

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 959 782**

51 Int. Cl.:

C07D 413/14 (2006.01)

C07D 413/10 (2006.01)

C07D 417/14 (2006.01)

C07D 498/10 (2006.01)

A01N 43/82 (2006.01)

A01N 43/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2017** **PCT/US2017/067031**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2018** **WO18118781**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2017** **E 17829439 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2023** **EP 3558984**

54 Título: **Oxadiazoles fungicidas**

30 Prioridad:

20.12.2016 US 201662436692 P

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

28.02.2024

73 Titular/es:

FMC CORPORATION (100.0%)
2929 Walnut Street
Philadelphia, PA 19104, US

72 Inventor/es:

PASTERIS, ROBERT, JAMES;
TAGGI, ANDREW, EDMUND;
CHITTABOINA, SRINIVAS y
MCMAHON, TRAVIS, CHANDLER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 959 782 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

Oxadiazoles fungicidas

5 **CAMPO DE LA INVENCIÓN**

Esta invención se refiere a ciertos oxadiazoles, sus N-óxidos, sales y composiciones, y a métodos para su uso como fungicidas.

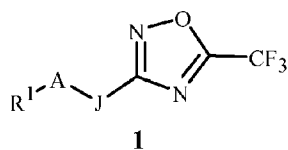
10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

El control de las enfermedades vegetales causadas por hongos patógenos es extremadamente importante para lograr una alta eficiencia de los cultivos. Los daños causados por enfermedades vegetales a cultivos ornamentales, hortalizas, agrícolas, cereales, y frutales pueden provocar una reducción significativa de la productividad y, por tanto, dar lugar a mayores costes para el consumidor. Hay muchos productos comercialmente disponibles para estos fines, pero continúa la necesidad de nuevos compuestos que sean más eficaces, menos costosos, menos tóxicos, más seguros para el medio ambiente o que tengan diferentes sitios de acción.

Las Publicaciones de Patente PCT WO 2017/085098, WO 2017/162868, WO 2015/185485, WO 2017/162868 y WO 2017/076740 describen derivados de trifluorometiloxadiazol y su uso como fungicidas. El documento EP0276432 también describe derivados de trifluorometiloxadiazol y su uso como plaguicidas.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

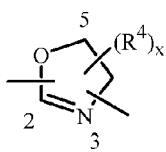
25 Esta invención se refiere a compuestos de Fórmula 1 (incluidos todos los estereoisómeros), N-óxidos, hidratos (y solvatos de los mismos), y sales de los mismos, a composiciones agrícolas que los contienen, y a su uso como fungicidas:



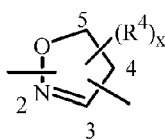
30 en la que

R¹ es -C(=O)NR^{2a}R^{2b} o alquilcarbonilo de C₂-C₃, cada uno opcionalmente sustituido con hasta 1 sustituyente seleccionado de R³ⁱ;

35 A es



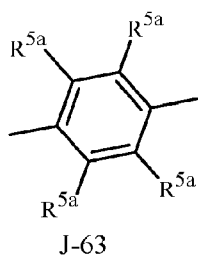
o



40 en la que uno de los enlaces flotantes está conectado a R¹ a través de cualquier átomo de carbono disponible del anillo representado, y el otro enlace flotante está conectado a J a través de cualquier átomo de carbono disponible del anillo representado;

x es 0;

45 J es



en la que el enlace que se proyecta a la izquierda está enlazado a A, y el enlace que se proyecta a la derecha está enlazado al anillo de oxadiazol en la Fórmula 1; y cada R^{5a} es independientemente H o R⁵; con la condición de que como máximo sólo dos sustituyentes R^{5a} sean distintos de H;

R^{2a} es H, alquilo de C₁-C₄, haloalquilo de C₁-C₄, alcoxilalquilo de C₂-C₄, alquilsulfonilo de C₁-C₃, alquiltioalquilo de C₂-C₄, alquilcarbonilo de C₂-C₃, alcoxicarbonilo de C₂-C₃, alquilaminocarbonilo de C₂-C₃ o dialquilaminocarbonilo C₃-C₄;

