el tratamiento de semillas. El ingrediente activo se puede (micro)encapsular y formar adicionalmente en una suspensión o formulación sólida; alternativamente toda la formulación de ingrediente activo se puede encapsular (o "revestir"). La encapsulación puede controlar o retrasar la liberación del ingrediente activo. Un gránulo emulsionable combina las ventajas tanto de una formulación de concentrado emulsionable como de una formulación granular seca. Se usan principalmente composiciones de alta concentración como productos intermedios para una formulación adicional.

Las formulaciones pulverizables se extienden típicamente en un medio adecuado antes de la pulverización. Estas formulaciones líquidas y sólidas se formulan para diluirse fácilmente en el medio de pulverización, habitualmente agua. Los volúmenes de pulverización pueden variar de aproximadamente uno a varios miles de litros por hectárea, pero más típicamente están en el intervalo de aproximadamente diez a varios cientos de litros por hectárea. Las formulaciones pulverizables se pueden mezclar en depósito con agua u otro medio adecuado para el tratamiento foliar mediante aplicación aérea o terrestre, o para la aplicación al medio de crecimiento de la planta. Las formulaciones líquidas y secas se pueden dosificar directamente en sistemas de irrigación por goteo o se pueden dosificar en el surco durante la plantación. Las formulaciones líquidas y sólidas se pueden aplicar sobre semillas de cultivos y otra vegetación deseable como tratamientos de semillas antes de la plantación para proteger raíces en desarrollo y otras partes subterráneas de la planta y/o el follaje a través de captación sistémica.

Las formulaciones contendrán típicamente cantidades eficaces de ingrediente activo, diluyente y tensioactivo con los siguientes intervalos aproximados que suman un 100 por cien en peso.

Porcentaje en peso

	Ingrediente activo	Diluyente	Tensioactivo
Gránulos, comprimidos y polvos hidrodispersables e hidrosolubles	0,001-90	0-99,999	0-15
Dispersiones, suspensiones, emulsiones, soluciones (incluyendo concentrados emulsionables) oleosas	1-50	40-99	0-50
Polvos finos	1-25	70-99	0-5
Gránulos y pellas	0,001-99	5-99,999	0-15
Composiciones de alta concentración	90-99	0-10	0-2

5 Los diluyentes sólidos incluyen, por ejemplo, arcillas tales como bentonita, montmorillonita, atapulgita y caolín, yeso, celulosa, dióxido de titanio, óxido de cinc, almidón, dextrina, azúcares (p. ej., lactosa, sacarosa), sílice, talco, mica, tierra diatomácea, urea, carbonato cálcico, carbonato y bicarbonato sódico y sulfato sódico. Diluyentes sólidos típicos se describen en Watkins et al., Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers, 2ª Ed., Dorland Books, Caldwell, New Jersey.

10 Los diluyentes líquidos incluyen, por ejemplo, agua, *N,N*-dimetilalcanamidas (p. ej., *N,N*-dimetilformamida), limoneno, dimetilsulfóxido, *N*-alquilpirrolidonas (p. ej., *N*-metilpirrolidinona), etilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, carbonato de propileno, carbonato de butileno, parafinas (p. ej., aceites minerales blancos, parafinas normales, isoparafinas), alquilbencenos, alquilnaftalenos, glicerina, triacetato de glicerol, sorbitol, triacetina, hidrocarburos aromáticos, compuestos alifáticos desaromatizados, alquilbencenos, alquilnaftalenos, cetonas tales como ciclohexanona, 2-heptanona, isoforona y 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, acetatos tales como acetato de isoamilo, acetato de hexilo, acetato de heptilo, acetato de octilo, acetato de nonilo, acetato de tridecilo y acetato de isobornilo, otros ésteres tales como ésteres de lactato alquilados, ésteres dibásicos y  $\gamma$ -butirolactona, y alcohóles, que pueden ser lineales, ramificados, saturados o insaturados, tales como metanol, etanol, *n*-propanol, alcohol isopropílico, *n*-butanol, alcohol isobutílico, *n*-hexanol, 2-etilhexanol, *n*-octanol, decanol, alcohol isodecílico, isooctadecanol, alcohol cetílico, alcohol laurílico, alcohol tridecílico, alcohol oleílico, ciclohexanol, alcohol tetrahidrofurfurílico, alcohol diacetónico y alcohol bencílico. Los diluyentes líquidos también incluyen ésteres glicéricos de ácidos grasos saturados e insaturados (típicamente C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>), tales como semillas de plantas y aceites de frutos (p. ej., aceites de oliva, ricino, linaza, sésamo, maíz, cacahuete, girasol, semillas de uva, cártamo, semillas de algodón, soja, colza, coco y almendra de palma), grasas de fuentes animales (p. ej., sebo de ternera, sebo de cerdo, manteca de cerdo, aceite de hígado de bacalao, aceite de pescado), y mezclas de los mismos. Los diluyentes líquidos también incluyen ácidos grasos alquilados (p. ej., metilados, etilados, butilados) en donde los ácidos grasos se pueden obtener mediante hidrólisis de ésteres glicéricos procedentes de fuentes vegetales y animales, y se pueden purificar mediante destilación. Diluyentes líquidos típicos se describen en Marsden, Solvents Guide, 2ª Ed., Interscience, Nueva York, 1950.

30 Las composiciones sólidas y líquidas de la presente invención incluyen a menudo uno o más tensioactivos. Cuando se añaden a un líquido, los tensioactivos (también conocidos como "agentes de superficie") generalmente modifican, lo más a menudo reducen, la tensión superficial del líquido. Dependiendo de la naturaleza de los grupos hidrófilos y lipófilos en una molécula de tensioactivo, los tensioactivos pueden ser útiles como agentes humectantes, dispersantes, emulsionantes o agentes antiespumantes.

35 Los tensioactivos se pueden clasificar como no iónicos, aniónicos o catiónicos. Tensioactivos no iónicos útiles para las presentes composiciones incluyen, pero no se limitan a: alcoxilatos de alcohol tales como alcoxilatos de alcohol basados en alcoholes naturales y sintéticos (que pueden ser ramificados o lineales) y preparados a partir de alcoholes y óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos; etoxilatos de amina, alcanolamidas y alcanolamidas etoxiladas; triglicéridos alcoxilados tales como aceites de soja, ricino y colza etoxilados; alcoxilatos de alquilfenol tales como etoxilatos de octilfenol, etoxilatos de nonilfenol, etoxilatos de dinonilfenol y etoxilatos de dodecilfenol (preparados a partir de los fenoles y óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos); polímeros de bloques preparados a partir de óxido de etileno u óxido de propileno y polímeros de bloques inversos en los que los bloques terminales se preparan a partir de óxido de propileno; ácidos grasos etoxilados; ésteres grasos y aceites etoxilados; ésteres metílicos etoxilados; triestirilfenol etoxilado (incluyendo los preparados a partir de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos); ésteres de ácido graso, ésteres glicéricos, derivados basados en lanolina, ésteres de polietoxilato tales como ésteres de ácido graso de sorbitano polietoxilados, ésteres de ácido graso de sorbitol polietoxilados y ésteres de ácido graso de glicerol polietoxilados; otros derivados de sorbitano tales como ésteres de sorbitano; tensioactivos poliméricos tales como copolímeros aleatorios, copolímeros de bloques, resinas alquídicas de peg (polietilenglicol), polímeros de injerto o tipo peine y polímeros tipo estrella; polietilenglicoles (pegs); ésteres de ácido graso de polietilenglicol; tensioactivos basados en silicona; y derivados sacáricos tales como ésteres de sacarosa,

alquilpoliglucósidos y alquilpolisacáricos.

