

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 281**

51 Int. Cl.:

**A01N 43/713** (2006.01)  
**A01N 43/653** (2006.01)  
**A01N 43/50** (2006.01)  
**A01N 43/80** (2006.01)  
**A01N 43/82** (2006.01)  
**A01N 47/38** (2006.01)  
**A01N 55/00** (2006.01)  
**A01P 3/00** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2014 PCT/JP2014/069267**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015 WO15012244**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2014 E 14829225 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 3025584**

54 Título: **Composición para el control de enfermedades de las plantas y su uso**

30 Prioridad:

**22.07.2013 JP 2013151418**

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

**25.04.2018**

73 Titular/es:

**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED**  
**(100.0%)**  
**27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku**  
**Tokyo 104-8260, JP**

72 Inventor/es:

**MATSUZAKI, YUICHI**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 665 281 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

Composición para el control de enfermedades de las plantas y su uso

5 **Campo técnico**

Esta solicitud reivindica prioridad y las ventajas de la solicitud de patente japonesa n.º 2013-151418, presentada el 22 de julio de 2013.

10 La presente invención se refiere a una composición para el control de enfermedades de las plantas y a su uso.

**Antecedentes de la técnica**

15 Hasta el momento, se han desarrollado y utilizado en la práctica muchos compuestos para controlar las enfermedades de las plantas (véanse las bibliografías de patentes 1 y 2).  
EP 2604117 A1 desvela composiciones para el control de las enfermedades de las plantas que comprenden un fungicida de piridazol y uno o más azoles.

**Lista de citas**

20 Bibliografía de patente

Bibliografía de patente 1: Folleto WO 99/05139  
Bibliografía de patente 2: Folleto WO 2013/092224

25 **Sumario de la invención****(Problemas a resolver con la invención)**

30 Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición que tenga una eficacia excelente de control de enfermedades de plantas.

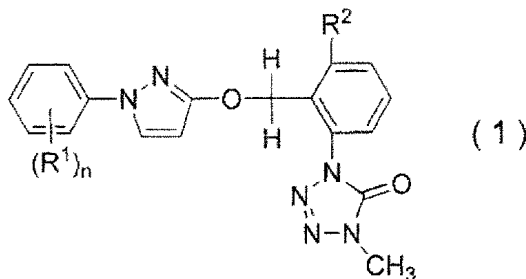
**(Medios para resolver los problemas)**

35 Los presentes inventores han realizado intensos estudios para encontrar una composición que tenga una eficacia excelente de control de enfermedades de las plantas. Como resultado, han descubierto que una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1) y uno o más compuestos de azol seleccionados entre el grupo (A) mencionado a continuación, tiene una eficacia excelente de control de enfermedades de las plantas.

40 Específicamente, la presente invención incluye los siguientes:

[1] Una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende un compuesto de tetrazolinona representado por una fórmula (1):

45



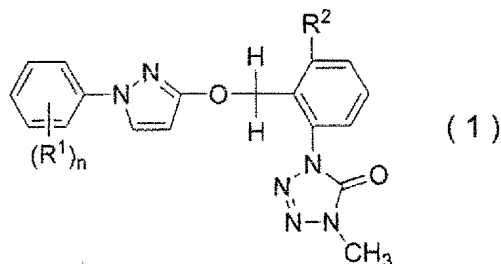
en la que

50 n es un número entero de uno cualquiera de 0 a 5;  
R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C6, un grupo alcoxi C1-C6, un grupo alquiltio C1-C6, un grupo nitro o un grupo ciano;  
R<sup>2</sup> representa un grupo alquilo C1-C3, un grupo cicloalquilo C3-C4, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquiltio C1-C2, un grupo alquenilo C2-C3 o un grupo alquinilo C2-C3,  
55 los R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> pueden tener independientemente átomo o átomos de halógeno en el resto alquilo;  
con la condición de que cuando n es un número entero de 2 o más, dos o más del R<sup>1</sup> pueden ser diferentes uno del otro y uno o más compuestos de azol seleccionados entre el Grupo (A):

Grupo (A): un grupo que consiste en propiconazol, protioconazol, triadimenol, procloraz, penconazol, tebuconazol, flusilazol, diniconazol, bromuconazol, epoxiconazol, difenoconazol, ciproconazole, metconazol, triflumizol, tetraconazol, miclobutanilo, fenbuconazol, hexaconazol, fluquinconazol, triticonazol, bitertanol, imazalilo, ipconazol, simeconazol, himexazol, etridiazol y flutriafol.

[2] La composición para controlar enfermedades de plantas descrita en [1] en la que una relación en peso entre el compuesto de tetrazolinona y el compuesto de azol es la del compuesto de tetrazolinona/el compuesto de azol = 0,1/1 a 10/1.

[3] Un método para controlar enfermedades de plantas que comprende aplicar una cantidad eficaz de un compuesto de tetrazolinona representado por una fórmula (1):



en la que

n es un número entero de uno cualquiera de 0 a 5;  
 $R^1$  representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C6, un grupo alcoxi C1-C6, un grupo alquiltio C1-C6, un grupo nitro o un grupo ciano;  
 $R^2$  representa un grupo alquilo C1-C3, un grupo cicloalquilo C3-C4, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquiltio C1-C2, un grupo alqueno C2-C3 o un grupo alquino C2-C3,  
 los  $R^1$  o  $R^2$  pueden tener independientemente átomo o átomos de halógeno en el resto alquilo;  
 con la condición de que cuando n es un número entero de 2 o más, dos o más del  $R^1$  pueden ser diferentes uno del otro y uno o más compuestos de azol seleccionados entre el Grupo (A):

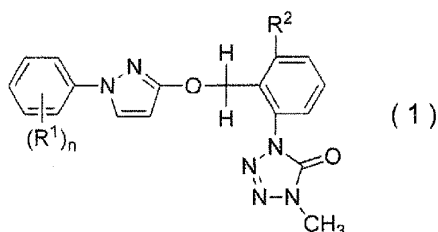
Grupo (A): un grupo que consiste en propiconazol, protioconazol, triadimenol, procloraz, penconazol, tebuconazol, flusilazol, diniconazol, bromuconazol, epoxiconazol, difenoconazol, ciproconazole, metconazol, triflumizol, tetraconazol, miclobutanilo, fenbuconazol, hexaconazol, fluquinconazol, triticonazol, bitertanol, imazalilo, ipconazol, simeconazol, himexazol, etridiazol y flutriafol a una planta o un suelo para cultivar la planta.

[4] El método para controlar enfermedades de plantas descrita en [3] en la que una relación en peso entre el compuesto de tetrazolinona y el compuesto de azol es la del compuesto de tetrazolinona/el compuesto de azol = 0,1/1 a 10/1.

[5] El procedimiento para controlar enfermedades de plantas descrito en [3] o [4], en el que la planta o el suelo para cultivar la planta es trigo o el suelo para cultivar trigo, respectivamente.

### Modo para realizar la invención

Una composición para controlar enfermedades de plantas (en lo sucesivo, denominada "composición de la presente invención") comprende un compuesto de tetrazolinona representado por una fórmula (1):



[en la que,

n,  $R^1$  y  $R^2$  son como se ha definido anteriormente, respectivamente].

(en lo sucesivo denominado en el presente documento denominado "el presente compuesto de tetrazolinona" y uno o más compuestos de azol seleccionados de entre el Grupo (A) (en lo sucesivo, denominado "presente

compuesto de azol")

Grupo (A): un grupo que consiste en propiconazol, protioconazol, triadimenol, procloraz, penconazol, tebuconazol, flusilazol, diniconazol, bromuconazol, epoxiconazol, difenoconazol, ciproconazole, metconazol, triflumizol, tetraconazol, miclobutanilo, fenbuconazol, hexaconazol, fluquinconazol, triconazol, bitertanol, imazalilo, ipconazol, simeconazol, himexazol, etridiazol y flutriafol.

Se explica la presente tetrazolinona.

El o los sustituyentes, tal como se describe en el presente documento, se describen con detalle como se menciona a continuación.

La expresión "átomo de halógeno", tal como se usa en el presente documento, incluye un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo.

La expresión "grupo alquilo C1-C6" tal como se usa en el presente documento representa un grupo de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, e incluye, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo pentilo y un grupo hexilo.

La expresión "grupo alcoxi C1-C6", tal como se usa en el presente documento, puede ser un grupo de cadena lineal o ramificada e incluye, por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propiloxi, un grupo isopropiloxi, un grupo butiloxi, un grupo isobutiloxi, un grupo sec-butiloxi, un grupo terc-butiloxi, un grupo pentiloxi y un grupo hexiloxi.

La expresión "grupo alquiltio C1-C6", tal como se usa en el presente documento, puede ser un grupo de cadena lineal o ramificada e incluye, por ejemplo, un grupo metiltio, un grupo etiltio, un grupo propiltio, un grupo isopropiltio, un grupo butiltio, un grupo isobutiltio, un grupo sec-butiltio, un grupo terc-butiltio, un grupo pentiltio y un grupo hexiltio.

La expresión "grupo alquilo C1-C3" tal como se usa en el presente documento incluye un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo y un grupo isopropilo.

la expresión "grupo alqueno C2-C3" tal como se usa en el presente documento incluye un grupo vinilo, un grupo 1-propenilo y un grupo 2-propenilo.

La expresión "grupo alquino C2-C3" tal como se usa en el presente documento incluye un grupo etinilo, un grupo 1-propinilo y un grupo 2-propinilo.

La expresión "grupo cicloalquilo C3-C4" tal como se usa en el presente documento incluye un grupo ciclopropilo y un grupo ciclobutilo.

La expresión "grupo alcoxi C1-C3" tal como se usa en el presente documento incluye un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propiloxi y un grupo isopropiloxi.

La expresión "grupo alquiltio C1-C2" tal como se usa en el presente documento incluye un grupo metiltio y un grupo etiltio.

La expresión of "puede tener átomo o átomos de halógeno en el resto alquilo" tal como se usa en el presente documento significa que en las definiciones de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, el grupo alquilo C1-C6, grupo alquilo C1-C3, grupo alcoxi C1-C6, grupo alcoxi C1-C3, grupo alquiltio C1-C6, grupo alquiltio C1-C2 y grupo cicloalquilo C3-C4 pueden tener uno o más átomos de halógeno.

El grupo alquilo C1-C6 que tiene uno o más átomos de halógeno, tal como se usa en el presente documento, incluye, por ejemplo, un grupo monofluorometilo, un grupo difluorometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo monoclorometilo, un grupo diclorometilo, un grupo triclorometilo, un grupo dibromometilo, un grupo clorofluorometilo, un grupo diclorofluorometilo, un grupo clorodifluorometilo, un grupo 2-fluoroetilo, un grupo 2,2-difluoroetilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo, un grupo pentafluoroetilo, un grupo 3-fluoropropilo, un grupo 2,2-difluoropropilo, un grupo 3,3,3-trifluoropropilo, un grupo heptafluoropropilo, un grupo heptafluoroisopropilo, un grupo 1(trifluorometil)-2,2,2-trifluoroetilo, un grupo 3-fluoropropilo, un grupo 4-fluorobutilo y un grupo 5-fluorohexilo.

El grupo alquilo C1-C3 que tiene uno o más átomos de halógeno, tal como se usa en el presente documento, incluye, por ejemplo, un grupo fluorometilo, un grupo difluorometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo clorometilo, un grupo diclorometilo, un grupo triclorometilo, un grupo dibromometilo, un grupo clorofluorometilo, un grupo diclorofluorometilo, un grupo clorodifluorometilo, un grupo 2-fluoroetilo, un grupo 2,2-difluoroetilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo, un grupo 2-cloroetilo, un grupo 2,2-dicloroetilo, un grupo 2,2,2-tricloropropilo, un grupo pentafluoroetilo, un grupo 3-fluoropropilo, un grupo 3,3,3-trifluoropropilo, un grupo heptafluoropropilo, un grupo heptafluoroisopropilo y

un grupo 1-(trifluorometil)-2,2,2-trifluoroetilo y los otros.

El grupo alcoxi C1-C6 que tiene uno o más átomos de halógeno, tal como se usa en el presente documento, incluye, por ejemplo, un grupo fluorometoxi, un grupo difluorometoxi, un grupo trifluorometoxi, un grupo clorometoxi, un grupo diclorometoxi, un grupo triclorometoxi, un grupo dibromometoxi, un grupo clorofluorometoxi, un grupo diclorofluorometoxi, un grupo clorofluorometoxi, un grupo 2-fluoroetoxi, un grupo 2,2-difluoroetoxi, un grupo 2,2,2-trifluoroetoxi, un grupo 2-cloroetoxi, un grupo 2,2-dicloroetoxi, un grupo 2,2,2-trifluoroetoxi, un grupo 2-cloroetoxi, un grupo 2,2-dicloroetoxi, un grupo 2,2,2-trifluoroetoxi, un grupo 3-fluoropropiloxi, un grupo 3,3,3-trifluoropropiloxi, un grupo heptafluoropropiloxi, un grupo heptafluoroisopropiloxi, un grupo 1-(trifluorometil)-2,2,2-trifluoroetiloxi, un grupo 3-fluoropropiloxi, un grupo 4-fluorobutiloxi y un grupo 5-fluorohexiloxi y los otros.

El grupo alcoxi C1-C3 que tiene uno o más átomos de halógeno incluye, por ejemplo, un grupo fluorometoxi, un grupo difluorometoxi, un grupo trifluorometoxi, un grupo clorometoxi, un grupo diclorometoxi, un grupo triclorometoxi, un grupo dibromometoxi, un grupo clorofluorometoxi, un grupo diclorofluorometoxi, un grupo 2-fluoroetoxi, un grupo 2,2-difluoroetoxi, un grupo 2,2,2-trifluoroetoxi, un grupo 2-cloroetoxi, un grupo 2,2-dicloroetoxi, un grupo 2,2,2-trifluoroetoxi, un grupo 3-fluoropropiloxi, un grupo 3,3,3-trifluoropropiloxi, un grupo heptafluoropropiloxi, un grupo heptafluoroisopropiloxi, un grupo 1-(trifluorometilo)-2,2,2-fluoroetiloxi y un grupo 3-fluoropropiloxi y los otros.

El grupo alquiltio C1-C6 que tiene uno o más átomos de halógeno incluye, por ejemplo, un grupo monofluorometiltio, un grupo difluorometiltio, un grupo trifluorometiltio, un grupo monoclorometiltio, un grupo diclorometiltio, un grupo triclorometiltio, un grupo dibromometiltio, un grupo clorofluorometiltio, un grupo diclorofluorometiltio, un grupo clorodifluorometiltio, un grupo 2-fluoroetiltio, un grupo 2,2-difluoroetiltio, un grupo 2,2,2-trifluoroetiltio, un grupo pentafluoroetiltio, un grupo 3-fluoropropiltio, un grupo 2,2-difluoropropiltio, un grupo 3,3,3-trifluoropropiltio, un grupo heptafluoropropiltio, un grupo heptafluoroisopropiltio, un grupo 1-(trifluorometil)-2,2,2-trifluoroetiltio, un grupo 3-fluoropropiltio, un grupo 4-fluorobutiltio y un grupo 5-fluorohexiltio y los otros.

El grupo alquiltio C1-C2 que tiene uno o más átomos de halógeno incluye, por ejemplo, un grupo monofluorometiltio, un grupo difluorometiltio, un grupo trifluorometiltio, un grupo monoclorometiltio, un grupo diclorometiltio, un grupo triclorometiltio, un grupo dibromometiltio, un grupo clorofluorometiltio, un grupo diclorofluorometiltio, un grupo clorodifluorometiltio, un grupo 2-fluoroetiltio, un grupo 2,2-difluoroetiltio, un grupo 2,2,2-trifluoroetiltio y un grupo oentafluoroetiltio y los otros.