R^{2b} es H, alquilo de C₁-C₃, haloalquilo de C₁-C₃, alcoxilalquilo de C₂-C₄, alquiltioalquilo de C₂-C₄, alquilaminoalquilo de C₂-C₄ o dialquilaminoalquilo de C₃-C₆;

cada R³ es independientemente halógeno, hidroxilo, ciano, alquilo de C₁-C₂, haloalquilo de C₁-C₂, alcoxi de C₁-C₂, haloalcoxi de C₁-C₂, alquiltio de C₁-C₂, alquilsulfonilo de C₁-C₂, alquilsulfonilo de C₁-C₂, haloalquilsulfonilo de C₁-C₂, alquilcarbonilo de C₂-C₃, haloalquilcarbonilo de C₂-C₃, alcoxicarbonilo de C₂-C₃, alquilaminocarbonilo de C₂-C₃ o dialquilaminocarbonilo de C₃-C₅; y

cada R⁵ es independientemente halógeno, hidroxilo, ciano, nitro, alquilo de C₁-C₄, haloalquilo de C₁-C₄, alquenilo de C₂-C₄ o alcoxi de C₁-C₄.

Más particularmente, esta invención se refiere a un compuesto de Fórmula 1 (incluyendo todos los estereoisómeros), un *N*-óxido o una sal del mismo.

Esta invención también se refiere a una composición fungicida que comprende (a) un compuesto de la invención; y (b) al menos otro fungicida (por ejemplo, al menos otro fungicida que tenga un sitio de acción diferente).

DETALLES DE LA INVENCION

Como se usan aquí, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene", "contiene", "que contiene", "caracterizado por" o cualquier otra variación de los mismos, pretenden cubrir una inclusión no exclusiva, sujeta a cualquier limitación explícitamente indicada. Por ejemplo, una composición, mezcla, procedimiento, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente sólo a esos elementos, sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o no inherentes a dicha composición, mezcla, procedimiento, método, artículo o aparato.

La frase transitoria "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado. Si estuviera en la reivindicación, esta cerraría la reivindicación frente a la inclusión de materiales diferentes de los enumerados, excepción hecha de las impurezas asociadas normalmente con ellos. Cuando la expresión "que consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en lugar de seguir inmediatamente al preámbulo, limita solo el elemento establecido en esa cláusula; otros elementos no están excluidos de la reivindicación en su conjunto.

La frase de transición "que consiste esencialmente en" se usa para definir una composición, método o aparato que incluye materiales, etapas, características, componentes o elementos, además de los literalmente descritos, siempre que estos materiales, etapas, características, componentes, o elementos adicionales no afecten materialmente las características básicas y novedosas de la invención reivindicada. La expresión "que consiste esencialmente en" ocupa un término medio entre "que comprende" y "que consiste en".

Cuando los solicitantes hayan definido una invención o una parte de la misma con un término abierto tal como "que comprende", debe entenderse fácilmente que (a menos que se indique lo contrario) la descripción debe interpretarse para describir también dicha invención usando las expresiones "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un o inclusivo y no a un o exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se satisface con cualquiera de los siguientes: A es verdad (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es verdad (o está presente) y tanto A como B son verdad (o están presentes).

Además, los artículos indefinidos "un" y "una" que preceden a un elemento o componente de la invención pretenden no ser restrictivos con respecto al número de casos (es decir, apariciones) del elemento o componente. Por lo tanto, "un" o "una" debe leerse para incluir uno o al menos uno, y la forma de la palabra en singular del elemento o componente también incluye el plural, a menos que el número obviamente tenga la intención de ser singular.

Como se menciona en la presente descripción y reivindicaciones, "planta" incluye miembros del Reino Plantae, particularmente plantas con semillas (Spermatopsida), en todas las etapas de vida, incluidas plantas jóvenes (por ejemplo, semillas en germinación que se convierten en plántulas) y etapas reproductivas maduras (por ejemplo, plantas que producen flores y semillas). Porciones de plantas incluyen miembros geotrópicos que normalmente crecen debajo de la superficie del medio de cultivo (por ejemplo, suelo), tales como raíces, tubérculos, bulbos y cormos, y

también miembros que crecen por encima del medio de cultivo, tales como follaje (incluidos tallos y hojas), flores, frutos y semillas.