Tensioactivos aniónicos útiles incluyen, pero no se limitan a: ácidos alquilarilsulfónicos y sus sales; etoxilatos de alcohol o alquilfenol carboxilados; derivados de difenilsulfonato; lignina y derivados de lignina tales como lignosulfonatos; ácidos maleico o succínico o sus anhídridos; olefinosulfonatos; ésteres de fosfato tales como ésteres de fosfato de alcoxilatos de alcohol, ésteres de fosfato de alcoxilatos de alquilfenol y ésteres de fosfato de etoxilatos de estirilfenol; tensioactivos basados en proteínas; derivados de sarcosina; estiril-fenol-éter-sulfato; sulfatos y sulfonatos de aceites y ácidos grasos; sulfatos y sulfonatos de alquilfenoles etoxilados; sulfatos de alcoholes; sulfatos de alcoholes etoxilados; sulfonatos de aminas y amidas tales como *N,N*-alquiltauratos; sulfonatos de benceno, cumeno, tolueno, xileno y dodecil- y tridecibencenos; sulfonatos de naftalenos condensados; sulfonatos de naftaleno y alquilnaftaleno; sulfonatos de petróleo fraccionado; sulfosuccinamatos; y sulfosuccinatos y sus derivados tales como sales de dialquilsulfosuccinato.

Tensioactivos catiónicos útiles incluyen, pero no se limitan a: amidas y amidas etoxiladas; aminas tales como *N*-alquilpropanodiaminas, tripropilentriaminas y dipropilentetraminas, y aminas etoxiladas, diaminas etoxiladas y aminas propoxiladas (preparadas a partir de las aminas y óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de las mismas); sales de amina tales como acetatos de amina y sales de diamina; sales de amonio cuaternario tales como sales cuaternarias, sales cuaternarias etoxiladas y sales dicuaternarias; y óxidos de amina tales como óxidos de alquildimetilamina y óxidos de bis-(2-hidroxietyl)-alquilamina.

También son útiles para las presentes composiciones mezclas de tensioactivos no iónicos y aniónicos o mezclas de tensioactivos no iónicos y catiónicos. Tensioactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos y sus usos recomendados se divulgan en una variedad de referencias publicadas incluyendo McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, ediciones americana e internacional publicadas por McCutcheon's Division, The Manufacturing Confectioner Publishing Co.; Sisely y Wood, Encyclopedia of Surface Active Agents, Chemical Publ. Co., Inc., Nueva York, 1964; y A. S. Davidson y B. Milwidsky, Synthetic Detergents, Séptima Edición, John Wiley and Sons, Nueva York, 1987.

Las composiciones de esta invención también pueden contener compuestos auxiliares y aditivos, conocidos por los expertos en la técnica como adyuvantes de formulación (algunos de los cuales se puede considerar que también funcionan como diluyentes sólidos, diluyentes líquidos o tensioactivos). Estos compuestos auxiliares y aditivos de formulación pueden controlar: el pH (tampones), la espumación durante el procesamiento (antiespumantes tales como poliorganosiloxanos), la sedimentación de ingredientes activos (agentes de suspensión), la viscosidad (espesantes tixotrópicos), el crecimiento microbiano en el recipiente (antimicrobianos), la congelación del producto (anticongelantes), el color (colorantes/dispersiones de pigmentos), la eliminación por lavado (peliculígenos o adherentes), la evaporación (retardadores de la evaporación) y otros atributos de la formulación. Los peliculígenos incluyen, por ejemplo, poli(acetatos de vinilo), copolímeros de poli(acetato de vinilo), copolímeros de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo, poli(alcoholes vinílicos), copolímeros de poli(alcohol vinílico) y ceras. Ejemplos de compuestos auxiliares y aditivos de la formulación incluyen los listados en McCutcheon's Volumen 2: Functional Materials, ediciones anuales internacional y norteamericana publicadas por McCutcheon's Division, The Manufacturing Confectioner Publishing Co.; y la Publicación PCT WO 03/024222.

Los compuestos de Fórmula 1 y otros ingredientes activos se incorporan típicamente en las presentes composiciones al disolver el ingrediente activo en un disolvente o al triturarlo en un diluyente líquido o seco. Las soluciones, incluyendo los concentrados emulsionables, se pueden preparar simplemente al mezclar los ingredientes. Si el disolvente de una composición líquida destinada al uso como un concentrado emulsionable es inmisible con agua, típicamente se añade un emulsionante para emulsionar el disolvente que contiene principio activo con dilución con agua. Las suspensiones de ingrediente activo, con diámetros de partícula de hasta 2.000 µm, se pueden moler en húmedo usando molinos con medios para obtener partículas con diámetros promedio por debajo de 3 µm. Las suspensiones acuosas se pueden elaborar como concentrados en suspensión acabados (véase, por ejemplo, el documento U.S. 3.060.084) o se pueden procesar adicionalmente mediante secado por pulverización para formar gránulos dispersables en agua. Las formulaciones secas requieren habitualmente procedimientos de molienda en seco, que producen diámetros de partícula promedio en el intervalo de 2 a 10 µm. Los polvos finos y los polvos se pueden preparar al combinar y habitualmente triturar (tal como con un molino de martillos o un molino de energía hidráulica). Los gránulos y las pellas se pueden preparar al pulverizar el material activo sobre portadores granulares preformados o mediante técnicas de aglomeración. Véase Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, 4 de diciembre de 1967, pp 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4ª Ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1963, páginas 8-57 y siguientes y el documento WO 91/13546. Las pellas se pueden preparar como se describe en el documento U.S. 4.172.714. Los gránulos dispersables en agua y solubles en agua se pueden preparar según se enseña en los documentos U.S. 4.144.050, U.S. 3.920.442 y DE 3.246.493. Los comprimidos se pueden preparar según se enseña en los documentos U.S. 5.180.587, U.S. 5.232.701 y U.S. 5.208.030. Las películas se pueden preparar según se enseña en los documentos GB 2.095.558 y U.S. 3.299.566.

Para una información adicional relativa a la técnica de formulación, véanse T. S. Woods, "The Formulator's Toolbox - Product Forms for Modern Agriculture" en Pesticide Chemistry and Bioscience, The Food-Environment Challenge, T. Brooks y T. R. Roberts, Eds., Proceedings of the 9th International Congress on Pesticide Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, pp. 120-133. Véanse también el documento U.S. 3.235.361, Col. 6, línea 16 a Col. 7, línea 19 y Ejemplos 10-41; el documento U.S. 3.309.192, Col. 5, línea 43 a Col. 7, línea 62 y Ejemplos 8,

12, 15, 39, 41, 52, 53, 58, 132, 138-140, 162-164, 166,167 y 169-182; el documento U.S. 2.891.855, Col. 3, línea 66 a Col. 5, línea 17 y Ejemplos 1-4; Klingman, Weed Control was a science, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, pp 81-96; Hance et al., Weed Control Handbook, 8ª Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989; y Developments in formulation technology, PJB Publications, Richmond, Reino Unido, 2000.

- 5 Sin más elaboración, se cree que un experto en la técnica, usando la descripción de formulación precedente, puede utilizar la presente invención en toda su extensión. Por lo tanto, los siguientes Ejemplos de formulación se han de considerar como meramente ilustrativos y no limitativos de la divulgación de ningún modo. Los porcentajes son en peso y todas las formulaciones se preparan de modos convencionales. Los números de compuesto se refieren a los compuestos de la Tabla de índice A. Las denominaciones de los componentes se refieren a los compuestos correspondientes en la columna de Componente (b) de la Tabla A1. Por ejemplo, "Componente (b1a)" se refiere a 1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona.