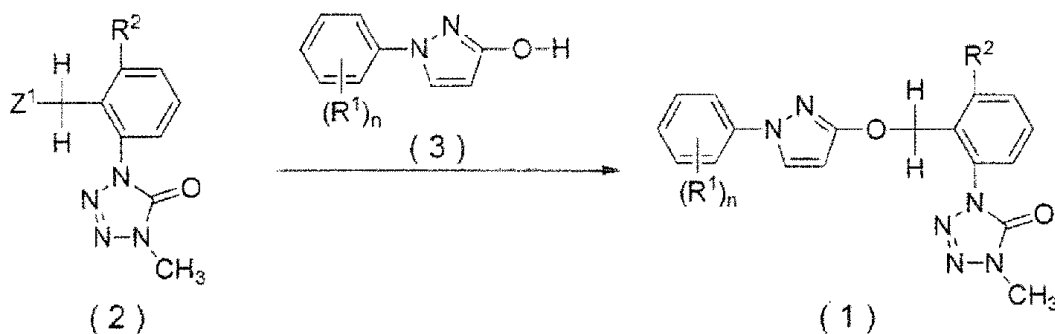
El grupo cicloalquilo C3-C4 que tiene uno o más átomos de halógeno incluye, por ejemplo, un grupo 2-fluorociclopropilo, un grupo 2,2-difluorociclopropilo, un grupo 2-cloro-2-fluorociclopropilo, un grupo 2,2-diclorociclopropilo, un grupo 2,2-dibromociclopropilo y un grupo 2,2,3,3-tetrafluorociclobutilo y los otros.

En primer lugar, se explica un procedimiento para preparar el presente compuesto de tetrazolinona.

El presente compuesto de tetrazolinona se puede preparar, por ejemplo, de acuerdo con los procedimientos mencionados a continuación.

(Procedimiento A)

El presente compuesto de tetrazolinona puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto representado por una fórmula (2) (en lo sucesivo denominado Compuesto (2)) con un compuesto representado por una fórmula (3) (en lo sucesivo denominado Compuesto (3)) en presencia de una base.



[en la que,

n, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son como se ha definido anteriormente, respectivamente, y Z<sup>1</sup> representa un grupo saliente, tal como un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo]

La reacción normalmente se lleva a cabo en un disolvente.

Ejemplos del disolvente que se va a usar en la reacción incluyen hidrocarburos, tales como n-heptano, n-hexano, ciclohexano, n-pentano, tolueno y xileno; éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, éter etilenglicol dimetílico, anisol, éter terc-metilbutílico y éter diisopropílico; hidrocarburos halogenados, tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloroetano y clorobenceno; amidas ácidas, tales como N,N-dimetilformamida, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y N-metilpirrolidona; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de metilo; sulfóxidos, tal como dimetilsulfóxido; cetonas tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona; nitrilos tales como acetonitrilo y propionitrilo; agua; y disolventes mixtos de los mismos.

Ejemplos de la base que se usará en la reacción incluyen bases orgánicas tales como trietilamina, piridina, N-metilmorfolina, N-metilpiperidina, 4-dimetilaminopiridina, diisopropiletilamina, lutidina, colidina, diazabicycloundeceno y diazabicyclononeno; carbonatos de metales alcalinos, tales como carbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de cesio; bicarbonatos de metales alcalinos, tales como bicarbonato de litio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio y bicarbonato de cesio; hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido potásico e hidróxido de cesio; haluros de metales alcalinos, tales como fluoruro de sodio, fluoruro de potasio y fluoruro de cesio; hidruros de metales alcalinos tales como hidruro de litio, hidruro de sodio e hidruro de potasio; y alcóxidos de metales alcalinos, tales como terc-butóxido de sodio y terc-butóxido de potasio.

En la reacción, el compuesto (3) se usa generalmente dentro de un intervalo de 1 a 10 relaciones molares y la base se usa generalmente dentro de un intervalo de 0,5 a 5 relaciones molares, en oposición a 1 mol de Compuesto (2).

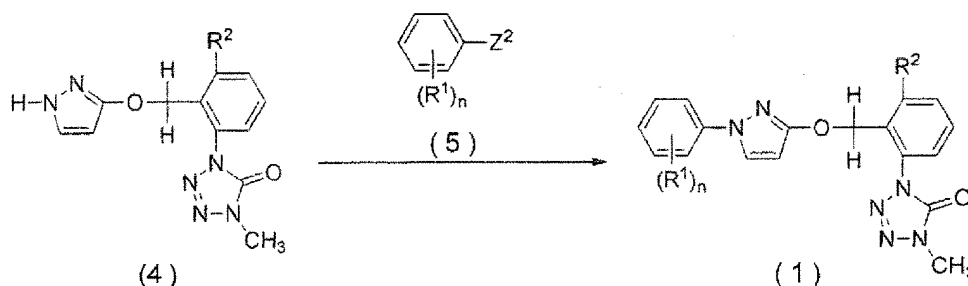
La temperatura de reacción generalmente está dentro de un intervalo de -20 a 150 °C. El período de reacción de la reacción usualmente está dentro de un intervalo de 0,1 a 24 horas.

Si fuera necesario, se pueden añadir a la reacción yoduro de sodio, yoduro de tetrabutilamonio y los otros, y estos compuestos se usan usualmente dentro de un intervalo de 0,001 a 1,2 relaciones molares en oposición a 1 mol de Compuesto (2).

Una vez completada la reacción, las mezclas de la reacción se extraen con disolvente(s) orgánico(s) y las capas orgánicas resultantes se procesan (por ejemplo, secado y concentración) para aislar el presente compuesto de tetrazolinona. El compuesto de tetrazolinona aislado puede purificarse adicionalmente, por ejemplo, mediante cromatografía y recristalización.

(Procedimiento B)

El presente compuesto de tetrazolinona puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto representado por una fórmula (4) (en lo sucesivo denominado Compuesto (4)) con un compuesto representado por una fórmula (5) (en lo sucesivo denominado Compuesto (5)) en presencia de una base.



[en la que,

n, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> son como se ha definido anteriormente, respectivamente, y Z<sup>2</sup> representa un grupo saliente, tal como un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo metanosulfonilo, un grupo trifluorometanosulfonilo y un grupo p-toluenosulfonilo, un B(OH)<sub>2</sub>; un grupo alcoxilborilo o un trifluoroborato (BF<sub>3</sub><sup>-</sup>K<sup>+</sup>).]

La reacción normalmente se lleva a cabo en un disolvente.

Ejemplos del disolvente que se va a usar en la reacción incluyen hidrocarburos, tales como n-heptano, n-hexano, ciclohexano, n-pentano, tolueno y xileno; éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, éter etilenglicol dimetílico, anisol, éter terc-metilbutílico y éter diisopropílico; hidrocarburos halogenados, tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloroetano y clorobenceno; amidas ácidas, tales como N,N-dimetilformamida, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y N-metilpirrolidona; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de metilo; sulfóxidos, tal como dimetilsulfóxido; cetonas tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona; nitrilos tales como acetonitrilo y propionitrilo; y disolventes mixtos de los mismos.

El compuesto (5) que se va a usar en la reacción se puede usar habitualmente como un producto comercialmente disponible. Ejemplos específicos incluyen clorobenceno, bromobenceno, yodobenceno, paradiclorobenceno, 4-clorobromobenceno, 4-cloroyodobenceno, 4-bromoyodobenceno, ácido fenilborónico, ácido 4-fluorofenilborónico, ácido 4-clorofenilborónico, ácido 4-metilfenilborónico y ácido 4-metoxifenilborónico.

Ejemplos del catalizador que se va a usar en la reacción incluyen yoduro de cobre (I), acetato de cobre (II), acetato de paladio (II), diclorobis(trifenilfosfina)paladio, tetraquitrifenilfosfina paladio (0), acetato de paladio (II)/trisciclohexilfosfina, dicloruro de bis(difenilphoshine ferroc-enil)paladio (II), dímero de 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno (1,4-naftoquinone)paladio, aril(cloro)(1,3-dimesitil-1,3-dihidro-2H-imidazol-2-ilideno)paladio, o acetato de paladio (II)/diciclohexil(2',4',6'-triisopropilbifenil-2-il)fosfina y tris(dibencilidenoacetona)dipaladio.

Ejemplos de la base que se usará en la reacción incluyen bases orgánicas tales como trietilamina, piridina, N-metilmorfolina, N-metilpiperidina, 4-dimetilaminopiridina, diisopropiletilamina, lutidina, colidina, diazabicycloundeceno y diazabicyclononeno; carbonatos de metales alcalinos, tales como carbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de cesio; bicarbonatos de metales alcalinos, tales como bicarbonato de litio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio y bicarbonato de cesio; hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido potásico e hidróxido de cesio; haluros de metales alcalinos, tales como fluoruro de sodio, fluoruro de potasio y fluoruro de cesio; hidruros de metales alcalinos tales como hidruro de litio, hidruro de sodio e hidruro de potasio; fosfatos de metales alcalinos, tales como fosfato de tripotasio; y alcóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido de sodio, etóxido de sodio, terc-butóxido de sodio y terc-butóxido de potasio.

En la reacción, el compuesto (5) se usa generalmente dentro de un intervalo de 1 a 10 relaciones molares y el catalizador se usa generalmente dentro de un intervalo de 0,001 a 5 relaciones molares y la base se usa normalmente dentro de un intervalo de 0,5 a 10 relación(es) molares, en oposición a 1 mol de Compuesto (4).

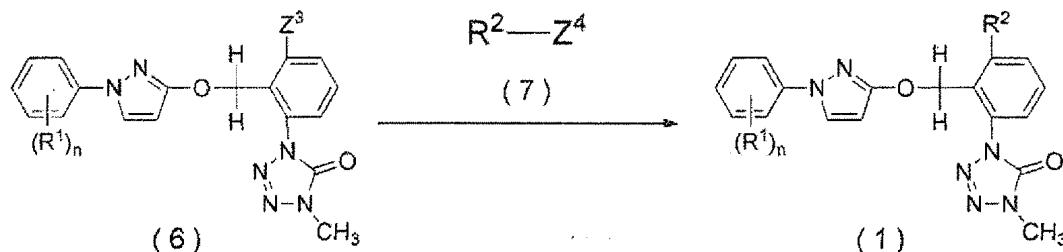
Si fuera necesario, se puede añadir a la reacción un ligando, tal como 1,10-fenantrolina, tetrametilendiamina y los otros y estos compuestos se usan usualmente dentro de un intervalo de 0,001 a 5 relaciones molares en oposición a 1 mol de Compuesto (4).

La temperatura de reacción generalmente está dentro de un intervalo de -20 a 150 °C. El período de reacción de la reacción usualmente está dentro de un intervalo de 0,1 a 24 horas.

Una vez completada la reacción, las mezclas de la reacción se extraen con disolvente(s) orgánico(s) y las capas orgánicas resultantes se procesan (por ejemplo, secado y concentración) para aislar el presente compuesto de tetrazolinona. El compuesto de tetrazolinona aislado puede purificarse adicionalmente, por ejemplo, mediante cromatografía y recristalización.

(Procedimiento C)

El presente compuesto de tetrazolinona puede prepararse acoplado un compuesto representado por una fórmula (6) (en lo sucesivo denominado Compuesto (6)) (que se puede preparar de acuerdo con el procedimiento similar al procedimiento A) con un compuesto representado por una fórmula (7) (en lo sucesivo denominado Compuesto (7)) en presencia de una base y un catalizador.



[en la que,

n, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son como se ha definido anteriormente, respectivamente, Z<sup>3</sup> representa un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo o un grupo trifluorometanosulfonilo y Z<sup>4</sup> representa un B(OH)<sub>2</sub>, un grupo alcóxido o un trifluoroborato (BF<sub>3</sub>K<sup>+</sup>).]

La reacción normalmente se lleva a cabo en un disolvente.

Ejemplos del disolvente que se va a usar en la reacción incluyen hidrocarburos, tales como n-heptano, n-hexano, ciclohexano, n-pentano, tolueno y xileno; éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, éter etilenglicol dimetílico, anisol, éter terc-metilbutílico y éter diisopropílico; hidrocarburos halogenados, tales como

tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloroetano y clorobenceno; amidas ácidas, tales como N,N-dimetilformamida, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y N-metilpirrolidona; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de metilo; sulfóxidos, tal como dimetilsulfóxido; cetonas tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona; nitrilos tales como acetonitrilo y propionitrilo; alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol y butanol; agua; y disolventes mixtos de los mismos.

El compuesto de organoboro (7) que se usará en la reacción se puede usar como un compuesto comercialmente disponible o se puede preparar de acuerdo con un procedimiento descrito en un artículo de revisión de N. Miyaura y A. Suzuki, Chem. Rev. 1995, 95, 2457 y colaboradores. El compuesto de organoboro (7) que se usará en la reacción se puede preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de yodo para  $R^2$  ( $R^2-I$ ) o un compuesto de bromo para  $R^2$  ( $R^2-Br$ ) con un alquil-litio (tal como butil-litio), seguido de la reacción de las mezclas resultantes con ésteres de boronato para obtener derivados de éster de boronato. Además, los derivados de éster de boronato obtenidos en la reacción mencionada anteriormente se pueden hidrolizar según sea necesario en los derivados de ácido borónico correspondientes. Además, de acuerdo con un procedimiento descrito en un artículo de revisión de Molander et al. Acc. Chem. Res. 2007, 40, 275 y similares, los derivados de éster de boronato mencionados anteriormente se pueden fluorar con bifluoruro de potasio y similares para obtener las sales de trifluoroborato  $BF_3 \cdot K^+$ .

Ejemplos del catalizador que se va a usar en la reacción incluyen acetato de paladio (II), diclorobis(trifenilfosfina)paladio, tetraquitrifenilfosfina paladio (0), acetato de paladio (II)/trisciclohexilfosfina, dicloruro de bis(difenilfosfinaferrocenil)paladio (II), dímero de 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno (1,4-naftoquinone)paladio, aril(cloro)(1,3-dimetil-1,3-dihidro-2H-imidazol-2-ilideno)paladio o acetato de paladio (II)/dicrohexil(2',4',6'-trisisopropilbifenil-2-il)fosfina y tris(dibencilidenoacetona)dipaladio y otros.

Ejemplos de la base que se usará en la reacción incluyen bases orgánicas tales como trietilamina, piridina, N-metilmorfolina, N-metilpiperidina, 4-dimetilaminopiridina, diisopropiletilamina, lutidina, colidina, diazabicycloundeceno y diazabicyclononeno; carbonatos de metales alcalinos, tales como carbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de cesio; bicarbonatos de metales alcalinos, tales como bicarbonato de litio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio y bicarbonato de cesio; hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido potásico e hidróxido de cesio; haluros de metales alcalinos, tales como fluoruro de sodio, fluoruro de potasio y fluoruro de cesio; hidruros de metales alcalinos tales como hidruro de litio, hidruro de sodio e hidruro de potasio; fosfatos de metales alcalinos, tales como fosfato de tripotasio; y alcóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido de sodio, etóxido de sodio, terc-butóxido de sodio y terc-butóxido de potasio.

En la reacción, el compuesto (7) se usa generalmente dentro de un intervalo de 1 a 10 relaciones molares y la base se usa generalmente dentro de un intervalo de 1 a 10 relaciones molares y el catalizador se usa normalmente dentro de un intervalo de 0,0001 a 1 relación(es) molares, en oposición a 1 mol de Compuesto (6).

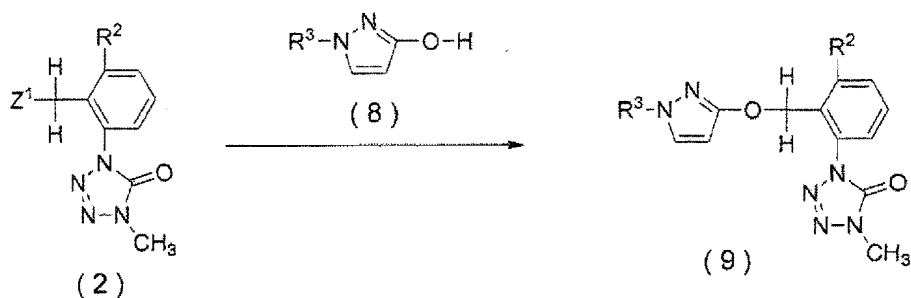
La temperatura de reacción generalmente está dentro de un intervalo de 0 a 150 °C. El período de reacción de la reacción usualmente está dentro de un intervalo de 0,1 a 24 horas.

Una vez completada la reacción, las mezclas de la reacción se extraen con disolvente(s) orgánico(s) y las capas orgánicas resultantes se procesan (por ejemplo, secado y concentración) para aislar el presente compuesto de tetrazolinona. El compuesto de tetrazolinona aislado puede purificarse adicionalmente, por ejemplo, mediante cromatografía y recristalización.

A continuación, se explica con detalle un procedimiento para preparar un compuesto intermedio sintético del presente compuesto de tetrazolinona.

(Procedimiento de referencia A)

El compuesto representado por una fórmula (9) (en lo sucesivo denominado Compuesto (9)) se puede preparar haciendo reaccionar el Compuesto (2) con un compuesto representado por una fórmula (8) (en lo sucesivo denominado Compuesto (8)) en la presencia de una base.