5 Como se menciona en la presente, el término «planta», utilizado solo o en una combinación de palabras se refiere a una planta joven que se está desarrollando partir del embrión de una semilla.

10 Como se menciona aquí, la expresión "hoja ancha", usada sola o en palabras como "maleza de hoja ancha", significa dicotiledóneas, un término usado para describir un grupo de angiospermas caracterizadas por embriones que tienen dos cotiledones.

15 Como se menciona en esta descripción, las expresiones "patógeno fúngico" y "patógeno vegetal fúngico" incluyen patógenos de los filos Ascomycota, Basidiomycota y Zygomycota, y la clase Oomycota similar a hongos que son los agentes causales de un amplio espectro de enfermedades de las plantas de importancia económica, que afectan a cultivos ornamentales, de césped, hortalizas, campestres, cereales y frutales. En el contexto de esta descripción, "proteger una planta de una enfermedad" o "control de una enfermedad de una planta" incluye una acción preventiva (interrupción del ciclo fúngico de infección, colonización, desarrollo de síntomas y producción de esporas) y/o acción curativa (inhibición de colonización de tejidos vegetales hospedantes).

20 Como se usa aquí, la expresión "modo de acción" (MOA) es el definido por el Comité de Acción de Resistencia a Fungicidas (FRAC), y se usa para distinguir fungicidas según su modo de acción bioquímico en las rutas biosintéticas de patógenos vegetales. Los modos de acción definidos por FRAC incluyen (A) síntesis de ácidos nucleicos, (B) mitosis y división celular, (C) respiración, (D) síntesis de aminoácidos y proteínas, (E) transducción de señales, (F) síntesis de lípidos e integridad de la membrana, (G) biosíntesis de esteroides en membranas, (H) biosíntesis de pared celular, (I) síntesis de melanina en pared celular, (P) inducción de defensa de la planta hospedante, (U) modo de acción desconocido, (NC) no clasificado y (M) actividad de contacto multisitio. Cada modo de acción (es decir, las letras A a M) contiene uno o más subgrupos (por ejemplo, A incluye los subgrupos A1, A2, A3 y A4) basados en sitios diana de acción validados individuales, o en casos en los que se desconoce el sitio diana preciso, basado en perfiles de resistencia cruzada dentro de un grupo o en relación con otros grupos. A cada uno de estos subgrupos (por ejemplo, A1, A2, A3 y A4) se le asigna un código FRAC (un número y/o letra). Por ejemplo, el código FRAC para el subgrupo A1 es 4. Se puede obtener información adicional sobre los sitios diana y los códigos FRAC a partir de bases de datos disponibles públicamente mantenidas, por ejemplo, por FRAC.

35 Como se usa aquí, la expresión "resistencia cruzada" se refiere al fenómeno que ocurre cuando un patógeno desarrolla resistencia a un fungicida y simultáneamente se vuelve resistente a uno o más fungicidas diferentes. Estos otros fungicidas suelen pertenecer, aunque no siempre, a la misma clase química o tienen el mismo sitio de acción diana, o pueden desintoxicarse por el mismo mecanismo.

40 Generalmente, cuando un fragmento molecular (es decir, un radical) se indica mediante una serie de símbolos de átomos (por ejemplo, C, H, N, O y S), los expertos en la técnica reconocerán fácilmente el punto o puntos de unión implícitos. En algunos casos aquí, particularmente cuando son posibles puntos de unión alternativos, el punto o puntos de unión pueden indicarse explícitamente mediante un guión ("-"). Por ejemplo, "-SCN" indica que el punto de unión es el átomo de azufre (es decir, tiocianato, no isotiocianato).

45 Como se usa aquí, la expresión "agente alquilante" se refiere a un compuesto químico en el que un radical que contiene carbono se une a través de un átomo de carbono a un grupo saliente, tal como un haluro o un sulfonato, que se puede desplazar mediante la unión de un nucleófilo a dicho átomo de carbono. A menos que se indique lo contrario, el término "alquilante" no limita el radical que contiene carbono a alquilo; los radicales que contienen carbono en los agentes alquilantes incluyen la variedad de radicales sustituyentes unidos a carbono especificados, por ejemplo para R³.