Ejemplo A

Concentrado de alta concentración

Uno cualquiera de los Compuestos 3, 4 y 5	93,8%
Componente (b1a)	4,7%
aerogel de sílice	0,5%
sílice sintética amorfa fina	1,0%

15 Ejemplo B

Polvo humectable

Uno cualquiera de los Compuestos 3, 4 y 5	59,1%
Componente (b3a)	5,9%
dodecilfenol-polietilenglicol-éter	2,0%
ligninsulfonato sódico	4,0%
silicoaluminato sódico	6,0%
montmorillonita (calcinada)	23,0%

Ejemplo C

Gránulo

Uno cualquiera de los Compuestos 3, 4 y 5	5,0%
Componente (b4a)	5,0%
gránulos de atapulgita (bajo contenido de materia volátil, 0,71/0,30 mm; tamices U.S.S. N° 25-50)	90,0%

Ejemplo D

20

Pella extruida

Uno cualquiera de los Compuestos 3, 4 y 5	16,7%
Componente (b5)	8,3%
sulfato sódico anhidro	10,0%
ligninsulfonato cálcico en bruto	5,0%
alquilnaftalenosulfonato sódico	1,0%
bentonita cálcica/magnésica	59,0%

## ES 2 648 965 T3

### Ejemplo E

#### Concentrado emulsionable

Uno cualquiera de los Compuestos 3, 4 y 5	6,7%
Componente (b6a)	3,3%
hexoleato de polioxietilensorbitol	20,0%
éster metílico de ácido graso C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub>	70,0%

### Ejemplo F

#### Microemulsión

Uno cualquiera de los Compuestos 3, 4 y 5	2,5%
Componente (b7)	2,5%
copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo	30,0%
alquilpoliglucósido	30,0%
monooleato de glicerilo	15,0%
agua	20,0%

### 5 Ejemplo G

#### Concentrado de alta concentración

Uno cualquiera de los Compuestos 3, 4 y 5	49,3%
Componente (b8)	49,2%
aerogel de sílice	0,5%
sílice amorfa sintética fina	1,0%

### Ejemplo H

#### Gránulo

Uno cualquiera de los Compuestos 3, 4 y 5	5,0%
Componente (b9a)	5,0%
gránulos de atapulgita (bajo contenido de materia volátil, 0,71/0,30 mm; tamices U.S.S. N° 25-50)	90,0%

### Ejemplo J

10

#### Concentrado emulsionable

Uno cualquiera de los Compuestos 3, 4 y 5	5,0%
Componente (b 11)	5,0%
hexoleato de polioxietilensorbitol	20,0%
éster metílico de ácido graso C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub>	70,0%

Ejemplo K

Tratamiento de semillas	
Uno cualquiera de los Compuestos 3, 4 y 5	1,05%
Componente (b12)	18,95%
copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo	5,00%
cera montana ácida	5,00%
ligninsulfonato cálcico	1,00%
copolímeros de bloques de polioxietileno/polioxipropileno	1,00%
alcohol estearílico (POE 20)	2,00%
poliorganosilano	0,20%
tinte colorante rojo	0,05%
agua	65,75%

Ejemplo L

Polvo humectable	
Uno cualquiera de los Compuestos 3, 4 y 5	41,9%
Componente (b1a)	2,1%
Protioconazol	21,0%
dodecilfenol-polietilenglicol-éter	2,0%
ligninsulfonato sódico	4,0%
silicoaluminato sódico	6,0%
montmorillonita (calcinada)	23,0%

5 Como ya se mencionó, las combinaciones de componentes (a), (b) y opcionalmente (c) se pueden formular conjuntamente o separadamente con al menos uno de un tensioactivo, un diluyente sólido o un diluyente líquido. Así, uno, dos o los tres de los componentes (a), (b) y (c) se pueden formular conjuntamente para formar una composición de premezcla, o se pueden formular separadamente y a continuación las composiciones formuladas se pueden combinar conjuntamente antes de la aplicación (p. ej., en un depósito de pulverización) o, alternativamente, se pueden aplicar sucesivamente. En las composiciones formuladas que contienen los componentes (a), (b) o (c), los componentes (a), (b) o (c) están presentes en cantidades biológicamente eficaces o, más particularmente, por ejemplo, cantidades fungicidamente eficaces si son fungicidas o cantidades insecticidamente eficaces si son insecticidas.

10 Las formulaciones se diluyen a menudo con agua para formar composiciones acuosas antes de la aplicación. Las composiciones acuosas para aplicaciones directas a la planta o una porción de la misma (p. ej., composiciones en depósito de pulverización) comprenden típicamente al menos aproximadamente 1 ppm o más (p. ej., de 1 ppm a 100 ppm) de compuestos fungicidamente activos según la presente invención.

15 Las composiciones de esta invención son útiles como agentes de control de enfermedades de plantas. Por lo tanto, la presente invención comprende además un método para controlar enfermedades de plantas provocadas por patógenos fúngicos de plantas que comprende aplicar a la planta o una porción de la misma que se va a proteger, o a la semilla de la planta o la unidad de propagación vegetativa que se va a proteger, una cantidad eficaz de una composición de la invención (p. ej., una composición que comprende los componentes (a) y (b), o los componentes (a), (b) y (c)). Este aspecto de la presente invención también se puede describir como un método para proteger a una planta o semilla de planta de enfermedades provocadas por patógenos fúngicos que comprende aplicar una cantidad fungicidamente eficaz de una composición de la invención a la planta (o porción de la misma) o la semilla de planta (directamente o al ambiente (p. ej., medio de crecimiento) de la planta o semilla de planta).

20 Las composiciones de la invención se pueden aplicar a plantas genéticamente transformadas para expresar proteínas tóxicas para plagas de invertebrados (tales como delta-endotoxinas de *Bacillus thuringiensis*). El efecto del



presente componente (a) aplicado exógenamente en combinación con el componente (b) y opcionalmente el componente (c) puede ser sinérgico con las proteínas de toxina expresadas.

El control de enfermedades de plantas se efectúa normalmente al aplicar una cantidad eficaz de una composición de la invención (p. ej., que comprende una mezcla de los componentes (a), (b) y opcionalmente (c)), típicamente como una composición formulada, bien antes o bien después de la infección, a la porción de la planta que se ha de proteger, tal como las raíces, las ramas, el follaje, los frutos, las semillas, los tubérculos o los bulbos, o al medio (suelo o arena) en el que están creciendo las plantas que se van a proteger. El Componente (a) o mezclas del mismo también se pueden aplicar a las semillas para proteger a las semillas y las plántulas que se desarrollan a partir de las semillas. Las mezclas también se pueden aplicar al agua de irrigación para tratar las plantas. El control después de la recolección de patógenos que infectan el producto antes de la recolección se efectúa típicamente mediante la aplicación de campo de una composición de la invención, y en casos en los que la infección se produce después de la recolección, las composiciones se pueden aplicar al cultivo recolectado como gotas, aerosoles, fumigantes, envolturas o forros de cajas tratados.

Las dosis de aplicación adecuadas (p. ej., cantidades fungicidamente eficaces) de componente (a) (es decir al menos un compuesto seleccionado de compuestos de Fórmula 1, *N*-óxidos y sales de los mismos) así como las dosis de aplicación adecuadas (p. ej., cantidades biológicamente eficaces, cantidades fungicidamente eficaces o cantidades insecticidamente eficaces) de componentes (b) y opcionalmente (c) según esta invención pueden estar influidas por muchos factores del ambiente y se deben determinar bajo condiciones de uso reales. El follaje se puede proteger normalmente cuando se trata con una dosis de menos de aproximadamente 1 g/ha a aproximadamente 5.000 g/ha de ingredientes activos. Las semillas y las plántulas se pueden proteger normalmente cuando la semilla se trata con una dosis de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 g por kilogramo de semillas; y las unidades de propagación vegetativas (p. ej., esquejes y tubérculos) se pueden proteger normalmente cuando la unidad de propagación se trata con una dosis de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 g por kilogramo de unidad de propagación. Un experto en la técnica puede determinar fácilmente a través de experimentación simple las dosis de aplicación de componente (a), y mezclas y composiciones del mismo, que contienen combinaciones particulares de ingredientes activos según esta invención necesarias para proporcionar el espectro deseado de protección de plantas y control de enfermedades de plantas y opcionalmente otras plagas de plantas.