[en la que,

$R^2$  y  $Z^1$  son como se ha definido anteriormente, respectivamente, y  $R^3$  representa a grupo protector tal como un grupo acetilo, un grupo formilo, un grupo benzoilo, un grupo metoxicarbonilo, un grupo etoxicarbonilo, un grupo propiloxicarbonilo y un grupo terc-butoxicarbonilo.]

La reacción puede realizarse de acuerdo con el procedimiento A mencionado anteriormente.

(Procedimiento de referencia B)

El compuesto representado por la fórmula (4) se puede preparar tratando el Compuesto (9) con un agente desprotector.



[en la que,

$R^2$  y  $R^3$  son como se ha definido anteriormente, respectivamente].

La reacción normalmente se lleva a cabo en un disolvente.

Ejemplos del disolvente que se va a usar en la reacción incluyen éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, éter etilenglicol dimetílico, anisol, éter terc-metilbutílico y éter diisopropílico; hidrocarburos, tales como n-heptano, n-hexano, ciclohexano, n-pentano, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados, tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloroetano y clorobenceno; nitrilos tales como acetonitrilo y propionitrilo; amidas ácidas, tales como N,N-dimetilformamida, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y N-metilpirrolidona; sulfóxidos, tal como dimetilsulfóxido; cetonas tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona; alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol y butanol; agua; y disolventes mixtos de los mismos.

El agente de desprotección que se usará en la reacción se puede usar como una base o un ácido. Ejemplos de la base incluyen bases orgánicas tales como trietilamina, piridina, N-metilmorfolina, N-metilpiperidina, 4-dimetilaminopiridina, diisopropilamina, lutidina, colidina, diazabicycloundeceno y diazabicyclononeno, piperidina; hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido potásico e hidróxido de cesio; alcóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido de sodio, etóxido de sodio, terc-butóxido de sodio y terc-butóxido de potasio. Ejemplos del ácido incluyen ácido trifluoroacético, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.

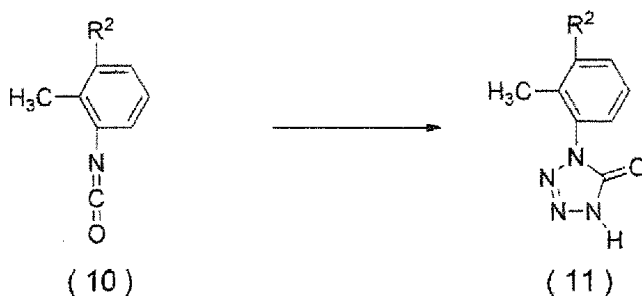
En la reacción, el agente de desprotección se usa habitualmente dentro de un intervalo de 1 a 100 relaciones molares en oposición a 1 mol de Compuesto (9).

La temperatura de reacción generalmente está dentro de un intervalo de -20 a 150 °C. El período de reacción de la reacción usualmente está dentro de un intervalo de 0,1 a 24 horas.

Una vez completada la reacción, las mezclas de la reacción se extraen con disolvente(s) orgánico(s) y las capas orgánicas resultantes se procesan (por ejemplo, secado y concentración) para aislar el compuesto (4). El Compuesto aislado (4) puede purificarse adicionalmente, por ejemplo, mediante destilación, cromatografía y recristalización.

(Procedimiento de referencia C)

El compuesto representado por una fórmula (11) (en lo sucesivo referido como Compuesto (11)) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto representado por una fórmula (10) (en lo sucesivo denominado Compuesto (10)) con un agente de azidación.



[en la que,

5  $R^2$  es como se ha definido anteriormente.]

La reacción normalmente se lleva a cabo en un disolvente.

10 Ejemplos del disolvente que se va a usar en la reacción incluyen hidrocarburos, tales como n-heptano, n-hexano, ciclohexano, n-pentano, tolueno y xileno; éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, éter etilenglicol dimetílico, anisol, éter terc-metilbutílico y éter diisopropílico; hidrocarburos halogenados, tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloroetano y clorobenceno; amidas ácidas, tales como N,N-dimetilformamida, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y N-metilpirrolidona; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de metilo; sulfóxidos, tal como dimetilsulfóxido; cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona; nitrilos tales como acetonitrilo y propionitrilo; y disolventes mixtos de los mismos.

Ejemplos del agente de azidación que se van a usar en la reacción incluyen azidas inorgánicas, tales como azida sódica, azida de bario y azida de litio; y azidas orgánicas, tales como trimetilsililazida y difenilfosforilazida.

20 En la reacción, el agente de azidación se usa habitualmente dentro de un intervalo de 1 a 10 relaciones molares en oposición a 1 mol de Compuesto (10).

La temperatura de reacción generalmente está dentro de un intervalo de -20 a 150 °C. El período de reacción de la reacción usualmente está dentro de un intervalo de 0,1 a 24 horas.

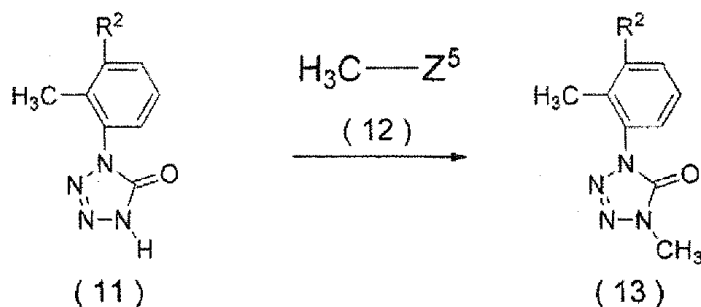
25 Si fuera necesario, se puede añadir a la reacción un ácido de Lewis, tal como cloruro de aluminio y cloruro de cinc y estos compuestos se usan usualmente dentro de un intervalo de 0,05 a 5 relaciones molares en oposición a 1 mol de Compuesto (10).

30 Una vez completada la reacción, las mezclas de la reacción se extraen con disolvente(s) orgánico(s) y las capas orgánicas resultantes se procesan (por ejemplo, secado y concentración) para aislar el compuesto (11). El Compuesto aislado (11) puede purificarse adicionalmente, por ejemplo, mediante cromatografía y recristalización.

(Procedimiento de referencia D)

35 El compuesto representado por una fórmula (13) (en lo sucesivo denominado Compuesto (13)) se puede preparar haciendo reaccionar el Compuesto (11) con un compuesto representado por una fórmula (12) (en lo sucesivo denominado Compuesto (12)) en la presencia de una base.

40



[en la que,

45  $R^2$  es como se ha definido anteriormente y  $Z^5$  representa un grupo saliente, tal como un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo metanosulfonilo, un grupo trifluorometanosulfonilo y un grupo p-toluenosulfonilo.]

La reacción normalmente se lleva a cabo en un disolvente.

Ejemplos del disolvente que se va a usar en la reacción incluyen hidrocarburos, tales como n-heptano, n-hexano, ciclohexano, n-pentano, tolueno y xileno; éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, éter etilenglicol dimetílico, anisol, éter terc-metilbutílico y éter diisopropílico; hidrocarburos halogenados, tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloroetano y clorobenceno; amidas ácidas, tales como N,N-dimetilformamida, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y N-metilpirrolidona; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de metilo; sulfóxidos, tal como dimetilsulfóxido; cetonas tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona; nitrilos tales como acetonitrilo y propionitrilo; agua; y disolventes mixtos de los mismos.

El compuesto (12) que se va a usar en la reacción se puede usar habitualmente como un producto comercialmente disponible. Ejemplos específicos incluyen haluros de alquilo, tales como bromuro de metilo y yoduro de metilo; sulfatos de dialquilo, tales como sulfato de dimetilo; sulfatos de alquilo o arilo, tales como p-toluenosulfonato de metilo y metanosulfonato de metilo.

Ejemplos de la base que se usará en la reacción incluyen bases orgánicas tales como trietilamina, piridina, N-metilmorfolina, N-metilpiperidina, 4-dimetilaminopiridina, diisopropiletilamina, lutidina, colidina, diazabicycloundeceno, diazabicyclononeno; carbonatos de metales alcalinos, tales como carbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de cesio; bicarbonatos de metales alcalinos, tales como bicarbonato de litio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio y bicarbonato de cesio; hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido potásico e hidróxido de cesio; haluros de metales alcalinos, tales como fluoruro de sodio, fluoruro de potasio y fluoruro de cesio; hidruros de metales alcalinos tales como hidruro de litio, hidruro de sodio e hidruro de potasio; y alcóxidos de metales alcalinos, tales como terc-butóxido de sodio y terc-butóxido de potasio.

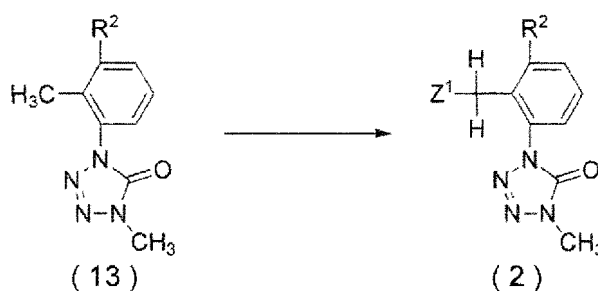
En la reacción, el compuesto (12) usa generalmente dentro de un intervalo de 1 a 10 relaciones molares y la base se usa generalmente dentro de un intervalo de 0,5 a 10 relaciones molares, en oposición a 1 mol de Compuesto (11).

La temperatura de reacción generalmente está dentro de un intervalo de -20 a 150 °C. El período de reacción de la reacción usualmente está dentro de un intervalo de 0,1 a 24 horas.

Una vez completada la reacción, las mezclas de la reacción se extraen con disolvente(s) orgánico(s) y las capas orgánicas resultantes se procesan (por ejemplo, secado y concentración) para aislar el compuesto (13). El Compuesto aislado (13) puede purificarse adicionalmente, por ejemplo, mediante cromatografía y recristalización.

(Procedimiento de referencia E)

El compuesto (2) se puede preparar haciendo reaccionar el Compuesto (13) con un agente de halogenación.



[en la que,

R<sup>2</sup> y z<sup>1</sup> son como se ha definido anteriormente, respectivamente].

La reacción normalmente se lleva a cabo en un disolvente.

Ejemplos del disolvente que se va a usar en la reacción incluyen hidrocarburos, tales como n-heptano, n-hexano, ciclohexano, n-pentano, tolueno y xileno; éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, éter etilenglicol dimetílico, anisol, éter terc-metilbutílico y éter diisopropílico; hidrocarburos halogenados, tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloroetano, fluorobenceno, difluorobenceno, trifluorobenceno, clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, α,α,α-trifluorotolueno y α,α,α-triclorotolueno; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de metilo; cetonas tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona; nitrilos tales como acetonitrilo y propionitrilo; y disolventes mixtos de los mismos.

Ejemplos del agente de halogenación que se va a usar en la reacción incluyen un agente de cloración, un agente de

bromación o un agente de yodación, tal como cloro, bromo, yodo, cloruro de sulfuro, N-clorosuccinimida, N-bromosuccinimida, 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína, yodosuccinimida, hipoclorito de terc-butilo, N-cloroglutarimida, N-bromoglutarimida, N-cloro-N-ciclohexil-bencenosulfonamida, y N-bromoftalimida.

5 Se puede usar un iniciador de radicales en la reacción.

Ejemplos del iniciador de radicales que se va a usar en la reacción incluyen peróxido de benzoilo, azobisisobutironitrilo (AIBN), azobisciclohexanocarbonitrilo, diacilperóxido, peroxidicarbonato de dialquilo, peroxiéster de terc-alquilo, monoperoxycarbonato, di(terc-alquilperoxi)cetal y peróxido de cetona.

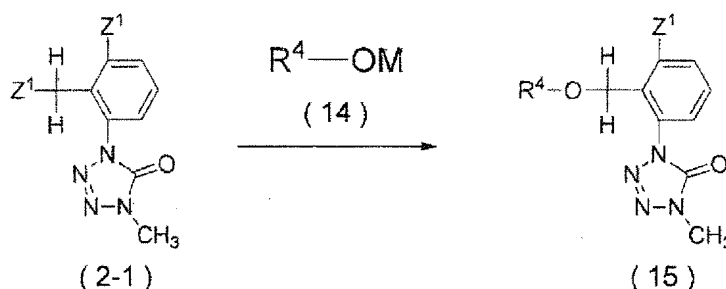
10 En la reacción, el agente de halogenación se usa generalmente dentro de un intervalo de 1 a 10 relaciones molares, y el iniciador de radicales se usa generalmente dentro de un intervalo de 0,01 a 1 relación molar, en oposición a 1 mol de Compuesto (13).

15 La temperatura de reacción generalmente está dentro de un intervalo de -20 a 150 °C. El período de reacción de la reacción usualmente está dentro de un intervalo de 0,1 a 24 horas.

Una vez completada la reacción, las mezclas de la reacción se extraen con disolvente(s) orgánico(s) y las capas orgánicas resultantes se procesan (por ejemplo, secado y concentración) para aislar el compuesto (2-1). El Compuesto aislado (2-1) puede purificarse adicionalmente, por ejemplo, mediante cromatografía y recristalización.

20 (Procedimiento de referencia F)

Un compuesto representado por una fórmula (15) (en lo sucesivo denominado Compuesto (15)) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto representado por una fórmula (2-1) en la que R<sup>2</sup> en una fórmula (2) representa Z<sup>1</sup> (en lo sucesivo denominado Compuesto (2-1)) con un compuesto representado por una fórmula (14) (en lo sucesivo denominado Compuesto (14)).



30 [en la que,

Z<sup>1</sup> es como se ha definido anteriormente, R<sup>4</sup> representa un grupo alquilo C1-C12 o un grupo fenilo, y M representa sodio, potasio o litio.]

35 La reacción normalmente se lleva a cabo en un disolvente.

Ejemplos del disolvente que se va a usar en la reacción incluyen éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, éter etilenglicol dimetílico, anisol, éter terc-metilbútilico y éter diisopropílico; hidrocarburos, tales como n-heptano, n-hexano, ciclohexano, n-pentano, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados, tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloroetano y clorobenceno; nitrilos tales como acetonitrilo y propionitrilo; amidas ácidas, tales como N,N-dimetilformamida, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y N-metilpirrolidona; sulfóxidos, tal como dimetilsulfóxido; cetonas tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona; alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol y butanol; y disolventes mixtos de los mismos.

45 Ejemplos del Compuesto (14) incluyen metóxido de sodio, etóxido de sodio, n-propóxido de sodio, n-butóxido de sodio, isopropóxido de sodio, sec-butóxido de sodio, terc-butóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de potasio, n-propóxido de potasio, n-butóxido de potasio, isopropóxido de potasio, sec-butóxido de potasio, terc-butóxido de potasio, metóxido de potasio y fenóxido de sodio.

50 En la reacción, el Compuesto (14) se usa usualmente dentro de un intervalo de 1 a 10 relaciones molares en oposición a 1 mol de Compuesto (2-2).

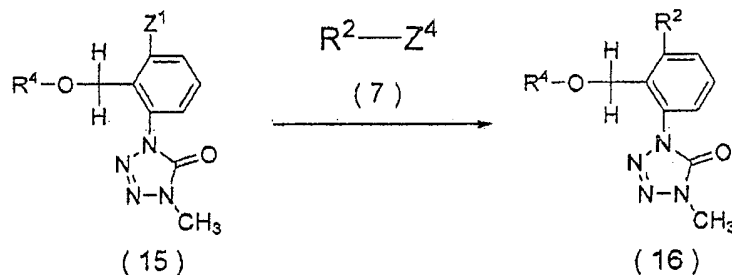
55 La temperatura de reacción generalmente está dentro de un intervalo de -20 a 150 °C. El período de reacción de la reacción usualmente está dentro de un intervalo de 0,1 a 24 horas.

Una vez completada la reacción, las mezclas de la reacción se extraen con disolvente(s) orgánico(s) y las capas

orgánicas resultantes se procesan (por ejemplo, secado y concentración) para aislar el compuesto (15). El Compuesto aislado (15) puede purificarse adicionalmente, por ejemplo, mediante destilación, cromatografía y recristalización.

5 (Procedimiento de referencia G)

Un compuesto representado por una fórmula (16) (en lo sucesivo denominado Compuesto (16)) se puede preparar haciendo reaccionar el Compuesto (15) y el Compuesto (7) en presencia de una base.