50 En las citas anteriores, el término "alquilo", usado solo o en palabras compuestas tales como "alquiltio" o "haloalquilo", incluye alquilo de cadena lineal y ramificado, tal como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, y los diferentes isómeros de butilo, pentilo y hexilo. "Alquenilo" incluye alquenos de cadena lineal y ramificados, tales como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, y los diferentes isómeros de butenilo, pentenilo y hexenilo. "Alquenilo" también incluye polienos tales como 1,2-propadienilo y 2,4-hexadienilo. "Alquinilo" incluye alquinos de cadena lineal y ramificados, tales como etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, y los diferentes isómeros de butinilo, pentinilo y hexinilo. "Alquinilo" también puede incluir restos que comprenden múltiples triples enlaces tales como 2,5-hexadiinilo.

60 "Alcoxi" incluye, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propiloxi, i-propiloxi, y los diferentes isómeros de butoxi, pentoxi y hexiloxi. "Alqueniloxi" incluye alquenilo de cadena lineal y ramificado unido y enlazado a través de un átomo de oxígeno. Ejemplos de "alqueniloxi" incluyen H₂C=CHCH₂O y CH₃CH=CHCH₂O. "Alquiniloxi" incluye restos alquiniloxi de cadena lineal y ramificados. Ejemplos de "alquiniloxi" incluyen HC≡CCH₂O y CH₃C≡CCH₂O.

65 El término "alquiltio" incluye restos alquiltio de cadena lineal y ramificados, tales como metiltio, etiltio, y los diferentes isómeros de butiltio, pentiltio y hexiltio. «Alquilsulfonilo» incluye ambos enantiómeros de un grupo alquilsulfonilo. Los ejemplos de "alquilsulfonilo" incluyen CH₃S(=O), CH₃CH₂S(=O), CH₃CH₂CH₂S(=O), (CH₃)₂CHS(=O), y los diferentes isómeros de butilsulfonilo. Los ejemplos de "alquilsulfonilo" incluyen CH₃S(=O)₂, CH₃CH₂S(=O)₂, CH₃CH₂CH₂S(=O)₂,

(CH₃)₂CHS(=O)₂, y los diferentes isómeros de butilsulfonilo. «Alquiltioalquilo» indica una sustitución alquiltio en un alquilo. Ejemplos de "alquiltioalquilo" incluyen CH₃SCH₂, CH₃SCH₂CH₂, CH₃CH₂SCH₂, CH₃CH₂CH₂SCH₂ y CH₃CH₂SCH₂CH₂; "alquilsulfonilalquilo" y "alquilsulfonilalquilo" incluyen los correspondientes sulfóxidos y sulfonas, respectivamente.

"Alquilamino" incluye un radical NH sustituido con un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado. Ejemplos de "alquilamino" incluyen CH₃CH₂NH, CH₃CH₂CH₂NH, y (CH₃)₂CHCH₂NH. Ejemplos de "dialquilamino" incluyen (CH₃)₂N, (CH₃CH₂CH₂)₂N y CH₃CH₂(CH₃)N. "Alquilaminoalquilo" indica sustitución de alquilamino en alquilo. Los ejemplos de "alquilaminoalquilo" incluyen CH₃NHCH₂, CH₃NHCH₂CH₂, CH₃CH₂NHCH₂, CH₃CH₂CH₂CH₂NHCH₂ y CH₃CH₂NHCH₂CH₂.