Los compuestos de Fórmula 1, los *N*-óxidos y las sales de los mismos son particularmente eficaces para controlar enfermedades de plantas provocadas por patógenos fúngicos, particularmente en la clase de basidiomicetos y ascomicetos. Combinar estos compuestos con otros compuestos fungicidas puede proporcionar un control de enfermedades provocadas por un amplio espectro de patógenos fúngicos de plantas en las clases de los basidiomicetos, ascomicetos, oomicetos y deuteromicetos. Según esto, las mezclas y las composiciones descritas en la presente memoria pueden controlar un amplio espectro de enfermedades de plantas, patógenos foliares de cultivos incluyendo: cultivos de granos de cereales tales como trigo, cebada, avena, centeno, triticale, arroz, maíz, sorgo y mijo; cultivos de vides tales como uvas de mesa y para vino; cultivos de campo tales como colza (Canola), girasol; remolachas azucareras, caña de azúcar, soja, cacahuetes, tabaco, alfalfa, clavo, lespedeza, trébol y veza; pomos tales como manzana, pera, manzana silvestre, níspero, majuelo y membrillo; drupas tales como melocotones, cerezas, ciruelas, albaricoques, nectarinas y almendras; cítricos tales como limones, limas, naranjas, pomelo, mandarina y fortunela; hortalizas de raíz y tubérculo y cultivos de campo (y su follaje) tales como alcachofa, remolacha de jardín y azucarera, zanahoria, yuca, jengibre, ginseng, rábano picante, chirivía, patata, rábano, colinabo, boniato, nabo y ñame; hortalizas de bulbo tales como ajo, ajo puerro, cebolla y chalota; hortalizas de hoja tales como rúcula (arúgula), apio, berro, endivia (escarola), hinojo, lechuga de tronco y de hojas, perejil, radicchio (achicoria roja), rubarbo, espinaca y acelga; berza (col), hortalizas de hoja tales como brécol, grelo, coles de Bruselas, repollo, col china, coliflor, col común, col enana, colirrábano, mostaza y verduras; legumbres (suculentas o secadas) tales como altramuza, haba (*Phaseolus* spp.) (incluyendo haba común, alubia, haba de Lima, frijol blanco, frijol pinto, ayocote, ejote, frijol tépari y poroto), haba (*Vigna* spp.) (incluyendo soja roja, frijol espárrago, frijol de ojo negro, catjang, frijol serpiente, caupí, judías de careta, frijol polilla, judía mungo, frijol mambí, carilla, frijol negro y habichuela larga), haba verde, garbanzo, guar, canavalia, zarandaja, lenteja y guisante (*Pisum* spp.) (incluyendo guisante enano, guisante de vaina comestible, guisante inglés, guisante de campo, guisante de jardín, guisante verde, guisante de nieve, tirabeque, guandú y soja); hortalizas con frutos tales como berenjena, fisalis (*Physalis* spp.), pepino y pimiento (incluyendo pimiento morrón, chili, pimiento para cocinar, pimiento, pimiento dulce; tomatillo y tomate); cucurbitáceas tales como chayote (fruta), calabaza china, melón citrón, pepino, pepinillo, calabaza comestible (incluyendo hiotan, cucuzza, hechima y okra china), *Momordica* spp. (incluyendo manzana balsámica, pera balsámica, melón amargo y pepino chino), melón (incluyendo cantalupo y calabaza), calabaza de verano e invierno (incluyendo calabaza almizclera, calabaza, zapallo, calabaza bellota, calabaza espagueti) y sandía; bayas tales como mora (incluyendo arándano de montaña, zarza de Boysen, parrilla, frambueso, zarza de Marion, zarza olalia y zarza de Young), arándano, arándano rojo, grosella, saúco, grosella espinosa, mirtilo, logana, frambuesa y fresa; frutos secos tales como almendra, fruto del haya, nuez de Brasil, nuez de nogal blanco, anacardo, castaña, chincupín, avellana, pacana, nuez de Macadamia, pecán y nuez; frutas tropicales y otros cultivos tales como bananas, plátanos, mangos, cocos, papaya, guayaba, aguacate, lichi, agave, café, cacao, caña de azúcar, palma oleaginosa, sésamo, caucho y especias; cultivos fibrosos tales como algodón, lino y cáñamo; céspedes (incluyendo céspedes de estaciones cálidas y frías) tales como agrostis, espiguilla, pasto de San Agustín, festuca y grama

común.

Estos patógenos incluyen: oomicetos, incluyendo patógenos de *Phytophthora* tales como *Phytophthora infestans*, *Phytophthora megasperma*, *Phytophthora parasitica*, *Phytophthora cinnamomi* y *Phytophthora capsici*, patógenos de *Pytium* tales como *Pytium aphanidermatum*, y patógenos de la familia Peronosporaceae tales como *Plasmopara viticola*, *Peronospora* spp. (incluyendo *Peronospora tabacina* y *Peronospora parasitica*), *Pseudoperonospora* spp. (incluyendo *Pseudoperonospora cubensis*) y *Bremia lactucae*; ascomicetos, incluyendo patógenos de *Alternaria* tales como *Alternaria solani* y *Alternaria brassicae*, patógenos de *Guignardia* tales como *Guignardia bidwelli*, patógenos de *Venturia* tales como *Venturia inaequalis*, patógenos de *Septoria* tales como *Septoria nodorum* y *Septoria tritici*, patógenos de la enfermedad del mildiú polvoriento tales como *Blumeria* spp. (incluyendo *Blumeria graminis*) y *Erysiphe* spp. (incluyendo *Erysiphe polygoni*), *Uncinula necator*, *Sphaerotheca fuliginea* y *Podosphaera leucotricha*, *Pseudocercospora herpotrichoides*, patógenos de *Botrytis* tales como *Botrytis cinerea*, *Monilinia fructicola*, patógenos de *Sclerotinia* tales como *Sclerotinia sclerotiorum* y *Sclerotinia minor*, *Magnaporthe grisea*, *Phomopsis viticola*, patógenos de *Helminthosporium* tales como *Helminthosporium tritici repentis*, *Pirenophora teres*, patógenos de la antracnosis tales como *Glomerella* o *Colletotrichum* spp. (tales como *Colletotrichum graminicola* y *Colletotrichum orbiculare*), y *Gaeumannomyces graminis*; basidiomicetos, incluyendo royas provocadas por *Puccinia* spp. (tales como *Puccinia recondita*, *Puccinia striiformis*, *Puccinia hordei*, *Puccinia graminis* y *Puccinia arachidis*), *Hemileia vastatrix* y *Phakopsora pachirhizi*; otros patógenos incluyendo *Rhizoctonia* spp. (tales como *Rhizoctonia solani* y *Rhizoctonia oryzae*); patógenos de *Fusarium* tales como *Fusarium roseum*, *Fusarium graminearum* y *Fusarium oxisporum*; *Verticillium dahliae*; *Sclerotium rolfsii*; *Rhynchosporium secalis*; *Cercosporidium personatum*, *Cercospora arachidicola* y *Cercospora beticola*; *Rutstroemia floccosum* (también conocidos como *Sclerotinia homoeocarpa*); *Rhizopus* spp. (tales como *Rhizopus stolonifer*); *Aspergillus* spp. (tales como *Aspergillus flavus* y *Aspergillus parasiticus*); y otros géneros y especies estrechamente relacionados con estos patógenos. Comúnmente, los patógenos se refieren como enfermedades, y así en la frase precedente la palabra "patógeno" también se refiere a la enfermedad de planta provocada por el patógeno. Más precisamente, las enfermedades de plantas son provocadas por patógenos. Por lo tanto, por ejemplo, las enfermedades de mildiú polvoriento son enfermedades de plantas provocadas por patógenos del mildiú polvoriento, las enfermedades de *Septoria* son enfermedades de plantas provocadas por patógenos de *Septoria*, y las royas son enfermedades de plantas provocadas por patógenos de roya. Ciertos compuestos fungicidas también son bactericidas, y por lo tanto además de su actividad fungicida, las composiciones o combinaciones también pueden tener actividad contra bacterias tales como *Erwinia amilovora*, *Xanthomonas campestris*, *Pseudomonas syringae*, y otras especies relacionadas. Por otra parte, los compuestos de Fórmula 1 y sus mezclas y composiciones según esta invención son útiles para tratar enfermedades posteriores a la recolección de frutos y hortalizas provocadas por hongos y bacterias. Estas infecciones se producen antes, durante y después de la recolección. Por ejemplo, las infecciones se pueden producir antes de la recolección y a continuación permanecer en reposo hasta algún punto durante la maduración (p. ej., el hospedador empieza a tener cambios tisulares de tal modo que la infección pueda avanzar); las infecciones también pueden surgir de heridas superficiales creadas por lesión mecánica o por insectos. A este respecto, la aplicación de compuestos, mezclas y composiciones según esta invención puede reducir las pérdidas (es decir, pérdidas resultantes de cantidad y calidad) debido a enfermedades posteriores a la recolección que se pueden producir en cualquier momento desde la recolección hasta el consumo. El tratamiento de enfermedades posteriores a la recolección con compuestos de la invención puede incrementar el período durante el cual partes de la planta comestibles perecederas (p. ej., frutos, semillas, follaje, ramas, bulbos, tubérculos) se pueden almacenar refrigeradas o no refrigeradas después de la recolección y permanecer comestibles y libres de degradación o contaminación notable o dañina por hongos u otros microorganismos. El tratamiento de partes comestibles de la planta antes o después de la recolección con compuestos, mezclas o composiciones según esta invención también puede disminuir la formación de metabolitos tóxicos de hongos u otros microorganismos, por ejemplo, micotoxinas tales como aflatoxinas.