10

[en la que,

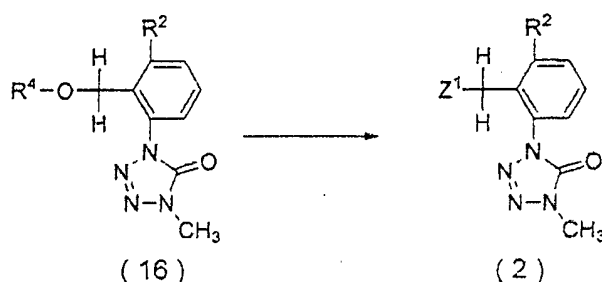
$\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{Z}^4$  y  $\text{Z}^1$  son como se ha definido anteriormente, respectivamente].

15

La reacción puede realizarse de acuerdo con el procedimiento C mencionado anteriormente.

(Procedimiento de referencia H)

20 El compuesto (2) se puede preparar haciendo reaccionar el Compuesto (16) con un agente de halogenación.



25

[en la que,

$\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{Z}^1$  son como se ha definido anteriormente, respectivamente].

La reacción normalmente se lleva a cabo en un disolvente.

30 Ejemplos del disolvente que se va a usar en la reacción incluyen hidrocarburos, tales como n-heptano, n-hexano, ciclohexano, n-pentano, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados, tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloroetano y clorobenceno; cetonas tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona; nitrilos tales como acetonitrilo y propionitrilo; ácidos orgánicos, tales como ácido fórmico, ácido acético y ácido trifluoroacético; agua; y disolventes mixtos de los mismos.

35

Ejemplos del agente de halogenación incluyen ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido yodhídrico.

En la reacción, el agente de halogenación se usa habitualmente dentro de un intervalo de 1 o más relaciones molares en oposición a 1 mol de Compuesto (16).

40

La temperatura de reacción generalmente está dentro de un intervalo de -20 a 150 °C. El período de reacción de la reacción usualmente está dentro de un intervalo de 0,1 a 24 horas.

45 Una vez completada la reacción, las mezclas de la reacción se extraen con disolvente(s) orgánico(s) y las capas orgánicas resultantes se procesan (por ejemplo, secado y concentración) para aislar el compuesto (2-1). El Compuesto aislado (2-1) puede purificarse adicionalmente, por ejemplo, mediante destilación, cromatografía y recristalización.

Los presentes compuestos de azol son todos compuestos conocidos, y se describen en "THE PESTICIDE MANUAL - 16ª EDICIÓN (publicada por BCPC) ISBN 9781901396867". Estos compuestos se pueden obtener a partir de formulaciones disponibles comercialmente o se pueden preparar de acuerdo con métodos conocidos.

5

Los presentes compuestos de azol se muestran en la [Tabla 1] a continuación.

[Tabla 1]

Compuesto	Presente compuesto azol
Compuesto I	protioconazol
Compuesto II	bromuconazol
Compuesto III	metconazol
Compuesto IV	tebuconazol
Compuesto V	tetraconazol
Compuesto VI	cyproconazole
Compuesto VII	propiconazol
Compuesto VIII	triadimenol
Compuesto IX	prochloraz
Compuesto X	penconazol
Compuesto XI	flusilazol
Compuesto XII	diniconazol
Compuesto XIII	epoxiconazol
Compuesto IV	difenoconazol
Compuesto XV	triflumizol
Compuesto XVI	myclobutanil
Compuesto XVII	fenbuconazol
Compuesto XVIII	hexaconazol
Compuesto XIX	fluquinconazol
Compuesto XX	triticonazol
Compuesto XXI	bitertanol
Compuesto XXII	imazalil
Compuesto XXIII	ipconazol
Compuesto XXIV	simeconazol
Compuesto XXV	hymexazol
Compuesto XXVI	etridiazol
Compuesto XXVII	flutriafol

10 En la composición de la presente invención, una relación en peso entre el presente compuesto de tetrazolinona y el presente compuesto de azol incluye, por ejemplo, el presente compuesto de tetrazolinona/el presente compuesto de azol = 0,01/1 a 500/1, 0,1/1 a 10/1, y de 0,1/1 a 3/1, y preferentemente de 0,3/1 a 3/1.

15 La composición de la presente invención puede ser una mezcla en sí misma del presente compuesto de tetrazolinona y el presente compuesto de azol y normalmente se prepara mezclando el presente compuesto de tetrazolinona, el presente compuesto de azol y un vehículo inerte, añadiendo opcionalmente un agente tensioactivo y otros auxiliares para la formulación.

20 La composición de la presente invención puede formularse en una solución de aceite, un concentrado emulsionable, una formulación fluida, un polvo humectable, un gránulo dispersable en agua, un polvo o un gránulo. De este modo, las formulaciones pueden usarse directamente como un agente de control de enfermedades de plantas o usarse después de la adición de otros ingredientes inertes.

25 La cantidad total del presente compuesto de tetrazolinona y el presente compuesto de azol en la composición de la presente invención está habitualmente en el intervalo de 0,1 % a 99 % en peso, preferentemente de 0,2 % a 90 % en peso y, más preferentemente, de 1 % al 80 % en peso.

30 Ejemplos del vehículo sólido que se utilizará en la formulación incluyen arcillas (por ejemplo, caolín, tierra de diatomeas, dióxido de silicio hidratado sintético, arcilla de Fubasami, bentonita y arcilla ácida), talcos u otros minerales inorgánicos (por ejemplo, sericita, polvo de cuarzo, polvo de azufre, carbón activado, carbonato de calcio y sílice hidratada) en forma de polvos finos o partículas, y ejemplos del vehículo líquido incluyen agua, alcoholes (por ejemplo, metanol y etanol), cetonas (por ejemplo, acetona y metil etil cetona), hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y metilnaftaleno), hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, n-hexano, ciclohexano y queroseno), ésteres (por ejemplo, acetato de etilo y acetato de butilo), nitrilos (por ejemplo, acetonitrilo e isobutironitrilo), éteres (por ejemplo, dioxano y diisopropiléter), amidas de ácido (por ejemplo, DMF y dimetilacetamida), hidrocarburos halogenados (por ejemplo, dicloroetano, tricloro etileno y tetracloruro de carbono) y

35

demás.

5 Ejemplos de tensioactivos incluyen sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, éteres de alquilarilo y compuestos polioxietilenados de los mismos, éteres de polietilenglicol, ésteres de pliol y derivados de alcoholes de azúcar.

10 Ejemplos de otros agentes auxiliares para la formulación incluyen un adhesivo, un dispersante y un estabilizador, y ejemplos específicos incluyen caseína, gelatina, polisacáridos (por ejemplo, almidón, goma arábiga, derivados de celulosa y ácido algínico), derivados de lignina, bentonita, azúcares, olímeros sintéticos hidrosolubles (por ejemplo, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona y ácidos poliacrílicos), PAP (isopropil fosfato ácido), BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol), BHA (una mezcla de 2-terc-butil-4-metoxifenol and 3-terc-butil-4-metoxifenol), aceites vegetales, aceites minerales, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos de los mismos y demás.

15 La composición de la presente invención también puede formularse formulando cada uno del presente compuesto de tetrazolinona y el presente compuesto de azol de acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente y, si es necesario, diluyéndolo con agua para obtener una formulación que contiene el presente compuesto de tetrazolinona o soluciones diluidas que contienen el mismo, o una formulación que contiene el presente compuesto de azol o soluciones diluidas que contienen el mismo, respectivamente, seguido de la mezcla de las formulaciones resultantes o soluciones diluidas entre sí.

20 La composición de la presente invención se puede usar para proteger plantas de enfermedades de plantas.

25 El procedimiento de control de la presente invención puede controlar enfermedades de plantas aplicando la composición de la presente invención a las plantas o al suelo para cultivar las plantas, como alternativa, aplicando el presente compuesto de tetrazolinona o el presente compuesto de azol por separado a las plantas o al suelo para cultivar las plantas.

30 El procedimiento para aplicar la composición de la presente invención no está particularmente limitado, en la medida en que la forma de aplicación es una forma mediante la cual el presente compuesto se puede aplicar sustancialmente e incluye, por ejemplo, una aplicación a plantas, tal como una aplicación foliar; una aplicación al área para cultivar plantas, tal como un tratamiento de inmersión; y una aplicación a semillas, tal como desinfección de semillas.

35 La dosis de aplicación de la composición de la presente invención varía dependiendo de las condiciones climáticas, las formas farmacéuticas, el momento de la aplicación, los procedimientos de aplicación, las áreas a las que se va a aplicar, las enfermedades diana, los cultivos diana y demás, y está en el intervalo de 1 a 500 g, y, preferentemente, de 2 a 200 g por 1.000 m<sup>2</sup> del área a la que se va a aplicar. El concentrado emulsionable, el polvo humectable o el concentrado en suspensión, etc., se aplica usualmente diluyéndolo con agua. En este caso, la concentración de la composición de la presente invención después de la dilución está en el intervalo de, normalmente, 0,0005 a 2 % en peso y, preferentemente, de 0,005 a 1 % en peso y la formulación en polvo o la formulación granular etc., normalmente se aplica como tal sin diluir. En la aplicación a las semillas, la cantidad de la composición de la presente invención está en el intervalo de usualmente de 0,001 a 100 g y, preferentemente, de 0,01 a 50 g por 1 kg de las semillas.

45 Ejemplos del lugar en el que crecen las enfermedades de las plantas incluyen arrozales, campos, jardines de té, huertos, tierras no agrícolas, casas, bandejas de viveros, viveros, suelos de vivero y camas de vivero.

50 La composición de la presente invención se puede usar como agente para controlar enfermedades de plantas en tierras agrícolas, tales como campos, arrozales, céspedes y huertos. La composición de la presente invención puede controlar enfermedades producidas en las tierras agrícolas o las otras para cultivar la siguiente "planta" y demás.

Cultivos:

55 maíz, arroz, trigo, cebada, centeno, avena, sorgo, algodón, soja, cacahuete, trigo sarraceno, remolacha, colza, girasol, caña de azúcar, tabaco y demás;

Hortalizas:

60 hortalizas solanáceas (por ejemplo, berenjena, tomate, pimiento, pimienta y patata),  
 hortalizas cucurbitáceas (por ejemplo, pepino, calabaza, calabacín, sandía y melón),  
 hortalizas crucíferas (por ejemplo, rábano japonés, nabo blanco, rábano picante, colinabo, repollo chino, repollo, mostaza de hoja, brécol, coliflor),  
 hortalizas asteráceas (por ejemplo, bardana, margarita corona, alcachofa y lechuga),  
 65 hortalizas liliáceas (por ejemplo, cebolla verde, cebolla, ajo y espárragos),  
 hortalizas amiáceas (por ejemplo, zanahoria, perejil, pio y chirivía),

hortalizas chenopodiáceas (por ejemplo, espinaca y acelga),  
plantas lamiáceas (por ejemplo, Perilla frutescens, menta y albahaca),  
fresa, batata, Dioscorea japonica, colocasia y demás;

5 Flores:

Plantas de follaje ornamentales:

Frutos:

10 frutos de pepita (por ejemplo, manzana, pera, pera japonesa, membrillo chino y membrillo),  
frutos de hueso (por ejemplo, melocotón, ciruela, nectarina, Prunus mume, cereza, albaricoque y  
ciruela),  
cítricos (por ejemplo, Citrus unshiu, naranja, limón, lima y pomelo),  
15 nueces (por ejemplo, castaña, nueces, avellanas, almendras, pistacho, anacardos y nueces de  
macadamia), bayas (por ejemplo, arándano azul americano, arándano rojo, mora y frambuesa),  
uvas, kaki persimmon, oliva, ciruela japonesa, plátano, café, dátil, coco y demás;

Árboles que no sean árboles frutales:

20 té, morera, planta en flor,  
árboles de los laterales de las carreteras (por ejemplo, fresno, abedul, cornejo, eucalipto, Ginkgo  
biloba, lila, arce, Quercus, álamo, árbol de Judas, Liquidambar formosana, plátano, zelvova, Japanese  
arborvitae, abeto, cicuta, enebro, pino, Picea y Taxus cuspidate);  
25 y demás.

La "planta" mencionada anteriormente incluye cultivos genéticamente modificados.

30 Las plagas sobre las que la composición de la presente invención tiene una eficacia de control incluyen patógenos  
de plantas, tales como hongos filamentosos, e incluyen específicamente los siguientes ejemplos, pero sin limitación.  
Enfermedades del arroz: tizón del arroz (*Magnaporthe oryzae*), mancha parda (*Cochliobolus miyabeanus*), roya de la  
vaina (*Rhizoctonia solani*) y la enfermedad bakanae (*Gibberella fujikuroi*);  
Enfermedades del trigo: oidio (*Erysiphe graminis*), roya por *Fusarium* (*Fusarium graminearum*, *F. avenaceum*, *F.*  
*culmorum*, *Microdochium nivale*), roya amarilla (*Puccinia striiformis*, *P. graminis*, *P. recondita*), roya nívea  
35 (*Micronectriella nivale*), roya nívea por *Typhula* (*Typhula* sp.), carbón desnudo (*Ustilago tritici*), tizón (*Tilletia caries*),  
mancha ocular (*Pseudocercospora herpotrichoides*), mancha foliar (*Mycosphaerella graminicola*), mancha de la  
gluma (*Stagonospora nodorum*), mancha en red (*Pirenophora triticirepentis*);  
Enfermedades de la cebada: oidio (*Erysiphe graminis*), roya por *Fusarium* (*Fusarium graminearum*, *F. avenaceum*, *F.*  
*culmorum*, *Microdochium nivale*), roya amarilla (*Puccinia striiformis*, *P. graminis*, *P. hordei*), carbón desnudo (*Ustilago*  
40 *nuda*), escaldadura (*Rhynchosporium secalis*), helmintosporiosis (*Pirenophora teres*), helmintosporiosis  
(*Cochliobolus sativus*), franja foliar (*Pirenophora graminia*), y roya de las plántulas por rhizoctonia (*Rhizoctonia*  
*solani*);  
Enfermedades del maíz: tizón (*Ustilago maydis*), roya foliar del sur (*Cochliobolus heterostrophus*), mancha foliar  
Zonate (*Gloeocercospora sorghi*), moho del sur (*Puccinia polysora*), mancha foliar gris (*Cercospora zea-maydis*) y  
45 roya de las plántulas por rhizoctonia (*Rhizoctonia solani*);  
Enfermedades de los cítricos: melanosis (*Diaporthe citri*), costra (*Elsinoe fawcetti*), podredumbre del fruto  
(*Penicillium digitatum*, *P. italicum*); enfermedades producidas por *Phytophthora* (*Phytophthora parasitica*,  
*Phytophthora citrophthora*);  
Enfermedades de las manzanas: roya de las flores (*Monilinia mali*), cancro (*Valsa ceratosperma*), oidio (*Podosphaera*  
*leucotricha*), mancha foliar por *Alternaria* (*Alternaria alternata apple pathotype*), costra (*Venturia inaequalis*),  
50 antracnosis (*Colletotrichum acutatum*) y roya tardía (*Phytophthora cactorum*);  
Enfermedades de las peras: costra (*Venturia nashicola*, *V. pirina*), mancha negra (*Alternaria alternata Japanese pear*  
*pathotype*), roya (*Gymnosporangium haraeaeum*), y roya tardía por *Phytophthora* (*Phytophthora cactorum*);  
Enfermedades de los melocotones: podredumbre parda (*Monilinia fructicola*), costra (*Cladosporium carpophilum*) y  
55 podredumbre por *Phomopsis* (*Phomopsis* sp.);  
Enfermedades de las uvas: antracnosis (*Elsinoe ampelina*), antracnosis (*Glomerella cingulata*), oidio (*Uncinula*  
*necator*), roya (*Phakopsora ampelopsidis*), podredumbre negra (*Guignardia bidraellii*) y mildiu (*Plasmopara viticola*);  
Enfermedades del caqui japonés: antracnosis (*Gloeosporium kaki*) y mancha foliar (*Cercospora kaki*, *Mycosphaerella*  
*nawae*);  
60 Enfermedades de la familia de las calabazas: antracnosis (*Colletotrichum lagenarium*), oidio (*Sphaerotheca*  
*fuliginea*), podredumbre gomosa del tallo (*Mycosphaerella melonis*), marchitamiento por *Fusarium* (*Fusarium*  
*oxisporum*), mildiu (*Pseudoperonospora cubensis*), podredumbre por *Phytophthora* (*Phytophthora* sp.), y  
marchitamiento (*Pythium* sp.);  
Enfermedades del tomate: tizón temprano (*Alternaria solani*), moho de la hoja (*Cladosporium fulvum*) y tizón  
65 tardío (*Phytophthora infestans*);  
Enfermedades de la berenjena: mancha parda (*Phomopsis vexans*) y oidio (*Erysiphe cichoracearum*);