"Alquilcarbonilo" indica un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado unido a un resto C(=O). Los ejemplos de "alquilcarbonilo" incluyen CH₃C(=O), CH₃CH₂CH₂C(=O) y (CH₃)₂CHC(=O). Los ejemplos de "alcoxicarbonilo" incluyen CH₃OC(=O), CH₃CH₂OC(=O), CH₃CH₂CH₂OC(=O), (CH₃)₂CHOC(=O), y los diferentes isómeros de butoxi- y pentoxicarbonilo. Los ejemplos de "alquilaminocarbonilo" incluyen CH₃NHC(=O), CH₃CH₂NHC(=O), CH₃CH₂CH₂NHC(=O), (CH₃)₂CHNHC(=O), los diferentes isómeros de butilamino- y pentilaminocarbonilo. Los ejemplos de "dialquilaminoalquilo" incluyen (CH₃)₂NC(=O), (CH₃CH₂)₂NC(=O), CH₃CH₂(CH₃)NC(=O), (CH₃)₂CH(CH₃)NC(=O) y CH₃CH₂CH₂(CH₃)NC(=O).

El término "alquilcarbonilamino" indica alquilo enlazado a un resto C(=O)NH. Los ejemplos de "alquilcarbonilamino" incluyen CH₃CH₂C(=O)NH y CH₃CH₂CH₂C(=O)NH. El término "alcoxicarbonilamino" indica alcoxi enlazado a un resto C(=O)NH. Los ejemplos de "alcoxicarbonilamino" incluyen CH₃OC(=O)NH y CH₃CH₂OC(=O)NH.

"Alquilsulfonilamino" indica un radical NH sustituido con alquilsulfonilo. Ejemplos de "alquilsulfonilamino" incluyen CH₃CH₂S(=O)₂NH y (CH₃)₂CHS(=O)₂NH. El término "alquilsulfoniloxi" indica un grupo alquilsulfonilo enlazado a un átomo de oxígeno. Los ejemplos de "alquilsulfoniloxi" incluyen CH₃S(=O)₂O, CH₃CH₂S(=O)₂O, CH₃CH₂CH₂S(=O)₂O, (CH₃)₂CHS(=O)₂O, y los diferentes isómeros de butilsulfoniloxi, pentilsulfoniloxi y hexilsulfoniloxi.

«Alcoxialquilo» indica una sustitución alcoxi en un alquilo. Los ejemplos de "alcoxialquilo" incluyen CH₃OCH₂, CH₃OCH₂CH₂, CH₃CH₂OCH₂, CH₃CH₂CH₂OCH₂ y CH₃CH₂OCH₂CH₂. "Alcoxialcoxi" indica sustitución de alcoxi en otro resto de alcoxi. Los ejemplos de "alcoxialcoxi" incluyen CH₃OCH₂O, CH₃OCH₂O y CH₃CH₂OCH₂O. "Alcoxialcoxialquilo" indica sustitución de alcoxialcoxi en alquilo. Los ejemplos de "alcoxialcoxialquilo" incluyen CH₃OCH₂OCH₂, CH₃OCH₂OCH₂CH₂ y CH₃CH₂OCH₂OCH₂.

El término "alquilcarboniloxi" indica un alquilo de cadena lineal o ramificado enlazado a un resto C(=O)O. Ejemplos de "alquilcarboniloxi" incluyen CH₃CH₂C(=O)O y (CH₃)₂CHC(=O)O. Ejemplos de "alcoxicarboniloxi" incluyen CH₃CH₂CH₂OC(=O)O y (CH₃)₂CHOC(=O)O. El término "alcoxicarbonilalquilo" indica sustitución de alcoxicarbonilo en alquilo. Ejemplos de "alcoxicarbonilalquilo" incluyen CH₃CH₂OC(=O)CH₂, (CH₃)₂CHOC(=O)CH₂ y CH₃OC(=O)CH₂CH₂. El término "alquilaminocarboniloxi" indica un alquilaminocarbonilo de cadena lineal o ramificado unido a un átomo de oxígeno y unido a través de él. Ejemplos de "alquilaminocarboniloxi" incluyen (CH₃)₂CHCH₂NHC(=O)O y CH₃CH₂NHC(=O)O.