En las presentes composiciones fungicidas, los compuestos de Fórmula 1 del componente (a) pueden trabajar sinérgicamente con los compuestos fungicidas adicionales del componente (b) para proporcionar efectos beneficiosos tales como una ampliación del espectro de enfermedades de plantas controladas, extensión de la duración de la protección preventiva y curativa, y supresión de la proliferación de patógenos fúngicos resistentes. En realizaciones particulares, se proporcionan composiciones según esta invención que comprenden proporciones de componente (a) y componente (b) que son especialmente útiles para controlar enfermedades fúngicas particulares (tal como *Alternaria solani*, *Blumeria graminis* f. sp. *tritici*, *Botrytis cinerea*, *Puccinia recondita* f. sp. *tritici*, *Rhizoctonia solani*, *Septoria nodorum*, *Septoria tritici*).

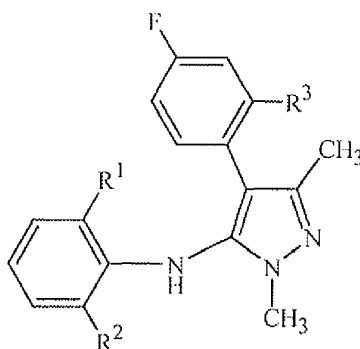
Las mezclas de fungicidas también pueden proporcionar un control de la enfermedad significativamente mejor que el que se podría predecir basándose en la actividad de los componentes individuales. Esta sinergia se ha descrito como "la acción cooperativa de dos componentes de una mezcla, de modo que el efecto total sea mayor o más prolongado que la suma de los efectos de los dos (o más) tomados independientemente" (véase P. M. L. Tames, Neth. J. Plant Pathology 1964, 70, 73-80). En métodos que proporcionan control de enfermedades de plantas en los que se exhibe sinergia a partir de una combinación de ingredientes activos (p. ej., compuestos fungicidas) aplicada a la planta o las semillas, los ingredientes activos se aplican en una relación en peso sinérgica y cantidades sinérgicas (es decir, sinérgicamente eficaces). Las medidas del control, la inhibición y la prevención de la enfermedad no pueden superar 100%. Por lo tanto, la expresión de sinergia sustancial requiere típicamente el uso de dosis de aplicación de ingredientes activos en las que los ingredientes activos proporcionan separadamente mucho menos de

100% de efecto, de modo que su efecto aditivo sea sustancialmente menor que 100% para permitir la posibilidad de un incremento en el efecto como resultado de la sinergia. Por otra parte, las dosis de aplicación de ingredientes activos que son demasiado bajas pueden no mostrar mucha actividad en las mezclas incluso con el beneficio de la sinergia. Un experto en la técnica puede identificar y optimizar fácilmente a través de una experimentación simple las relaciones en peso y las dosis (es decir cantidades) de aplicación de compuestos fungicidas que proporcionan sinergia.

Las siguientes Pruebas incluyen pruebas que demuestran la eficacia de compuestos de Fórmula 1 para controlar patógenos específicos; esta eficacia es así proporcionada a mezclas fungicidas que comprenden estos compuestos. El control de la enfermedad proporcionado por los presentes compuestos solos o en mezclas no está limitado, sin embargo, a las especies de hongos patógenos ejemplificadas.

Véase la Tabla de índice A para las descripciones de los compuestos. Véase la Tabla de índice B para datos de los puntos de fusión. La abreviatura "Comp." indica "Compuesto" y la abreviatura "Ej." indica "Ejemplo" y está seguida por un número que indica en qué Ejemplo de síntesis se prepara el compuesto. Los espectros de masas (M.S.) se presentan como el peso molecular del ion original de mayor abundancia isotópica (M+1) formado por adición de H<sup>+</sup> (peso molecular de 1) a la molécula, observado mediante espectrometría de masas usando ionización química a presión atmosférica (AP<sup>+</sup>). No se indica la presencia de iones moleculares que contienen uno más isótopos de peso atómico superior de menor abundancia (p. ej., <sup>37</sup>Cl, <sup>81</sup>Br).

Tabla de índice A



Comp. N°	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	M.S.
1 (referencia)	F	H	Cl	334
3	Cl	F	Cl	*
4 (Ej. 1)	Cl	F	Br	414
5	Br	F	Cl	414

\* Los datos de puntos de fusión (PF) de listan en la Tabla de índice B.

Tabla de índice B

Comp. N°	Punto de fusión <sup>a</sup>
3	166-168

<sup>a</sup> Los datos de puntos de fusión son °C.

20 Ejemplo biológico de la invención

Protocolo general para preparar suspensiones de prueba para las Pruebas A-I: los compuestos de prueba se disolvieron en primer lugar en acetona en una cantidad igual a 3% del volumen final y a continuación se suspendieron a la concentración deseada (en ppm) en acetona y agua purificada (mezcla 50/50 en volumen) que contenía 250 ppm del tensioactivo Trem<sup>®</sup> 014 (ésteres de alcohol polihidroxiado). Las suspensiones de prueba resultantes se usaron a continuación en las Pruebas A-I. Cada prueba se efectuó por triplicado y los resultados se promediaron. Pulverizar una suspensión de prueba de 200 ppm hasta el punto de escurrimiento de las plantas de prueba era el equivalente de una dosis de aproximadamente 800 g/ha. A menos que se indique otra cosa, los valores de dosificación indican que se usaba una suspensión de prueba de 200 ppm. (Un asterisco "\*" después de un valor de dosificación indica que se usaba una suspensión de prueba de 40 ppm).

## Prueba A

5 La suspensión de prueba se pulverizó hasta el punto de escurrimiento sobre plántulas de tomate. Al día siguiente las plántulas se inocularon con una suspensión de esporas de *Botrytis cinerea* (el agente causal de la botritis del tomate) y se incubaron en atmósfera saturada a 20°C durante 48 h, y a continuación se movieron a una cámara de crecimiento a 24°C durante 3 días adicionales, tiempo después del cual se realizaron las evaluaciones visuales de la enfermedad.

## Prueba B

10 La suspensión de prueba se pulverizó hasta el punto de escurrimiento sobre plántulas de tomate. Al día siguiente las plántulas se inocularon con una suspensión de esporas de *Alternaria solani* (el agente causal del añublo temprano del tomate) y se incubaron en una atmósfera saturada a 27°C durante 48 h, y a continuación se movieron a una cámara de crecimiento a 20°C durante 5 días, tiempo después del cual se realizaron las evaluaciones visuales de la enfermedad.