Enfermedades de hortalizas crucíferas: manchas foliares por *Alternaria* (*Alternaria japonica*), mancha blanca (*Cercospora brassicae*), hernia de la col (*Plasmiodiophora brassicae*) y mildiú (*Peronospora parasitica*);  
 Enfermedades de las cebollas galesas: roya (*Puccinia allii*) y mildiú (*Peronospora destructor*);

- 5 Enfermedades de la soja: mancha púrpura de la semilla (*Cercospora kikuchii*), costra esfaceloma (*Elsinoe glycines*), roya de vaina y tallo (*Diaporthe phaseolorum* var. *sojiae*), mancha parda por septoria (*Septoria glycines*), mancha foliar en ojo de rana (*Cercospora sojina*), roya (*phakopsora pachyrhizi*), podredumbre del tallo y la raíz por Phytophthora (*Phytophthora sojae*), roya aérea por rhizoctonia (*Rhizoctonia solani*), mancha anillada (*Corynespora cassiicola*), y podredumbre del tallo por sclerotinia (*Sclerotinia sclerotiorum*);
- 10 Enfermedades de las judías: antracnosis (*Colletotrichum lindemianum*);  
 Enfermedades de los cacahuetes: mancha foliar temprana (*Cercospora personata*), mancha de la hoja tardía (*Cercospora arachidicola*) y podredumbre del sur (*Sclerotium rolfsii*);  
 Enfermedades de los guisantes: oídio (*Erysiphe pisi*);
- 15 Enfermedades de las patatas: tizón temprano (*Alternaria solani*), tizón tardío (*Phytophthora infestans*), podredumbre rosa (*Phytophthora Erythroseptica*), y costra pulverulenta (*Spongospora subterranean* f. sp. *subterranea*);  
 Enfermedades de la fresa: oídio (*Sphaerotheca humuli*) y antracnosis (*Glomerella cingulata*);  
 Enfermedades del té: abolladura reticular de las hojas (*Exobasidium reticulatum*), costra blanca (*Elsinoe leucospila*), tizón gris (*Pestalotiopsis* sp.) y antracnosis (*Colletotrichum theae-sinensis*);
- 20 Enfermedades del tabaco: mancha parda (*Alternaria longipes*), oídio (*Erysiphe cichoracearum*), antracnosis (*Colletotrichum tabacum*), mildiú (*Peronospora tabacina*) y tizón tardío (*Phytophthora nicotianae*);  
 Enfermedades de la colza: podredumbre por Sclerotinia (*Sclerotinia sclerotiorum*) y roya de las plántulas por rhizoctonia (*Rhizoctonia solani*);  
 Enfermedades del algodón: roya de las plántulas por rhizoctonia (*Rhizoctonia solani*);
- 25 Enfermedades de la remolacha azucarera: mancha foliar por *Cercospora* (*Cercospora beticola*), roya de la hoja (*Thanatephorus cucumeris*), podredumbre de la raíz (*Thanatephorus cucumeris*) y podredumbre de la raíz por aphanomyces (*Aphanidermatum cochlioides*);  
 Enfermedades de las rosas: mancha negra (*Diplocarpon rosae*), oídio (*Sphaerotheca pannosa*) y mildiú veloso (*Peronospora sparsa*);
- 30 Enfermedades de los crisantemos: mildiú veloso (*Bremia lactucae*), roya de la hoja (*Septoria chrysanthemiindici*) y tizón blanco (*Puccinia horiana*);  
 Enfermedades de diversos cultivos: enfermedades causadas por *Pythium* spp. (*Pythium aphanidermatum*, *Pythium debarianum*, *Pythium irregulare* y *Pythium ultimum*), moho gris (*Botrytis cinerea*) y podredumbre por Sclerotinia (*Sclerotinia sclerotiorum*);
- 35 Enfermedades del rábano japonés: mancha foliar por *Alternaria* (*Alternaria brassicicola*);  
 Enfermedades de los céspedes: mancha dólar (*Sclerotinia homeocarpa*), costra parda y costra negra (*Rhizoctonia solani*);  
 Enfermedades de los plátanos: enfermedad de Sigatoka (*Mycosphaerella fijiensis*, *Mycosphaerella musicola*);  
 enfermedades de las semillas o enfermedades en las primeras etapas del crecimiento de diversas plantas causadas por *Aspergillus* spp., *Penicillium* spp., *Fusarium* spp., *Gibberella* spp., *Trichoderma* spp., *Thielaviopsis* spp., *Rhizopus* spp., *Mucor* spp., *Corticium* spp., *Phoma* spp., *Rhizoctonia* spp. o *Diplodia* spp.; y  
 enfermedades virales de diversas plantas mediadas por *Polymixa* spp. u *Olpidium* spp.; y así sucesivamente.

### Ejemplos

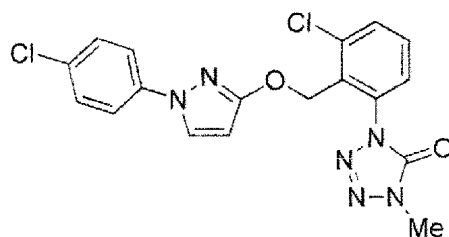
- 45 A continuación, el siguiente procedimiento para el presente compuesto de tetrazolinona, y los ejemplos que incluyen ejemplos de formulación y ejemplos de prueba, sirven para ilustrar la presente invención con más detalle, que no debería pretender limitar la presente invención.

50 En primer lugar, se muestra el ejemplo de preparación para el presente compuesto de tetrazolinona.

#### Ejemplo de preparación 1

- Una mezcla de 1,21 g de 1-(2-bromometil-3-clorofenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el Ejemplo de preparación de referencia 3), 0,78 g de 1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-ol, 0,66 g de carbonato potásico y 30 ml de acetoneitrilo se agitó con calentamiento a reflujo durante cuatro horas. A la mezcla de reacción después de reposar para enfriar, se añadió agua, y las mezclas se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con agua y solución salina saturada, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y después se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 0,61 g de 1-(2-  
 55 {[1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-il]oximetil}-3-clorofenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (en adelante denominado presente compuesto de tetrazolinona 1).
- 60

Presente compuesto de tetrazolinona 1



RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 7,64 (1H, d, J = 2,7 Hz), 7,62-7,60 (1H, m), 7,53-7,49 (2H, m), 7,45 (1H, t, J = 8,0 Hz), 7,39-7,35 (3H, m), 5,80 (1H, d, J = 2,7 Hz), 5,54 (2H, s), 3,61 (3H, s).

5

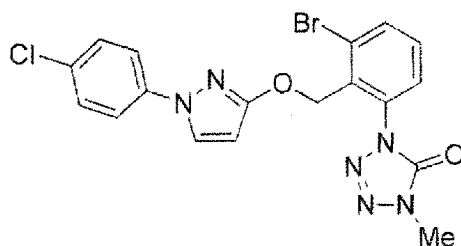
## Ejemplo de preparación 2

Una mezcla de 18,5 g de 1-(2-bromometil-3-bromofenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el Ejemplo de preparación de referencia 6), 10,4 g de 1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-ol, 8,8 g de carbonato potásico y 400 ml de acetonitrilo se agitó con calentamiento a reflujo durante cuatro horas. A las mezclas de reacción después de reposar para enfriar se añadió agua y las mezclas se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con agua y solución salina saturada, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y después se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 24,6 g de 1-(2-[[1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-il]oximetil]-3-bromofenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (en adelante denominado presente compuesto de tetrazolinona 2).

10

15

## Presente compuesto de tetrazolinona 2



20

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 7,81-7,79 (1H, m), 7,65 (1H, d, J = 2,4 Hz), 7,54-7,50 (2H, m), 7,42-7,35 (4H, m), 5,81 (1H, d, J = 2,4 Hz), 5,53 (2H, s), 3,60 (3H, s).

## Ejemplo de preparación 3

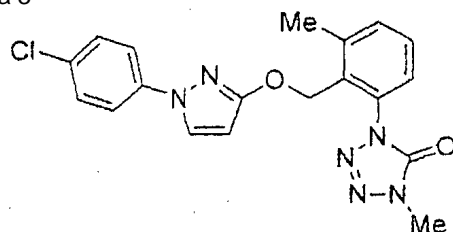
25

Una mezcla de 0,92 g del presente compuesto de tetrazolinona 2 (descrito en el Ejemplo de preparación 2), 0,18 g de ácido metil borónico, 1,27 g de fosfato tripotásico, 0,11 ml de agua, 0,16 g del complejo de dicloruro de [1,1'-bis(difenilfosfino) ferroceno] -paladio (II) diclorometano y 7 ml de dioxano se agitó con calentamiento a reflujo durante una hora y media. A la solución de reacción después del enfriamiento se añadió agua y las mezclas se extrajeron con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con agua y solución salina saturada, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y después se concentró a presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 0,27 g de 1-(2-[[1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-il]oximetil]-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (en adelante denominado presente compuesto de tetrazolinona 3).

30

## Presente compuesto de tetrazolinona 3

35



RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7,64 (1H, d, J = 2,7 Hz), 7,52-7,49 (2H, m), 7,42-7,35 (4H, m), 7,27-7,24 (1H, m), 5,82 (1H, d, J = 2,7 Hz), 5,33 (2H, s), 3,63 (3H, s), 2,56 (3H, s).

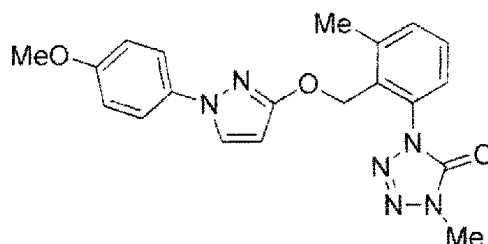
40

## Ejemplo de preparación 4

Una mezcla de 0,30 g de 1-(2-bromometil-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el Ejemplo de

preparación de referencia 12), 0,21 g de 1-(4-metoxifenil)-1H-pirazol-3-ol, 0,19 g de carbonato potásico y 10 ml de acetonitrilo se agitó con calentamiento a reflujo durante dos horas. A las mezclas de reacción después de reposar para enfriar se añadió agua y las mezclas se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con agua y solución salina saturada, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y después se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 0,28 g de 1-(2-  
 5 {1-(4-metoxifenil)-1H-pirazol-3-il]oximetil)-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (en adelante denominado presente compuesto de tetrazolinona 4).

Presente compuesto de tetrazolinona 4

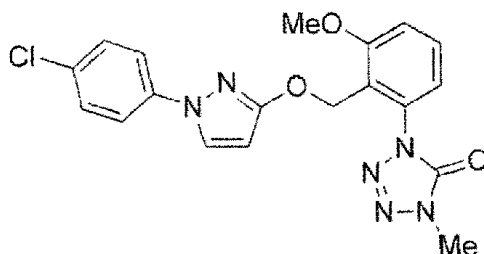


RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7,57 (1H, d, J = 2,7 Hz), 7,49-7,44 (2H, m), 7,39-7,36 (2H, m), 7,27-7,23 (1H, m), 6,96-6,91  
 15 (2H, m), 5,77 (1H, d, J = 2,7 Hz), 5,32 (2H, s), 3,83 (3H, s), 3,61 (3H, s), 2,56 (3H, s).

Ejemplo de preparación 5

Una mezcla de 1,20 g de 1-(2-bromometil-3-metoxifenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el Ejemplo de  
 20 preparación de referencia 9), 0,78 g de 1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-ol, 0,66 g de carbonato potásico y 30 ml de acetonitrilo se agitó con calentamiento a reflujo durante cuatro horas. A las mezclas de reacción después de reposar para enfriar se añadió agua y las mezclas se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con  
 25 agua y solución salina saturada, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y después se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 0,97 g de 1-(2-  
 {1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-il]oximetil)-3-metoxifenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (en adelante denominado presente compuesto de tetrazolinona 5).

Presente compuesto de tetrazolinona 5

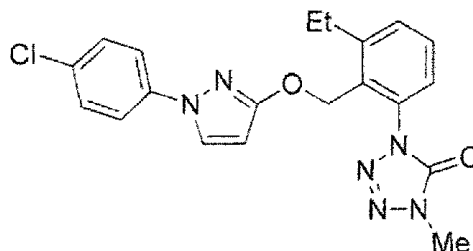


RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7,63 (1H, d, J = 2,7 Hz), 7,53-7,49 (2H, m), 7,46 (1H, dd, J = 8,5, 8,0 Hz), 7,38-7,34 (2H,  
 30 m), 7,08 (1H, d, J = 8,5 Hz), 7,04 (1H, d, J = 8,0 Hz), 5,80 (1H, d, J = 2,7 Hz), 5,43 (2H, s), 3,92 (3H, s), 3,57 (3H, s).

Ejemplo de preparación 6

Una mezcla de 0,92 g del presente compuesto de tetrazolinona 2 (descrito en el Ejemplo de preparación 2), 0,22 g  
 35 de ácido etilborónico, 1,27 g de fosfato tripotásico, 0,11 ml de agua, 0,16 g del complejo de dicloruro de [1,1'-bis  
 (difenilfosfino) ferroceno] -paladio (II) diclorometano y 15 ml de dioxano se agitó con calentamiento a reflujo durante  
 40 dos horas. A la solución de reacción después del enfriamiento se añadió agua y las mezclas se extrajeron con  
 acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con agua y solución salina saturada, se secaron sobre sulfato de  
 magnesio anhidro y después se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía  
 en columna sobre gel de sílice para dar 0,24 g de 1-(2-  
 45 {1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-il]oximetil)-3-etilfenil)-4-metil-  
 1,4-dihidrotetrazol-5-ona (en adelante denominado presente compuesto de tetrazolinona 6).

Presente compuesto de tetrazolinona 6



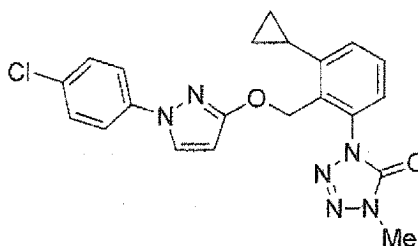
5 RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7,65 (1H, d, J = 2,7 Hz), 7,53-7,49 (2H, m), 7,47-7,42 (2H, m), 7,39-7,35 (2H, m), 7,27-7,24 (1H, m), 5,81 (1H, d, J = 2,7 Hz), 5,34 (2H, s), 3,61 (3H, s), 2,90 (2H, c, J = 7,6 Hz), 1,30 (3H, t, J = 7,6 Hz).

Ejemplo de preparación 7

10 Una mezcla de 0,92 g del presente compuesto de tetrazolinona 2 (descrito en el Ejemplo de preparación 2), 0,26 g de ácido ciclopropilborónico, 1,27 g de fosfato tripotásico, 0,11 ml de agua, 0,16 g del complejo de dicloruro de [1,1'-bis (difenilfosfino) ] ferroceno] -paladio (II) diclorometano y 7 ml de dioxano se agitó con calentamiento a reflujo durante una hora y media. A la solución de reacción después del enfriamiento se añadió agua y las mezclas se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con agua y solución salina saturada, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y después se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 0,35 g de 1-(2-([1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-il]oximetil)-3-ciclopropilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (en adelante denominado presente compuesto de tetrazolinona 7).

Presente compuesto de tetrazolinona 7

20



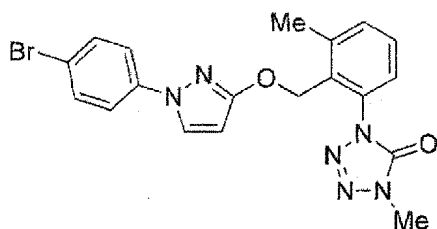
25 RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7,63 (1H, d, J = 2,7 Hz), 7,51-7,46 (2H, m), 7,41-7,37 (1H, m), 7,36-7,32 (2H, m), 7,24-7,21 (2H, m), 5,80 (1H, d, J = 2,7 Hz), 5,53 (2H, s), 3,58 (3H, s), 2,26-2,19 (1H, m), 1,03-0,99 (2H, m), 0,78-0,74 (2H, m).