El término "halógeno", ya sea solo o en palabras compuestas tales como "haloalquilo", o cuando se utiliza en descripciones tales como "alquilo sustituido con halógeno" incluye flúor, cloro, bromo o yodo. Además, cuando se usa en palabras compuestas tal como "haloalquilo", o cuando se usa en descripciones tal como "alquilo sustituido con halógeno", dicho alquilo puede estar parcial o totalmente sustituido con átomos de halógeno, que pueden ser iguales o diferentes. Los ejemplos de «haloalquilo» o «alquilo sustituido con halógeno» incluyen F₃C, ClCH₂, CF₃CH₂ y CF₃CCl₂. Los términos "haloalqueno", "haloalquino", "haloalcoxi", "haloalquilsulfonilo", "halocicloalquilo", y similares, se definen de manera análoga al término "haloalquilo". Ejemplos de "haloalqueno" incluyen Cl₂C=CHCH₂ y CF₃CH₂CH=CHCH₂. Los ejemplos de "haloalquino" incluyen HC≡CCHCl, CF₃C≡C, CCl₃C≡C y FCH₂C≡CCH₂. Ejemplos de "haloalcoxi" incluyen CF₃O, CCl₃CH₂O, F₂CHCH₂CH₂O y CF₃CH₂O. Ejemplos de "haloalquilsulfonilo" incluyen CF₃S(=O)₂, CCl₃S(=O)₂, CF₃CH₂S(=O)₂ y CF₃CF₂S(=O)₂. Ejemplos de "halocicloalquilo" incluyen 2-clorociclopropilo, 2-fluorociclobutilo, 3-bromociclopentilo y 4-clorociclohexilo.

«Cianoalquilo» indica un grupo alquilo sustituido con un grupo ciano. Los ejemplos de «cianoalquilo» incluyen NCCH₂, NCCH₂CH₂ y CH₃CH(CN)CH₂. "Hidroxialquilo" indica un grupo alquilo sustituido con un grupo hidroxilo. Ejemplos de "hidroxialquilo" incluyen HOCH₂CH₂, CH₃CH₂(OH)CH y HOCH₂CH₂CH₂CH₂.

El número total de átomos de carbono en un grupo sustituyente está indicado por el prefijo "C_i-C_j", en el que i y j son números del 1 al 10. Por ejemplo, alquil C₁-C₄sulfonilo designa metilsulfonilo a butilsulfonilo; alcoxialquilo C₂ designa CH₃OCH₂; alcoxialquilo C₃ designa, por ejemplo, CH₃CH(OCH₃), CH₃OCH₂CH₂ o CH₃CH₂OCH₂; y alcoxialquilo C₄ designa los diversos isómeros de un grupo alquilo sustituido con un grupo alcoxi que contiene un total de cuatro átomos de carbono, incluyendo los ejemplos CH₃CH₂CH₂OCH₂ y CH₃CH₂OCH₂CH₂.

La expresión "no sustituido", en conexión con un grupo tal como un anillo o sistema anular, significa que el grupo no tiene ningún sustituyente distinto de su una o más uniones al resto de la Fórmula 1. La expresión "opcionalmente

sustituido" significa que el número de los sustituyentes pueden ser cero. A menos que se indique lo contrario, los grupos opcionalmente sustituidos pueden sustituirse con tantos sustituyentes opcionales como puedan acomodarse reemplazando un átomo de hidrógeno por un sustituyente distinto de hidrógeno en cualquier átomo de carbono o nitrógeno disponible. Comúnmente, el número de sustituyentes opcionales (cuando están presentes) varía de 1 a 3. Como se usa aquí, la expresión "opcionalmente sustituido" se usa indistintamente con la frase "sustituido o no sustituido", o con el término "(no)sustituido".

Cuando se muestra que un grupo de variables está opcionalmente unido a una posición, por ejemplo $(R^4)_x$ en la reivindicación 1, en la que x es 0, entonces el hidrógeno puede estar en la posición incluso si no se menciona en la definición del grupo variable.

La nomenclatura de los sustituyentes en la presente descripción usa terminología reconocida que proporciona concisión al transmitir con precisión a los expertos en la técnica la estructura química. En aras de la concisión, se pueden omitir los descriptores localizantes.

A menos que se indique lo contrario, los anillos y sistemas anulares heterocíclicos están unidos al resto de la Fórmula 1 a través de cualquier átomo de carbono o nitrógeno disponible mediante la sustitución de un hidrógeno en dicho átomo de carbono o nitrógeno.