## Prueba C

15 La suspensión de prueba se pulverizó hasta el punto de escurrimiento sobre plántulas de tomate. Al día siguiente las plántulas se inocularon con una suspensión de esporas de *Phytophthora infestans* (el agente causal del añublo tardío del tomate) y se incubaron en una atmósfera saturada a 20°C durante 24 h, y a continuación se movieron a una cámara de crecimiento a 20°C durante 5 días, tiempo después del cual se realizaron las evaluaciones visuales de la enfermedad.

## Prueba D

20 La suspensión de prueba se pulverizó hasta el punto de escurrimiento sobre plántulas de agrostis (*Agrostis* sp.). Al día siguiente las plántulas se inocularon con una suspensión de salvado y micelios de *Rhizoctonia solani* (el agente causal de la mancha parda del césped) y se incubaron en una atmósfera saturada a 27°C durante 48 h, y a continuación se movieron a una cámara de crecimiento a 27°C durante 3 días, tiempo después del cual se realizaron las evaluaciones de la enfermedad.

## 25 Prueba E

30 La suspensión de prueba se pulverizó hasta el punto de escurrimiento sobre plántulas de trigo. Al día siguiente las plántulas se inocularon con una suspensión de esporas de *Septoria nodorum* (el agente causal de la mancha de la gluma por *Septoria*) y se incubaron en una atmósfera saturada a 24°C durante 48 h, y a continuación se movieron a una cámara de crecimiento a 20°C durante 9 días, tiempo después del cual se realizaron las evaluaciones visuales de la enfermedad.

## Prueba F

35 La suspensión de prueba se pulverizó hasta el punto de escurrimiento sobre plántulas de trigo. Al día siguiente las plántulas se inocularon con una suspensión de esporas de *Septoria tritici* (el agente causal de la mancha foliar del trigo) y se incubaron en atmósfera saturada a 24°C durante 48 h y a continuación las plántulas se movieron a una cámara de crecimiento a 20°C durante 19 días adicionales, tiempo después del cual se realizaron las evaluaciones visuales de la enfermedad.

## Prueba G

40 Se inocularon plántulas de trigo con una suspensión de esporas de *Puccinia recondita* f. sp. *tritici* (el agente causal de la roya foliar del trigo) y se incubaron en una atmósfera saturada a 20°C durante 24 h, y a continuación se movieron a una cámara de crecimiento a 20°C durante 2 días. Al final de este tiempo la suspensión de prueba se pulverizó hasta el punto de escurrimiento y a continuación las plántulas se movieron a una cámara de crecimiento a 20°C durante 4 días, tiempo después del cual se realizaron las evaluaciones visuales de la enfermedad.

## Prueba H

45 La suspensión de prueba se pulverizó hasta el punto de escurrimiento sobre plántulas de trigo. Al día siguiente las plántulas se inocularon con una suspensión de esporas de *Puccinia recondita* f. sp. *tritici* (el agente causal de la roya foliar del trigo) y se incubaron en una atmósfera saturada a 20°C durante 24 h, y a continuación se movieron a una cámara de crecimiento a 20°C durante 6 días, tiempo después del cual se realizaron las evaluaciones visuales de la enfermedad.

## Prueba I

50 La suspensión de prueba se pulverizó hasta el punto de escurrimiento sobre plántulas de trigo. Al día siguiente las plántulas se inocularon con un polvo fino de esporas de *Blumeria graminis* f. sp. *tritici* (también conocida como *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, el agente causal del mildiú polvoriento del trigo) y se incubaron en una cámara de

crecimiento a 20°C durante 8 días, tiempo después del cual se realizaron las evaluaciones visuales de la enfermedad.

Los resultados para las Pruebas A-I se dan en la Tabla A. En la Tabla, una valoración de 100 indica 100% de control de la enfermedad y una valoración de 0 indica ausencia de control de la enfermedad (con relación a los controles). un guión (-) indica falta de resultados de prueba.

5

Tabla A

Comp. N°	Prueba A	Prueba B	Prueba C	Prueba D	Prueba E	Prueba F	Prueba G	Prueba H	Prueba I
3	100	100	0*	-	99	100	100	100	99
4	100	-	-	-	-	100	-	100	100
5	100	-	-	-	-	100	-	100	100

"Comp. N°" significa compuesto numero.

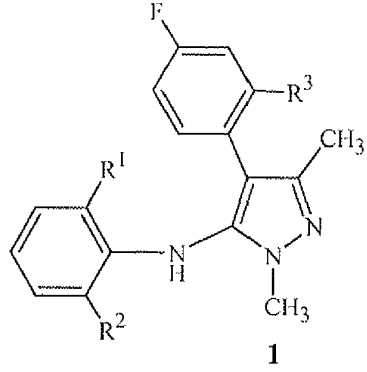
Los resultados de prueba presentados en la Tabla A para los compuestos de Fórmula 1 ilustran la actividad fungicida del componente (a) que contribuye a la utilidad de control de enfermedades de plantas de composiciones que comprenden el componente (a) en combinación con componente (b) y opcionalmente componente (c) según la presente invención.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición fungicida que comprende

(a) al menos un compuesto seleccionado de los compuestos de Fórmula 1, *N*-óxidos y sales de los mismos:



5 en donde

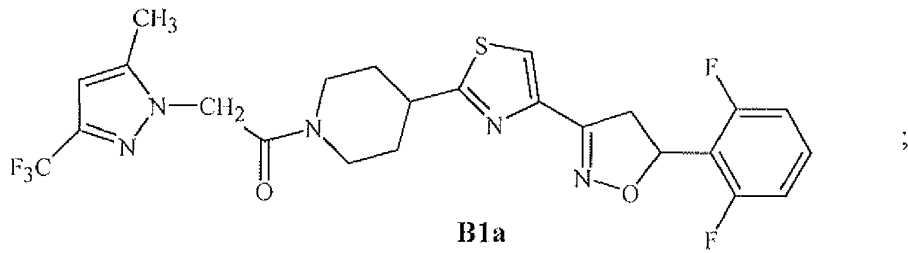
R<sup>1</sup> es Cl, R<sup>2</sup> es F y R<sup>3</sup> es Cl o Br; o

R<sup>1</sup> es Br, R<sup>2</sup> es F y R<sup>3</sup> es Cl;

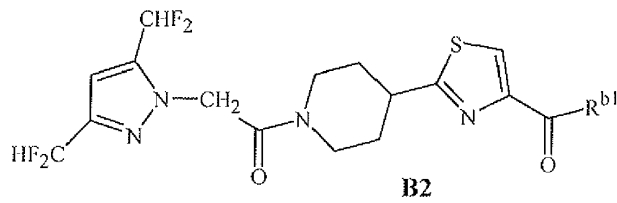
y

(b) al menos un compuesto fungicida seleccionado de

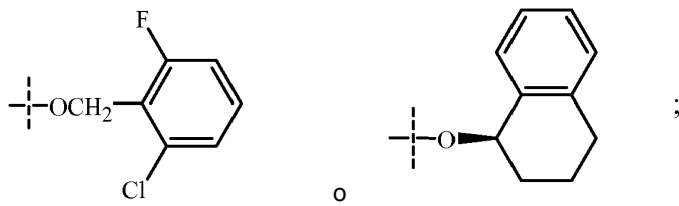
10 (b1)



(b2)