Ejemplo de preparación 8

30 Una mezcla de 0,30 g de 1-(2-bromometil-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el Ejemplo de preparación de referencia 12), 0,27 g de 1-(4-bromofenil)-1H-pirazol-3-ol, 0,19 g de carbonato potásico y 10 ml de acetonitrilo se agitó con calentamiento a reflujo durante cuatro horas. A las mezclas de reacción después de reposar para enfriar se añadió agua y las mezclas se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con agua y solución salina saturada, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y después se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 0,37 g de 1-(2-([1-(4-bromofenil)-1H-pirazol-3-il]oximetil)-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (en adelante denominado presente compuesto de tetrazolinona 8).

Presente compuesto de tetrazolinona 8

40

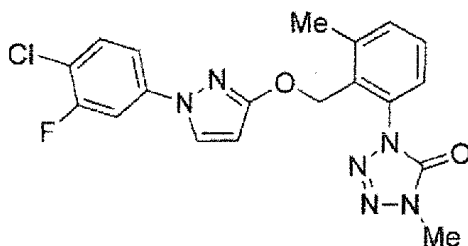


RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7,64 (1H, d, J = 2,4 Hz), 7,53-7,49 (2H, m), 7,45-7,37 (4H, m), 7,27-7,24 (1H, m), 5,82 (1H, d, J = 2,4 Hz), 5,33 (2H, s), 3,62 (3H, s), 2,55 (3H, s).

## Ejemplo de preparación 9

Una mezcla de 0,49 g de 1-(2-[[1H-pirazol-3-il]oximetil]-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el Ejemplo de preparación de referencia 14), 0,33 g de ácido 4-cloro-3-fluorofenilborónico, 0,51 g de acetato de cobre (II), 0,28 de piridina, 1,00 g de tamiz molecular 4A y 10 ml de acetonitrilo se agitó con calentamiento a reflujo durante cuarenta y ocho horas. A las mezclas de reacción después de reposar para enfriar se añadió agua y las mezclas se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con agua y solución salina saturada, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y después se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 0,12 g de 1-(2-[[1-(4-cloro-3-fluorofenil)-1H-pirazol-3-il]oximetil]-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (en adelante denominado presente compuesto de tetrazolinona 9).

## Presente compuesto de tetrazolinona 9

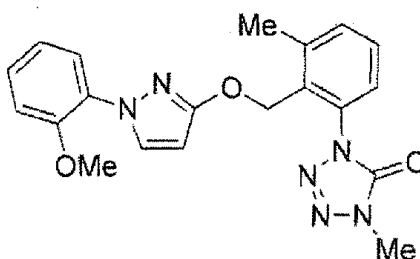


RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7,64 (1H, d,  $J = 2,7$  Hz), 7,44-7,38 (4H, m), 7,28-7,23 (2H, m), 5,84 (1H, d,  $J = 2,7$  Hz), 5,33 (2H, s), 3,65 (3H, s), 2,56 (3H, s).

## Ejemplo de preparación 10

Una mezcla de 0,30 g de 1-(2-bromometil-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el Ejemplo de preparación de referencia 12), 0,20 g de 1-(2-metoxifenil)-1H-pirazol-3-ol, 0,19 g de carbonato potásico y 10 ml de acetonitrilo se agitó con calentamiento a reflujo durante cuatro horas. A las mezclas de reacción después de reposar para enfriar se añadió agua y las mezclas se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con agua y solución salina saturada, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y después se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 0,23 g de 1-(2-[[1-(2-metoxifenil)-1H-pirazol-3-il]oximetil]-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (en adelante denominado presente compuesto de tetrazolinona 10).

## Presente compuesto de tetrazolinona 10



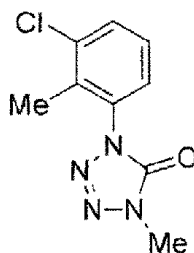
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7,89 (1H, d,  $J = 2,5$  Hz), 7,70 (1H, dd,  $J = 8,0, 1,6$  Hz), 7,41-7,37 (2H, m), 7,26-7,18 (2H, m), 7,06-6,99 (2H, m), 5,76 (1H, d,  $J = 2,5$  Hz), 5,32 (2H, s), 3,88 (3H, s), 3,61 (3H, s), 2,55 (3H, s).

## Ejemplo de preparación 11

Una mezcla de 1,00 g de 1-(2-[[1H-pirazol-3-il]oximetil]-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el Ejemplo de preparación de referencia 14), 0,78 g de ácido 4-cloro-2-metoxifenilborónico, 0,98 g de acetato de cobre (II), 0,59 g de piridina, 1,50 g de tamiz molecular 4A y 15 ml de acetonitrilo se agitó con calentamiento a reflujo durante quince horas. A las mezclas de reacción después de reposar para enfriar se añadió agua y las mezclas se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con agua y solución salina saturada, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y después se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 0,15 g de 1-(2-[[1-(4-cloro-2-metoxifenil)-1H-pirazol-3-il]oximetil]-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (en adelante denominado presente compuesto de tetrazolinona 11).



## 1-(2-metil-3-clorofenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona

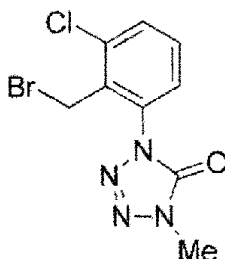


- 5 RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 2,30 (3H, s), 3,73 (3H, s), 7,27 (1H, d, J = 2,7 Hz), 7,28 (1H, d, J = 7,1 Hz), 7,52 (1H, dd, J = 2,7, 6,8 Hz).

## Ejemplo de preparación de referencia 3

- 10 Una mezcla de 1,56 g de 1-(2-metil-3-clorofenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el Ejemplo de de referencia 2), 0,34 g de 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo), 1,42 g de N-bromosuccinimida y 30 ml de clorobenceno se agitó con calentamiento a reflujo durante cinco horas. A las soluciones de reacción después del enfriamiento se añadió agua y las mezclas se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con agua y solución salina saturada, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y después se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 1,94 g de 1-(2-bromometil-3-clorofenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona.

## 1-(2-bromometil-3-clorofenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona

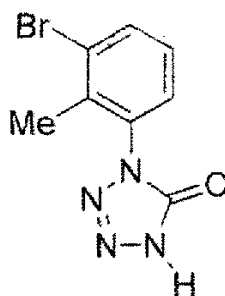


- 20 RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 3,76 (3H, s), 4,69 (2H, s), 7,35 (1H, dd, J = 1,2, 8,1 Hz), 7,43 (1H, t, J = 8,1 Hz), 7,58 (1H, dd, J = 1,2, 8,1 Hz).

## Ejemplo de preparación de referencia 4

- 25 Se añadieron 19,7 g de cloruro de aluminio anhidro a 220 ml de N,N-dimetilformamida en enfriamiento y la mezcla se agitó durante quince minutos. A esto se añadieron 9,6 g de azida sódica y las mezclas se agitaron durante quince minutos. A continuación se añadieron 30,3 g de 1-bromo-3-isocianato-2-metilbenceno y las mezclas resultantes se calentaron a 80 °C durante cinco horas. Las soluciones de reacción después del enfriamiento se añadieron a una mezcla de 33 g de nitrito sódico, 2 litros de agua y 500 g de hielo con agitación. Las mezclas se acidificaron con ácido clorhídrico al 10 % y se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con agua y solución salina saturada y después se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y luego se concentraron a presión reducida para dar 31,4 g de 1-(2-metil-3-bromofenil)-1,4-dihidrotetrazol-5-ona.

- 35 1-(2-metil-3-bromofenil)-1,4-dihidrotetrazol-5-ona

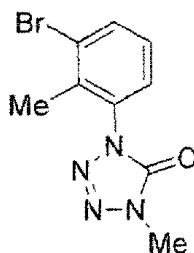


- 40 RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 2,22 (3H, s), 7,34 (1H, t, J = 7,2 Hz), 7,49 (1H, dd, J = 8,2, 1,1 Hz), 7,82 (1H, dd, J = 8,0, 1,0 Hz), 14,72 (1H, s).

## Ejemplo de preparación de referencia 5

5 A una mezcla de 31,40 g de 1-(2-metil-3-bromofenil)-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el ejemplo de preparación de referencia 4) se añadieron y 250 ml de N, N-dimetilformamida se añadieron 5,90 g de hidruro de sodio al 60 % en enfriamiento con hielo. Las mezclas de reacción se calentaron hasta temperatura ambiente y se agitaron durante una hora. A las mezclas de reacción se añadieron 8,4 ml de yoduro de metilo en enfriamiento con hielo. Las mezclas se calentaron hasta la temperatura ambiente y se agitaron durante catorce horas. A las mezclas de reacción se añadió agua y las mezclas se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con 10 % de ácido clorhídrico, agua y solución salina saturada y se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y, a continuación, se concentraron a presión reducida. Los residuos resultantes se sometieron a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 8,47 g de 1-(2-metil-3-bromofenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona.

15 1-(2-metil-3-bromofenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona

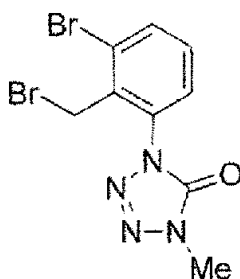


20 RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 2,33 (3H, s), 3,73 (3H, s), 7,21 (1H, dt, J = 0,5, 7,8 Hz), 7,30 (1H, dd, J = 1,0, 8,0 Hz), 7,71 (1H, dd, J = 1,2, 8,3 Hz).

## Ejemplo de preparación de referencia 6

25 A una mezcla de 8,47 g de 1-(2-metil-3-bromofenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el Ejemplo de preparación de referencia 5), 1,54 g de 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo), 6,44 g de N-bromosuccinimida y 125 ml de clorobenceno se agitó con calentamiento a reflujo durante cinco horas. A las soluciones de reacción después del enfriamiento se añadió agua y las mezclas resultantes se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con agua y solución salina saturada, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y después se concentraron a presión reducida. Los residuos resultantes se sometieron a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 7,52 g de 1-(2-bromometil-3-bromofenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona.

30 1-(2-bromometil-3-bromofenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona



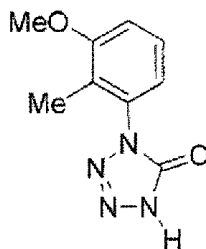
35 RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 3,76 (3H, s), 4,71 (2H, s), 7,34 (1H, t, J = 7,8 Hz), 7,38 (1H, dd, J = 8,0, 1,7 Hz), 7,77 (1H, dd, J = 7,8, 1,7 Hz).

## Ejemplo de preparación de referencia 7

40 Se añadieron 16,0 g de cloruro de aluminio anhidro a 180 ml de N,N-dimetilformamida en enfriamiento y las mezclas se agitaron durante quince minutos. A esto se añadieron 7,8 g de azida sódica y las mezclas se agitaron durante quince minutos. A continuación se añadieron 17,0 g de 1-metoxi-3-isocianato-2-metilbenceno y las mezclas resultantes se calentaron a 80 °C durante cuatro horas y media. Las soluciones de reacción después del enfriamiento se añadieron a una mezcla de 25 g de nitrito sódico, 2 litros de agua y 500 g de hielo con agitación. Las mezclas se acidificaron con ácido clorhídrico al 10 % y se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con agua y solución salina saturada, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y luego se concentraron a presión reducida para dar 16,2 g de 1-(2-metil-3-clorofenil)-1,4-dihidrotetrazol-5-ona.



## 1-(2-metil-3-metoxifenil)-1,4-dihidrotetrazol-5-ona

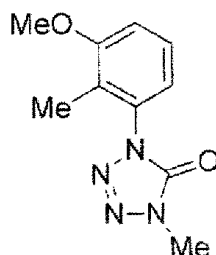


5 RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 1,99 (3H, s), 3,87 (3H, s), 7,01 (1H, d, J = 8,1 Hz), 7,17 (1H, d, J = 8,1 Hz), 7,36 (1H, t, J = 8,3 Hz), 14,63 (1H, s).

## Ejemplo de preparación de referencia 8

10 A una mezcla de 10,00 g de 1-(2-metil-3-metoxifenil)-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el ejemplo de preparación de referencia 7) y 100 ml de N, N-dimetilformamida se añadieron 2,47 g de hidruro de sodio al 60 % en enfriamiento con hielo. Las mezclas de reacción se calentaron hasta la temperatura ambiente y se agitaron durante catorce horas. A las mezclas de reacción se añadieron 3,5 ml de yoduro de metilo en enfriamiento con hielo. Las mezclas se calentaron a temperatura ambiente y se agitaron durante una hora. A las mezclas de reacción se añadieron 3,5 ml de yoduro de metilo en enfriamiento con hielo. Las mezclas se calentaron a temperatura ambiente y se agitaron durante catorce horas. A las mezclas de reacción se añadió agua y las mezclas se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con 10 % de ácido clorhídrico, agua y solución salina saturada, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y, a continuación, se concentraron a presión reducida. Los residuos resultantes se sometieron a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 2,19 g de 1-(2-metil-3-metoxifenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona.

## 1-(2-metil-3-metoxifenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona

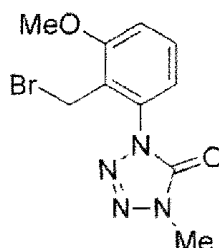


25 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 2,11 (3H, s), 3,72 (3H, s), 3,88 (3H, s), 6,95 (1H, d, J = 8,2, 2 Hz), 6,98 (1H, d, J = 8,5 Hz), 7,29 (1H, t, J = 8,2 Hz)

## Ejemplo de preparación de referencia 9

30 A una mezcla de 2,19 g de 1-(2-metil-3-metoxifenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el Ejemplo de preparación de referencia 8), 0,52 g de 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo), 2,16 g de N-bromosuccinimida y 40 ml de clorobenceno se agitó con calentamiento a reflujo durante cinco horas. A las soluciones de reacción después del enfriamiento se añadió agua y las mezclas resultantes se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con agua y solución salina saturada, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y después se concentraron a presión reducida. Los residuos resultantes se sometieron a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 2,36 g de 1-(2-bromometil-3-metoxifenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona.

## 1-(2-bromometil-3-metoxifenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona

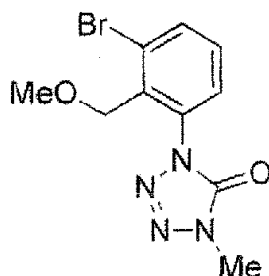


RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 3,74 (3H, s), 3,96 (3H, s), 4,93 (2H, s), 7,02 (1H, dd,  $J = 1,0, 8,5$  Hz), 7,04 (1H, d,  $J = 9,0$  Hz), 7,43 (1H, t,  $J = 8,1$  Hz).

Ejemplo de preparación de referencia 10

Una mezcla de 45,0 g de 1-(2-bromometil-3-bromofenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el Ejemplo de preparación de referencia 6), 37,4 g de metóxido de sodio y 600 ml de tetrahidrofurano se agitó a temperatura ambiente durante tres horas. A las mezclas de reacción se añadió solución de bicarbonato sódico saturado acuoso y las mezclas resultantes se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con una solución de bicarbonato sódico saturado acuoso y después se secaron sobre sulfato sódico anhidro. Las mezclas se concentraron a presión reducida, para dar 36,2 g de 1-(2-metoximetil-3-bromofenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona.

1-(2-metoximetil-3-bromofenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona

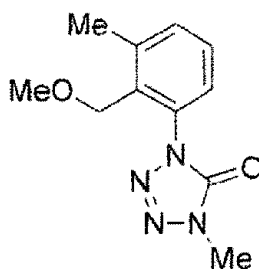


RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 3,23 (3H, s), 3,72 (3H, s), 4,67 (2H, s), 7,33 (1H, t,  $J = 7,8$  Hz), 7,38 (1H, dd,  $J = 1,2, 8,1$  Hz), 7,76 (1H, dd,  $J = 1,5, 7,8$  Hz).

Ejemplo de preparación de referencia 11

Una mezcla de 36,2 g de 1-(2-metoximetil-3-bromofenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el Ejemplo de Preparación de Referencia 10), 23,2 g de ácido metilborónico, 66,7 g de fluoruro de cesio, 10,6 g de aducto de dicloruro de [1,1'-bis (difenilfosfina) ferroceno] paladio (II) diclorometano y 500 ml de dioxano se agitaron a 90 °C durante cinco horas y media. Las mezclas de reacción después de enfriar se filtraron y los filtrados se concentraron a presión reducida. Los residuos resultantes se sometieron a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 25,6 g de 1-(2-metoximetil-3-metilfenil)-9-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona.