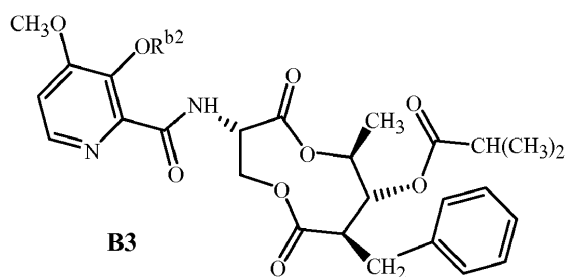


en donde Rb<sup>1</sup> es

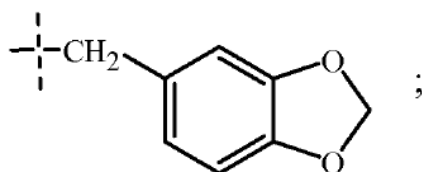


15

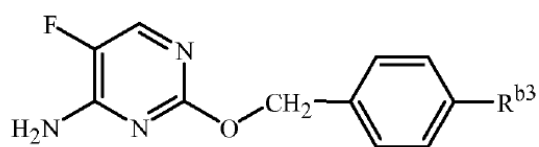
(b3)



en donde  $R^{b2}$  es  $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  o

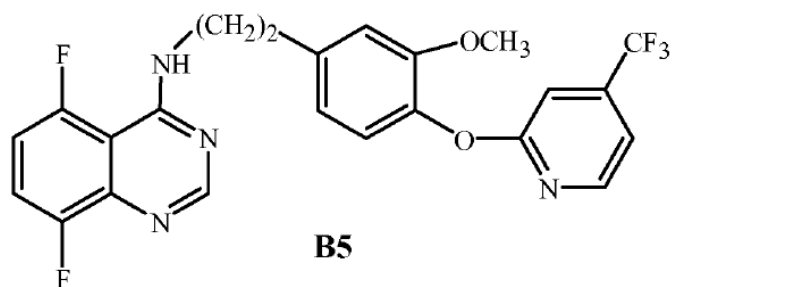


(b4)

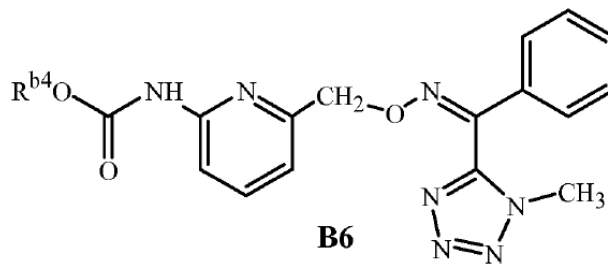


5 en donde  $R^{b3}$  es  $\text{CH}_3$  o  $\text{F}$ ;

(b5)

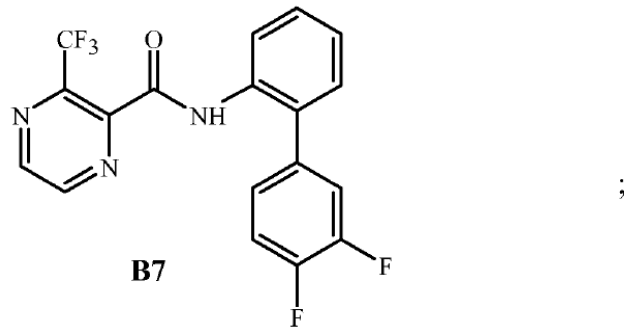


(b6)

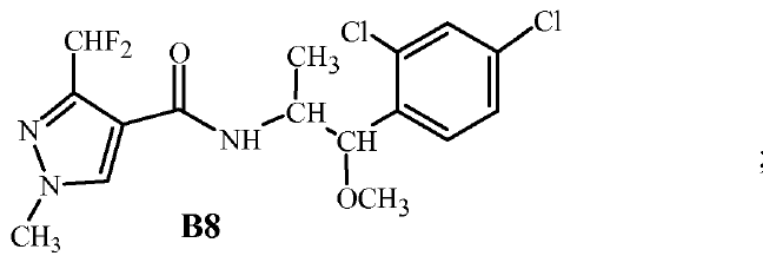


10 en donde  $R^{b4}$  es  $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  o  $-(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ; □

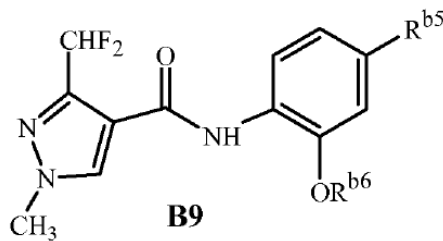
(b7)



(b8)

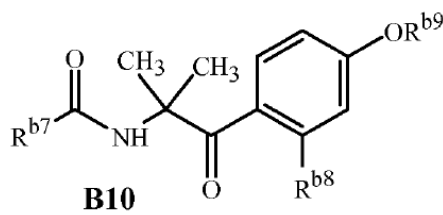


(b9)



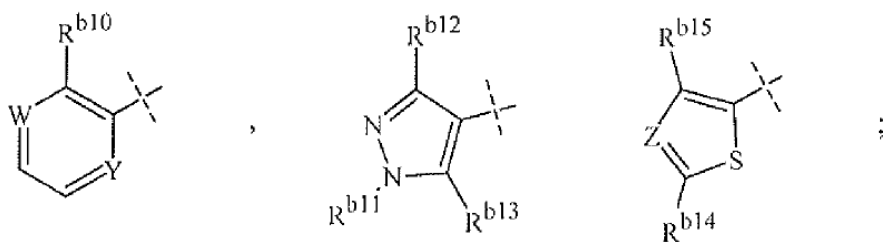
5 en donde  $R^{b5}$  es H o F, y  $R^{b6}$  es  $-CF_2CHF_2$  o  $-CF_2CF_2H$ ;

(b10)



en donde

10  $R^{b7}$  es





R<sup>b8</sup> es H, halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

R<sup>b9</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alcoxilalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>;

R<sup>b10</sup> es halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

R<sup>b11</sup> es halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

5 R<sup>b12</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

R<sup>b13</sup> es H, halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

R<sup>b14</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

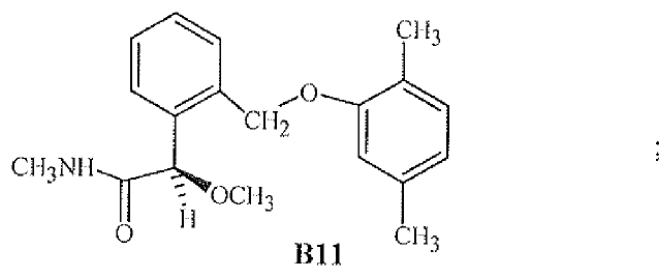
R<sup>b15</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

W es CH o N;

10 Y es CH o N; y

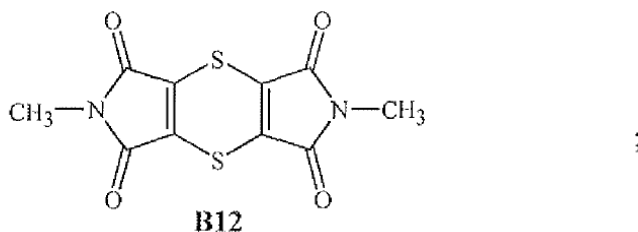
Z es CH o N;

(b11)



o

15 (b12)



y sus sales.

2. La composición según la reivindicación 1, en la que el componente (a) comprende un compuesto de Fórmula 1 o una sal del mismo.

20 3. La composición según la reivindicación 1, en la que el componente (a) comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-N-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina y

4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina.

25 4. La composición según la reivindicación 1, en la que el componente (a) es 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina.

30 5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además (c) al menos un compuesto o agente adicional que es biológicamente activo seleccionado de insecticidas, nematocidas, bactericidas, acaricidas, herbicidas, antídotos de herbicidas, reguladores del crecimiento, quimioesterilizantes, productos semioquímicos, repelentes, atrayentes, feromonas, estimulantes de la alimentación, nutrientes de plantas, y bacterias, virus u hongos entomopatógenos.