1-(2-metoximetil-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona

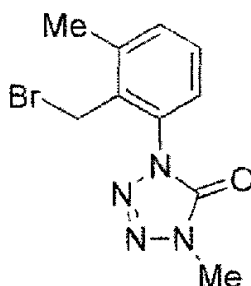


RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 2,48 (3H, s), 3,23 (3H, s), 3,72 (3H, s), 4,42 (2H, s), 7,21 (1H, t,  $J = 5,1$  Hz), 7,35 (2H, d,  $J = 4,8$  Hz).

Ejemplo de preparación de referencia 12

Una mezcla de 25,6 g de 1-(2-metoximetil-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el Ejemplo de preparación de referencia 11), 50 ml de ácido acético y 50 ml de solución al 25 % de bromuro de hidrógeno-ácido acético solución se agitó a 65 °C durante una hora. A las mezclas de reacción se añadió solución salina saturada y las mezclas se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con una solución de bicarbonato sódico saturado acuoso y después se secaron sobre sulfato sódico anhidro. Las mezclas se concentraron a presión reducida para dar 27,9 g de 1-(2-bromometil-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona.

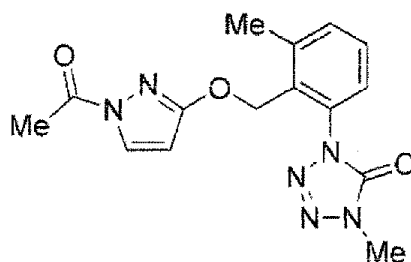
1-(2-bromometil-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona



RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{COCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 2,51 1 (3H, s), 3,75 (3H, s), 4,51 (2H, s), 7,22-7,24 (1H, m), 7,36-7,39 (2H, m).

#### 5 Ejemplo de preparación de referencia 13

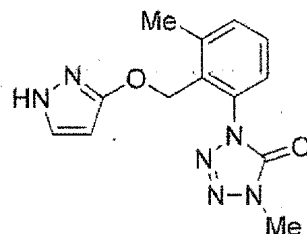
Una mezcla de 1,0 g de 1-(2-bromometil-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el Ejemplo de preparación de referencia 12), 0,47 g de 1-acetil-1H-pirazol-3-ol, 0,63 g de carbonato potásico y 20 ml de acetonitrilo se agitó con calentamiento a reflujo durante dos horas. A las mezclas de reacción después de reposar para enfriar se añadió agua y las mezclas se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con agua y solución salina saturada, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y después se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 0,58 g de 1-(2-([1-acetil-1H-pirazol-3-il]oximetil)-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona.



RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8,01 (1H, d, J = 2,9 Hz), 7,43-7,38 (2H, m), 7,26 (1H, dd, J = 6,9, 2,1 Hz), 5,88 (1H, d, J = 2,9 Hz), 5,31 (2H, s), 3,69 (3H, s), 2,55 (3H, s), 2,54 (3H, s).

#### 20 Ejemplo de preparación de referencia 14

Una mezcla de 3,4 g de 1-(2-([1-acetil-1H-pirazol-3-il]oximetil)-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona (descrita en el Ejemplo de preparación de referencia 13), 0,59 g de metóxido de sodio y 30 ml de Metanol se agitó a temperatura ambiente durante dos horas. Las mezclas de reacción se añadieron a una solución de bicarbonato sódico saturado acuoso y las mezclas resultantes se extrajeron con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con agua y solución salina saturada, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y después se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar 2,5 g de 1-(2-([1H-pirazol-3-il]oximetil)-3-metilfenil)-4-metil-1,4-dihidrotetrazol-5-ona.



RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9,61 (1H, s), 7,40-7,35 (2H, m), 7,27 (1H, d, J = 2,4 Hz), 7,24 (1H, dd, J = 6,5, 2,8 Hz), 5,63 (1H, d, J = 2,4 Hz), 5,23 (2H, d, J = 11,2 Hz), 3,66 (3H, s), 2,52 (3H, s).

Los compuestos seleccionados del presente compuesto de tetrazolinona 12 al presente compuesto de tetrazolinona 81, que se pueden preparar de acuerdo con el Procedimiento A al Procedimiento C mencionados anteriormente, se muestran a continuación.

40

[Tabla 2]

Presente compuesto de tetrazolinona	Q	R <sup>2</sup>
12	4-clorofenilo	flúor
13	4-fluorofenilo	cloro
14	4-metilfenilo	cloro
15	4-metoxifenilo	cloro
16	4-fluorofenilo	bromo
17	4-metoxifenilo	bromo
18	4-clorofenilo	yodo
19	fenilo	metilo
20	4-fluorofenilo	metilo
21	4-metilfenilo	metilo
22	4-cianofenilo	metilo
23	4-metiltiofenilo	metilo
24	3-fluoro-4-metoxifenilo	metilo
25	4-etoxifenilo	metilo
26	3-fluoro-4-metilfenilo	metilo
27	2-fluoro-4-metilfenilo	metilo
28	4-fluorofenilo	metoxi
29	4-metilfenilo	metoxi
30	4-metoxifenilo	metoxi
31	4-clorofenilo	difluorometilo
32	4-clorofenilo	trifluorometilo
33	4-clorofenilo	1-propenilo
34	4-clorofenilo	propilo
35	4-clorofenilo	isopropilo

[Tabla 3]

Presente compuesto de tetrazolinona	Q	R <sup>2</sup>
36	4-clorofenilo	etenilo
37	4-clorofenilo	2-propenilo
38	4-clorofenilo	1-metiletenilo
39	4-clorofenilo	etinilo
40	4-bromofenilo	cloro
41	4-bromofenilo	bromo
42	4-bromofenilo	metoxi
43	4-trifluorometoxifenilo	metilo
44	4-fluorofenilo	ciclopropilo
45	4-fluorofenilo	etilo
46	4-bromofenilo	etilo

Presente compuesto de tetrazolinona	Q	R <sup>2</sup>
47	4-bromofenilo	ciclopropilo
48	3-metiltiofenilo	metilo
49	4-metoxifenilo	etilo
50	4-metoxifenilo	ciclopropilo
51	4-metilfenilo	ciclopropilo
52	4-metilfenilo	etilo
53	4-metilfenilo	bromo
54	2-metiltiofenilo	metilo
55	2,3,4,5,6-pentafluorofenilo	metilo
56	2-clorofenilo	metilo
57	4-clorofenilo	etoxi
58	4-fluorofenilo	etoxi
59	4-metoxifenilo	etoxi

[Tabla 4]

Presente compuesto de tetrazolinona	Q	R <sup>2</sup>
60	4-bromofenilo	etoxi
61	fenilo	etoxi
62	4-clorofenilo	metiltio
63	3-clorofenilo	metilo
64	4-nitrofenilo	metilo
65	2-fluorofenilo	metilo
66	2-metilfenilo	metilo
67	2-bromofenilo	metilo
68	3-fluorofenilo	metilo
69	3-metilfenilo	metilo
70	3-bromofenilo	metilo
71	3-metoxifenilo	metilo
72	2-metoxifenilo	cloro
73	2-metoxifenilo	metoxi
74	2-metoxifenilo	etilo
75	2-metoxifenilo	ciclopropilo
76	4-etilfenilo	metilo
77	4-trifluorometilfenilo	metilo
78	5-cloro-2-metoxifenilo	metilo
79	2-etoxifenilo	metilo
80	2-isopropoxifenilo	metilo
81	3-cloro-2-metoxifenilo	metilo

Ejemplos de una realización del presente compuesto de tetrazolinona incluyen los compuestos representados por la fórmula (1), en la que los sustituyentes representan los siguientes.

- 5 Un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1) en la que n es un número entero de uno cualquiera de 0 a 2; R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C6, un grupo alcoxi C1-C6, un grupo alquiltio C1-C6, un grupo nitro o un grupo ciano; y R<sup>2</sup> representa un grupo metilo, un grupo ciclopropilo, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un grupo etilo o un grupo metoxi;
- 10 un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1) en la que n es un número entero de uno cualquiera de 0 a 2; R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo metoxi; y R<sup>2</sup> representa a grupo alquilo C1-C3, un grupo cicloalquilo C3-C4, un átomo de halógeno, un grupo alqueno C2-C3, un grupo alcoxi C1-C3, a grupo alquiltio C1-C2 o un grupo alquino C2-C3;
- 15 un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1) en la que n es un número entero de uno cualquiera de 0 a 2; R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo metoxi; y R<sup>2</sup> representa un grupo metilo, un grupo ciclopropilo, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un grupo etilo o un grupo metoxi;
- 20 un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1) en la que n es un número entero de uno cualquiera de 0 a 2; R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C6, un grupo alcoxi C1-C6, un grupo alquiltio C1-C6, un grupo nitro o un grupo ciano,
- 25 un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1) en la que n es un número entero de uno cualquiera de 0 a 2; y R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo metoxi;
- 30 un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1) en la que R<sup>2</sup> representa a grupo alquilo C1-C3, un grupo cicloalquilo C3-C4, un átomo de halógeno, un grupo alqueno C2-C3, un grupo alcoxi C1-C3, a grupo alquiltio C1-C2 o un grupo alquino C2-C3;
- 35 un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1) en la que R<sup>2</sup> representa a grupo metilo, un grupo ciclopropilo, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un grupo etilo o un grupo metoxi;
- 40 un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1), en la que R<sup>2</sup> representa a grupo alquilo C1-C3;
- 45 un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1), en la que R<sup>2</sup> representa a grupo metilo;
- 50 un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1), en la que R<sup>2</sup> representa etilo;
- 55 un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1), en la que R<sup>2</sup> representa a grupo cicloalquilo C3-C4;
- 60 un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1), en la que R<sup>2</sup> representa a grupo ciclopropilo;
- 65 un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1), en la que R<sup>2</sup> representa a halógeno;
- un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1), en la que R<sup>2</sup> representa un átomo de cloro;
- un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1), en la que R<sup>2</sup> representa un átomo de bromo;
- un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1), en la que R<sup>2</sup> representa un grupo alcoxi C1-C3; y
- un compuesto de tetrazolinona representado por la fórmula (1), en la que R<sup>2</sup> representa un grupo metoxi.

Ejemplos de una realización de la composición de la presente invención incluyen los siguientes.

- 40 Una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende un compuesto de tetrazolinona representado por una fórmula (1), en la que n es un número entero de 1 o 2, R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno o un grupo alcoxi C1-C6, R<sup>2</sup> representa un grupo alquilo C1-C3, un grupo cicloalquilo C3-C4, un átomo de halógeno, o un grupo alcoxi C1-C3, y uno cualquiera de los compuestos I a VI;
- 45 una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende un compuesto de tetrazolinona representado por una fórmula (1), en la que n es un número entero de 1 o 2, R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno o un grupo alcoxi C1-C3, R<sup>2</sup> representa un grupo alquilo C1-C3, un grupo cicloalquilo C3-C4, un átomo de halógeno o un grupo alcoxi C1-C3, y uno cualquiera de los compuestos I a VI;
- 50 una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende un compuesto de tetrazolinona representado por una fórmula (1), en la que n es un número entero de 1 o 2, R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno o un grupo alcoxi C1-C6 y R<sup>2</sup> representa a grupo alquilo C1-C3, un grupo cicloalquilo C3-C4, un átomo de halógeno o un grupo alcoxi C1-C3, y el compuesto I;
- 55 una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende un compuesto de tetrazolinona representado por una fórmula (1), en la que n es un número entero de 1 o 2, R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno o un grupo alcoxi C1-C6 y R<sup>2</sup> representa a grupo alquilo C1-C3, un grupo cicloalquilo C3-C4, un átomo de halógeno o un grupo alcoxi C1-C3, y el compuesto II;
- 60 una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende un compuesto de tetrazolinona representado por una fórmula (1), en la que n es un número entero de 1 o 2, R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno o un grupo alcoxi C1-C6 y R<sup>2</sup> representa a grupo alquilo C1-C3, un grupo cicloalquilo C3-C4, un átomo de halógeno o un grupo alcoxi C1-C3, y el compuesto III;
- 65 una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende un compuesto de tetrazolinona representado por una fórmula (1), en la que n es un número entero de 1 o 2, R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno o un grupo alcoxi C1-C6 y R<sup>2</sup> representa a grupo alquilo C1-C3, un grupo cicloalquilo C3-C4, un átomo de halógeno o un grupo alcoxi C1-C3, y el compuesto IV;
- una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende un compuesto de tetrazolinona representado por una fórmula (1), en la que n es un número entero de 1 o 2, R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno o un grupo alcoxi C1-C6 y R<sup>2</sup> representa a grupo alquilo C1-C3, un grupo cicloalquilo C3-C4, un átomo de halógeno o un grupo alcoxi C1-C3, y el compuesto V;
- una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende un compuesto de tetrazolinona









XXII en la relación de 1/1;

una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende uno cualquiera de los compuestos seleccionados del presente compuesto de tetrazolinona 1 al presente compuesto de tetrazolinona 81 y el Compuesto XXII en la relación de 10/1;

5 una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende uno cualquiera de los compuestos seleccionados del presente compuesto de tetrazolinona 1 al presente compuesto de tetrazolinona 81 y el Compuesto XXIII en la relación de 0.1/1;

una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende uno cualquiera de los compuestos seleccionados del presente compuesto de tetrazolinona 1 al presente compuesto de tetrazolinona 81 y el Compuesto XXIII en la relación de 1/1;

10 una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende uno cualquiera de los compuestos seleccionados del presente compuesto de tetrazolinona 1 al presente compuesto de tetrazolinona 81 y el Compuesto XXIII en la relación de 10/1;

15 una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende uno cualquiera de los compuestos seleccionados del presente compuesto de tetrazolinona 1 al presente compuesto de tetrazolinona 81 y el Compuesto XXIV en la relación de 0.1/1;

una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende uno cualquiera de los compuestos seleccionados del presente compuesto de tetrazolinona 1 al presente compuesto de tetrazolinona 81 y el Compuesto XXIV en la relación de 1/1;

20 una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende uno cualquiera de los compuestos seleccionados del presente compuesto de tetrazolinona 1 al presente compuesto de tetrazolinona 81 y el Compuesto XXIV en la relación de 10/1,

una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende uno cualquiera de los compuestos seleccionados del presente compuesto de tetrazolinona 1 al presente compuesto de tetrazolinona 81 y el Compuesto XXV en la relación de 0.1/1;

25 una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende uno cualquiera de los compuestos seleccionados del presente compuesto de tetrazolinona 1 al presente compuesto de tetrazolinona 81 y el Compuesto XXV en la relación de 1/1;

una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende uno cualquiera de los compuestos seleccionados del presente compuesto de tetrazolinona 1 al presente compuesto de tetrazolinona 81 y el Compuesto XXV en la relación de 10/1;

30 una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende uno cualquiera de los compuestos seleccionados del presente compuesto de tetrazolinona 1 al presente compuesto de tetrazolinona 81 y el Compuesto XXVI en la relación de 0.1/1;

35 una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende uno cualquiera de los compuestos seleccionados del presente compuesto de tetrazolinona 1 al presente compuesto de tetrazolinona 81 y el Compuesto XXVI en la relación de 1/1;

una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende uno cualquiera de los compuestos seleccionados del presente compuesto de tetrazolinona 1 al presente compuesto de tetrazolinona 81 y el Compuesto XXVI en la relación de 10/1;

40 una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende uno cualquiera de los compuestos seleccionados del presente compuesto de tetrazolinona 1 al presente compuesto de tetrazolinona 81 y el Compuesto XXVII en la relación de 0.1/1;

una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende uno cualquiera de los compuestos seleccionados del presente compuesto de tetrazolinona 1 al presente compuesto de tetrazolinona 81 y el Compuesto XXVII en la relación de 1/1; y

45 una composición para controlar enfermedades de plantas que comprende uno cualquiera de los compuestos seleccionados del presente compuesto de tetrazolinona 1 al presente compuesto de tetrazolinona 81 y el Compuesto XXVII en la relación de 10/1.

50 A continuación, se muestran más adelante ejemplos de formulación. El término "parte(s)" significa "parte(s) en peso".

#### Ejemplo de formulación 1

55 Cincuenta (50) partes de una cualquiera de la composición mencionada anteriormente de la presente invención, 3 partes de lignosulfonato de calcio, 2 partes de lauril sulfato de magnesio y 45 partes de dióxido de silicio hidratado sintético se mezclan bien al tiempo que se trituran para obtener una formulación.

#### Ejemplo de formulación 2

60 Veinte (20) partes de una cualquiera de la composición mencionada anteriormente de la presente invención, 1,5 partes de trioleato de sorbitán se mezclan con 28,5 partes de una solución acuosa que contiene 2 partes de alcohol de polivinilo, y, a continuación, la mezcla se tritura finamente con un procedimiento de molienda húmeda. A esta mezcla se añaden a continuación 40 partes de una solución acuosa que contiene 0,05 partes de goma xantana y 0,1 partes de silicato de magnesio y aluminio, y se añaden adicionalmente 10 partes de propilenglicol. La mezcla se agita para obtener una formulación.

65

Ejemplo de formulación 3

5 Dos (2) partes de una cualquiera de la composición mencionadas anteriormente de la presente invención, 88 partes de arcilla de caolín y 10 partes de talco se muelen para obtener una formulación.

Ejemplo de formulación 4

10 Cinco (5) partes de una cualquiera de las composiciones mencionadas anteriormente de la presente invención, 14 partes de polioxietileno estiril éter de fenilo, 6 partes de dodecibenceno sulfonato de calcio y 75 partes de xileno se muelen de forma mixta para obtener una formulación.

Ejemplo de formulación 5

15 Dos (2) partes de una cualquiera de la composición mencionadas anteriormente de la presente invención, una parte de dióxido de silicio hidratado sintético, 2 partes de lignosulfonato de calcio, 30 partes de bentonita y 65 partes de arcilla de caolín y se muelen con mezcla y se añade agua y la mezcla se amasa bien y, a continuación, se granula y seca para obtener una formulación.

20 Ejemplo de formulación 6

25 Diez (10) partes de una cualquiera de las composiciones mencionadas anteriormente de la presente invención, se mezclan 35 partes de carbono blanco que contiene 50 partes de polioxietileno alquil éter sulfato de amonio y 55 partes de agua, y la mezcla se tritura finamente mediante un procedimiento de molienda en húmedo para obtener una formulación.

A continuación, se usan ejemplos de ensayo para mostrar una eficacia de la composición de la presente invención en el control de enfermedades de plantas. La "Eficacia" en cada prueba significa un valor calculado por la siguiente "Ecuación 1", y se clasifica según su valor numérico como se muestra en la Tabla 5.

30 "[Ecuación 1]"

$$\text{Eficacia} = 100 \times (X - Y)/X$$

35 en la que

- X: Grado de crecimiento de hongos en el área no tratada
- Y: Grado de crecimiento de hongos en el área tratada

[Tabla 5]

Eficacia	Rango de eficacia
más de 95	A
80 o más o menos que 95	B
50 o más o menos que 80	C
30 o más o menos que 50	D
menos que 30	E

40 Ejemplo de prueba 1: Prueba de control contra el tizón de la hoja del trigo (*Septoria tritici*)

45 Cada uno de los compuestos de prueba se diluyó con dimetilsulfóxido (DMSO) a la concentración prescrita, respectivamente, y cada solución de DMSO de los compuestos de ensayo se dispensó en una placa de titulación (con 96 pocillos) en la cantidad de 1 µl. A continuación, se dispensaron 150 µl de un caldo de dextrosa de patata al que se inocularon por adelantado conidios del hongo del tizón de la hoja del trigo. Esta placa se cultivó a 18°C durante cuatro días, permitiendo de este modo que proliferara el hongo del tizón de la hoja de trigo, y luego se midió la absorbancia a 550 nm de cada pocillo de la placa de titulación para determinar el grado de crecimiento del hongo del tizón de la hoja del trigo. La eficacia se calculó a partir del grado de crecimiento obtenido mediante la "Ecuación 1" mencionada anteriormente, y luego se clasificó de acuerdo con [Tabla 5]. Los resultados de la prueba se muestran a continuación en la Tabla 6 a la Tabla 16.

[Tabla 6]

Presente compuesto de tetrazolinona Concentración (ppm)	Presente compuesto de azol Concentración (ppm)	Rango de eficacia
Presente compuesto 3 de tetrazolinona 1	Compuesto 1 I	A
Presente compuesto 1 de tetrazolinona 1	Compuesto 3 I	A
Presente compuesto 3 de tetrazolinona 1	Compuesto 1 II	A
Presente compuesto 1 de tetrazolinona 1	Compuesto 3 II	A
Presente compuesto 3 de tetrazolinona 1	Compuesto 1 II	A
Presente compuesto 1 de tetrazolinona 1	Compuesto 3 II	A
Presente compuesto 3 de tetrazolinona 1	Compuesto 1 IV	A
Presente compuesto 1 de tetrazolinona 1	Compuesto 3 IV	A
Presente compuesto 3 de tetrazolinona 1	Compuesto 1 V	A
Presente compuesto 1 de tetrazolinona 1	Compuesto 3 V	A
Presente compuesto 3 de tetrazolinona 1	Compuesto 1 VI	A
Presente compuesto 1 de tetrazolinona 1	Compuesto 3 VI	A

[Tabla 7]

Presente compuesto de tetrazolinona Concentración (ppm)	Presente compuesto de azol Concentración (ppm)	Rango de eficacia
Presente compuesto3 de tetrazolinona 2	Compuesto 1 I	A
Presente compuesto 1 de tetrazolinona 2	Compuesto 3 I	A
Presente compuesto 3 de tetrazolinona 2	Compuesto 1 II	A
Presente compuesto 1 de tetrazolinona 2	Compuesto 3 II	A
Presente compuesto 3 de tetrazolinona 2	Compuesto 1 II	A
Presente compuesto 1 de tetrazolinona 2	Compuesto 3 II	A
Presente compuesto 3 de tetrazolinona 2	Compuesto 1 IV	A
Presente compuesto de tetrazolinona 2	Compuesto 3 IV	A
Presente compuesto 3 de tetrazolinona 2	Compuesto 1 V	A
Presente compuesto 1 de tetrazolinona 2	Compuesto 3 V	A
Presente compuesto 3 de tetrazolinona 2	Compuesto 1 Vi	A
Presente compuesto 1 de tetrazolinona 2	Compuesto 3 VI	A

[Tabla 8]

Presente compuesto de tetrazolinonaConcentración (ppm)	Presente compuesto de azol Concentración (ppm)	Rango de eficacia
Presente compuesto 3 de tetrazolinona 3	Compuesto 1 I	A
Presente compuesto 1 de tetrazolinona 3	Compuesto 3 I	A
Presente compuesto 3 de tetrazolinona 3	Compuesto 1 II	A
Presente compuesto 1 de tetrazolinona 3	Compuesto3 II	A
Presente compuesto 3 de tetrazolinona 3	Compuesto 1 II	A
Presente compuesto 1 de tetrazolinona 3	Compuesto 3 II	A
Presente compuesto 3 de tetrazolinona 3	Compuesto 1 IV	A
Presente compuesto 1 de tetrazolinona 3	Compuesto3 IV	A
Presente compuesto 3 de tetrazolinona 3	Compuesto 1 V	A
Presente compuesto 1 de tetrazolinona 3	Compuesto 3 V	A
Presente compuesto 3 de tetrazolinona 3	Compuesto 1 VI	A
Presente compuesto 1 de tetrazolinona 3	Compuesto 3 VI	A

[Tabla 9]

Presente compuesto de tetrazolinona Concentración (ppm)	Presente compuesto de azol Concentración (ppm)	Rango de eficacia
Presente compuesto 3 tetrazolinona 4	Compuesto 1 I	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 4	Compuesto 3 I	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 4	Compuesto 1 II	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 4	Compuesto 3 II	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 4	Compuesto 1 III	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 4	Compuesto 3 III	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 4	Compuesto 1 IV	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 4	Compuesto 3 IV	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 4	Compuesto 1 V	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 4	Compuesto 3 V	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 4	Compuesto 1 VI	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 4	Compuesto 3 VI	A

[Tabla 10]

Presente compuesto de tetrazolinona Concentración (ppm)	Presente compuesto de azol Concentración (ppm)	Rango de eficacia
Presente compuesto 3 tetrazolinona 5	Compuesto 1 I	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 5	Compuesto 3 I	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 5	Compuesto 1 II	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 5	Compuesto 3 II	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 5	Compuesto 1 III	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 5	Compuesto 3 III	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 5	Compuesto 1 IV	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 5	Compuesto 3 IV	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 5	Compuesto 1 V	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 5	Compuesto 3 V	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 5	Compuesto 1 VI	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 5	Compuesto 3 VI	A

[Tabla 11]

Presente compuesto de tetrazolinona Concentración (ppm)	Presente compuesto de azol Concentración (ppm)	Rango de eficacia
Presente compuesto 3 tetrazolinona 6	Compuesto 1 I	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 6	Compuesto 3 I	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 6	Compuesto 1 II	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 6	Compuesto 3 II	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 6	Compuesto 1 III	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 6	Compuesto 3 III	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 6	Compuesto 1 IV	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 6	Compuesto 3 IV	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 6	Compuesto 1 V	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 6	Compuesto 3 V	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 6	Compuesto 1 VI	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 6	Compuesto 3 VI	A

[Tabla 12]

Presente compuesto de tetrazolinona Concentración (ppm)	Presente compuesto de azol Concentración (ppm)	Rango de eficacia
Presente compuesto 3 tetrazolinona 7	Compuesto 1 I	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 7	Compuesto 3 I	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 7	Compuesto 1 II	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 7	Compuesto 3 II	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 7	Compuesto 1 III	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 7	Compuesto 3 III	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 7	Compuesto 1 IV	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 7	Compuesto 3 IV	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 7	Compuesto 1 V	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 7	Compuesto 3 V	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 7	Compuesto 1 VI	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 7	Compuesto 3 VI	A

[Tabla 13]

Presente compuesto de tetrazolinona Concentración (ppm)	Presente compuesto de azol Concentración (ppm)	Rango de eficacia
Presente compuesto 3 tetrazolinona 8	Compuesto 1 I	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 8	Compuesto 3 I	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 8	Compuesto 1 II	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 8	Compuesto 3 II	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 8	Compuesto 1 III	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 8	Compuesto 3 III	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 8	Compuesto IV 1	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 8	Compuesto 3 IV	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 8	Compuesto 1 V	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 8	Compuesto 3 V	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 8	Compuesto 1 VI	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 8	Compuesto 3 VI	A

[Tabla 14]

Presente compuesto de tetrazolinona Concentración (ppm)	Presente compuesto de azol Concentración (ppm)	Rango de eficacia
Presente compuesto 3 tetrazolinona 9	Compuesto 1 I	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 9	Compuesto 3 I	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 9	Compuesto 1 II	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 9	Compuesto 3 II	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 9	Compuesto 1 III	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 9	Compuesto 3 III	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 9	Compuesto 1 IV	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 9	Compuesto 3 IV	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 9	Compuesto 1 V	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 9	Compuesto 3 V	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 9	Compuesto 1 VI	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 9	Compuesto 3 VI	A

[Tabla 15]

Presente compuesto de tetrazolinona Concentración (ppm)	Presente compuesto de azol Concentración (ppm)	Rango de eficacia
Presente compuesto 3 tetrazolinona 10	Compuesto 1 I	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 10	Compuesto 3 I	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 10	Compuesto 1 II	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 10	Compuesto 3 II	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 10	Compuesto 1 III	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 10	Compuesto 3 III	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 10	Compuesto 1 IV	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 10	Compuesto 3 IV	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 10	Compuesto 1 V	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 10	Compuesto 3 V	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 10	Compuesto 1 VI	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 10	Compuesto 3 VI	A

[Tabla 16]

Presente compuesto de tetrazolinona Concentración (ppm)	Presente compuesto de azol Concentración (ppm)	Rango de eficacia
Presente compuesto 3 tetrazolinona 11	Compuesto 1 I	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 11	Compuesto 3 I	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 11	Compuesto 1 II	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 11	Compuesto 3 II	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 11	Compuesto 1 III	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 11	Compuesto 3 III	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 11	Compuesto 1 IV	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 11	Compuesto 3 IV	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 11	Compuesto 1 V	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 11	Compuesto 3 V	A
Presente compuesto 3 tetrazolinona 11	Compuesto 1 VI	A
Presente compuesto 1 tetrazolinona 11	Compuesto 3 VI	A

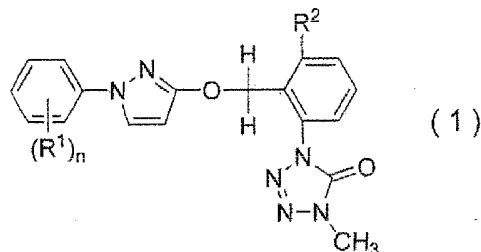
**5 Aplicabilidad industrial**

La presente invención puede controlar enfermedades de plantas.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición para controlar enfermedades de plantas, que comprende un compuesto de tetrazolinona representado por una fórmula (1):

5



en la que

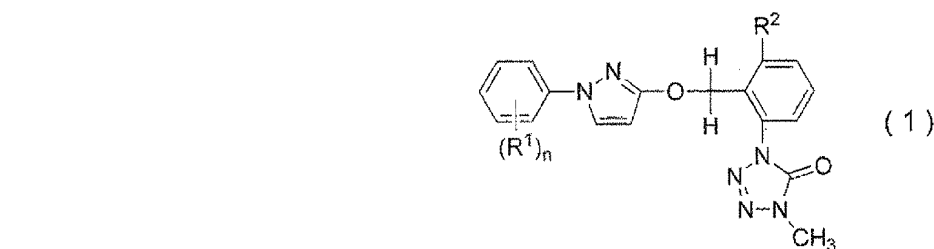
- 10 n es un número entero de uno cualquiera de 0 a 5;  
 R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C6, un grupo alcoxi C1-C6, un grupo alquiltio C1-C6, un grupo nitro o un grupo ciano;  
 R<sup>2</sup> representa un grupo alquilo C1-C3, un grupo cicloalquilo C3-C4, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquiltio C1-C2, un grupo alqueno C2-C3 o un grupo alquino C2-C3,  
 15 los R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> pueden tener independientemente un átomo o átomos de halógeno en el resto alquilo;  
 con la condición de que cuando n es un número entero de 2 o más, dos o más del R<sup>1</sup> pueden ser diferentes uno de otro,

20 y uno o más compuestos de azol seleccionados de entre el Grupo (A):

- 25 Grupo (A): un grupo que consiste en propiconazol, protioconazol, triadimenol, procloraz, penconazol, tebuconazol, flusilazol, diniconazol, bromuconazol, epoxiconazol, difenoconazol, ciproconazole, metconazol, triflumizol, tetraconazol, miclobutanilo, fenbuconazol, hexaconazol, fluquinconazol, triticonazol, bitertanol, imazalilo, ipconazol, simeconazol, himexazol, etridiazol y flutriafol.

2. La composición para controlar enfermedades de plantas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que una relación en peso entre el compuesto de tetrazolinona y el compuesto de azol es la del compuesto de tetrazolinona/el compuesto de azol = 0,1/1 a 10/1.

3. Un procedimiento para controlar enfermedades de plantas que comprende aplicar a una planta o a un suelo para cultivar la planta en cada caso una cantidad eficaz de un compuesto de tetrazolinona representado por una fórmula (1):



35 en la que

- n es un número entero de uno cualquiera de 0 a 5;  
 R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C6, un grupo alcoxi C1-C6, un grupo alquiltio C1-C6, un grupo nitro o un grupo ciano;  
 R<sup>2</sup> representa un grupo alquilo C1-C3, un grupo cicloalquilo C3-C4, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquiltio C1-C2, un grupo alqueno C2-C3 o un grupo alquino C2-C3,  
 40 los R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> pueden tener independientemente un átomo o átomos de halógeno en el resto alquilo;  
 con la condición de que cuando n es un número entero de 2 o más, dos o más del R<sup>1</sup> pueden ser diferentes uno del otro

45 y uno o más compuestos de azol seleccionados entre el Grupo (A):

- 50 Grupo (A): un grupo que consiste en propiconazol, protioconazol, triadimenol, procloraz, penconazol, tebuconazol, flusilazol, diniconazol, bromuconazol, epoxiconazol, difenoconazol, ciproconazole, metconazol,



triflumizol, tetraconazol, miclobutanilo, fenbuconazol, hexaconazol, fluquinconazol, triticonazol, bitertanol, imazalilo, ipconazol, simeconazol, himexazol, etridiazol y flutriafol,.

- 5 4. El procedimiento para controlar enfermedades de plantas de acuerdo con la reivindicación 3, en el que una relación en peso entre el compuesto de tetrazolinona y el compuesto de azol es la del compuesto de tetrazolinona/el compuesto de azol = 0,1/1 a 10/1.
5. El procedimiento para controlar enfermedades de plantas de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, en el que la planta o el suelo para cultivar la planta son trigo o el suelo para cultivar trigo, respectivamente.