6. La composición según la reivindicación 5, en donde el componente (c) comprende al menos un compuesto

fungicida seleccionado del grupo que consiste en:

- (c1) fungicidas de carbamato de metilbencimidazol;
- (c2) fungicidas de dicarboximida;
- (c3) fungicidas inhibidores de la desmetilación;
- 5 (c4) fungicidas de fenilamida;
- (c5) fungicidas de amina/morfolina;
- (c6) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de fosfolípidos;
- (c7) fungicidas de carboxamida;
- (c8) fungicidas de hidroxil(2-amino-)pirimidina;
- 10 (c9) fungicidas de anilino pirimidina;
- (c10) fungicidas de *N*-fenilcarbamato;
- (c11) fungicidas inhibidores externos de quinona;
- (c12) fungicidas de fenilpirrol;
- (c13) fungicidas de quinolina;
- 15 (c14) fungicidas inhibidores de la peroxidación de lípidos;
- (c15) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-reductasa;
- (c16) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-deshidratasa;
- (c17) fungicidas de hidroxianilida;
- (c18) fungicidas inhibidores de esqualeno-epoxidasa;
- 20 (c19) fungicidas de polioxina;
- (c20) fungicidas de fenilurea;
- (c21) fungicidas inhibidores internos de quinona;
- (c22) fungicidas de benzamida;
- (c23) fungicidas antibióticos de ácido enopirranurónico;
- 25 (c24) fungicidas antibióticos de hexopiranosilo;
- (c25) fungicidas antibióticos de glucopiranosilo: síntesis de proteínas;
- (c26) fungicidas antibióticos de glucopiranosilo: biosíntesis de trehalasa e inositol;
- (c27) fungicidas de cianoacetamidoxima;
- (c28) fungicidas de carbamato;
- 30 (c29) fungicidas de desacoplamiento de la fosforilación oxidativa;
- (c30) fungicidas de organoestaño;
- (c31) fungicidas de ácido carboxílico;
- (c32) fungicidas heteroaromáticos;
- (c33) fungicidas de fosfonato;
- 35 (c34) fungicidas de ácido ftalámico;
- (c35) fungicidas de benzotriacina;
- (c36) fungicidas de bencenosulfonamida;

- (c37) fungicidas de piridacinona;
- (c38) fungicidas de tiofenocarboxamida;
- (c39) fungicidas de pirimidinamida;
- (c40) fungicidas de amida de ácido carboxílico;
- 5 (c41) fungicidas antibióticos de tetraciclina;
- (c42) fungicidas de tiocarbamato;
- (c43) fungicidas de benzamida;
- (c44) fungicidas de inducción a la defensa de la planta hospedadora;
- (c45) fungicidas de actividad por contacto en múltiples sitios;
- 10 (c46) fungicidas distintos a los fungicidas del componente (a) y los componentes (c1) a (c45); y sales de los compuestos de (c1) a (c46).

7. La composición según la reivindicación 5, en la que el componente (c) incluye al menos un compuesto seleccionado de acibenzolar-*S*-metilo, aldimorf, ametoctradina, amisulbrom, anilacina, azaconazol, azoxistrobina, benalaxilo, benalaxilo-*M*, benodanilo, benomilo, bentiavalicarb, bentiavalicarb-isopropilo, betoxazina, binapacriilo, bifenilo, bitertanol, bixafeno, blasticidina-*S*, boscalida, bromuconazol, bupirimato, butiobato, carboxina, carpropamida, captafol, captano, carbendazim, cloroneb, clorotalonilo, clozolinato, clotrimazol, sales de cobre, ciazofamida, ciflufenamida, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, diclofluanida, diclocimet, diclomecina, diclorano, dietofencarb, difenoconazol, diflumetorim, dimetirimol, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, diniconazol-*M*, dinocap, ditianona, dodemorf, dodina, edifenfós, enestroburina, epoxiconazol, etaconazol, etaboxam, etirimol, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fenoxanilo, fempiclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, fempirazamina, acetato de fentina, cloruro de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonilo, flumetover, flumorf, fluopicolida, fluopiram, fluoroimida, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutianilo, flutolanilo, flutriafol, fluxapirroxad, folpet, fosetilo-aluminio, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, hexaconazol, himexazol, guazatina, imazalilo, imibenconazol, iminoctadina, yodocarb, ipconazol, iprobenfós, iprodiona, iprovalicarb, isoprotilano, isopirazam, isotianilo, kasugamicina, kresoxim-metilo, mancozeb, mandipropamida, maneb, mepronilo, meptildinocap, metalaxilo, metalaxilo-*M*, metconazol, metasulfocarb, metiram, metominostrobina, mepanipirim, metrafenona, miclobutanilo, naftifina, neoasocina (metanoarsonato férrico), nuarimol, octilinona, ofurace, orisastrobina, oxadixilo, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxina, oxitetraciclina, penconazol, pencicurona, penflufeno, pentiopirad, pefurazoato, ácido fosforoso y sales del mismo, ftalida, picoxistrobina, piperalina, polioxina, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, hidrocioruro de propamocarb, propiconazol, propineb, proquinacida, protiocarb, protioconazol, piraclostrobina, pirametostrobina, piraoxistrobina, pirazofós, piribencarb, piributicarb, pirifenox, pirimetanilo, piriofenona, piroquilon, pirrolnitrina, quinconazol, quinometionato, quinoxifeno, quintoceno, sedaxano, siltiofam, simeconazol, espiroxamina, estreptomocina, azufre, tebuconazol, tebufloquina, tecloftalam, tecnaceno, terbinafina, tetraconazol, tiabendazol, tifulzamida, tiofanato, tiofanato-metilo, tiram, tiadinilo, tolclofós-metilo, toliifluanida, triadimefona, triadimenol, triarimol, triazóxido, tridemorf, triflumizol, triciclazol, trifloxistrobina, triforina, trimorfamida, triticonazol, uniconazol, validamicina, valifenalato, vinclozolina, zineb, ziram, zoxamida, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-7-(4-metilpiperidin-1-il)[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pirimidina (BAS600), *N*-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)-amino]butanamida, *N*-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(etilsulfonil)amino]butanamida, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-4*H*-1-benzopirano-4-ona, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetil-3-isoxazolidinil]piridina, *N*-[1-[[[1-(4-cianofenil)etil]sulfonil]metil]propil]carbamatato de 4-fluorofenilo, *N*-[[[ciclopropilmetoxi]amino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil]bencenoacetamida,  $\alpha$ -(metoxiimino)-*N*-metil-2-[[[1-[3-(trifluorometil)fenil]etoxi]imino]metil]bencenoacetamida, *N*-[4-[4-cloro-3-(trifluorometil)fenoxi]-2,5-dimetil-fenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida, *N*-(4-cloro-2-nitrofenil)-*N*-etil-4-metilbencenosulfonamida, 2-[[[3-(2,6-diclorofenil)-1-metil-2-propen-1-iliden]amino]oxi]metil]- $\alpha$ -(metoxiimino)-*N*-metilbencenoacetamida, 1-[(2-propenil)carbonil]-2-(1-metiletil)-4-(2-metilfenil)-5-amino-1*H*-pirazol-3-ona, etil-6-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pirimidin-7-ilamina, *N*-[4-[[[1-metil-1*H*-tetrazol-5-il]fenilmetil]amino]oxi]metil]-2-tiazolil]carbamatato de pentilo, *N*-[6-[[[1-metil-1*H*-tetrazol-5-il]fenilmetil]amino]oxi]metil]-2-piridinil]carbamatato de pentilo, 2-[(3-bromo-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-(metiltio)acetamida, 2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-*N*-[1-(hidroximetil)-1-metil-2-propin-1-il]-2-(metiltio)acetamida, *N*-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-2-(metiltio)acetamida y *N*-[4-[[3-[(4-clorofenil)metil]-1,2,4-tiadiazol-5-il]oxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida.

8. Una composición que comprende la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos.

9. Un método para proteger a una planta o semilla de planta de enfermedades provocadas por patógenos fúngicos que comprende aplicar una cantidad fungicidamente eficaz de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 a la planta o semilla de planta.