Los compuestos de la presente invención pueden existir como uno o más estereoisómeros. Los estereoisómeros son isómeros de constitución idéntica pero que difieren en la disposición de sus átomos en el espacio, e incluyen enantiómeros, diastereómeros, isómeros *cis* y *trans* (también conocidos como isómeros geométricos) y atropisómeros. Los atropisómeros resultan de la rotación restringida alrededor de enlaces sencillos, donde la barrera rotacional es lo suficientemente alta como para permitir el aislamiento de las especies isoméricas. Un experto en la técnica apreciará que un estereoisómero puede ser más activo y/o puede exhibir efectos beneficiosos cuando se enriquece con respecto a los otros estereoisómeros, o cuando se separa de los otros estereoisómeros. Además, el experto sabe cómo separar, enriquecer y/o preparar de manera selectiva dichos estereoisómeros. Para una discusión completa de todos los aspectos del estereoisomerismo, véase Ernest L. Eliel y Samuel H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, 1994.

Los compuestos de esta invención pueden existir como uno o más isómeros conformacionales debido a la rotación restringida alrededor del enlace de amida (por ejemplo, $C(=O)-N$) en la Fórmula 1. La invención comprende mezclas de isómeros conformacionales. Además, esta invención incluye compuestos que están enriquecidos en un conformero respecto a los otros.

Esta invención comprende todos los estereoisómeros, isómeros conformacionales y mezclas de los mismos en todas las proporciones, así como formas isotópicas tales como compuestos deuterados.

Un experto en la técnica apreciará que no todos los heterociclos que contienen nitrógeno pueden formar *N*-óxidos, ya que el nitrógeno requiere un par solitario disponible para la oxidación al óxido; un experto en la técnica reconocerá aquellos heterociclos que contienen nitrógeno que pueden formar *N*-óxidos. Un experto en la técnica también reconocerá que las aminas terciarias pueden formar *N*-óxidos. Un experto en la técnica conoce muy bien los métodos sintéticos para la preparación de *N*-óxidos de heterociclos y aminas terciarias y estos incluyen la oxidación de heterociclos y aminas terciarias con peroxiacidos tales como ácido peracético y *m*-cloroperbenzoico (MCPBA), peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos de alquilo tales como hidroperóxido de *t*-butilo, perborato de sodio y dioxiranos tales como dimetildioxirano. Estos métodos para la preparación de *N*-óxidos se han descrito y revisado ampliamente en la bibliografía, véase, por ejemplo: T. L. Gilchrist en *Comprehensive Organic Synthesis*, tomo 7, páginas 748-750, S. V. Ley, Ed., Pergamon Press; M. Tisler y B. Stanovnik en *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, tomo 3, páginas 18-20, A. J. Boulton y A. McKillop, Eds., Pergamon Press; M. R. Grimmett y B. R. T. Keene en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, tomo 43, páginas 149-161, A. R. Katritzky, Ed., Academic Press; M. Tisler y B. Stanovnik en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, tomo 9, páginas 285-291, A. R. Katritzky y A. J. Boulton, Eds., Academic Press; y G. W. H. Cheeseman y E. S. G. Werstiuk en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, tomo 22, páginas 390-392, A. R. Katritzky y A. J. Boulton, Eds., Academic Press.

Un experto en la técnica reconoce que, debido a que en el entorno y en condiciones fisiológicas las sales de los compuestos químicos están en equilibrio con sus correspondientes formas no salinas, las sales comparten la utilidad biológica de las formas no salinas. Por tanto, una amplia variedad de sales de los compuestos de Fórmula 1 son útiles para el control de enfermedades vegetales causadas por patógenos fúngicos de las plantas (es decir, son adecuadas desde el punto de vista agrícola). Las sales de un compuesto de Fórmula 1 incluyen sales de adición de ácidos con ácidos inorgánicos u orgánicos tales como ácidos bromhídrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico, sulfúrico, acético, butírico, fumárico, láctico, maleico, malónico, oxálico, propiónico, salicílico, tartárico, 4-toluenosulfónico, o valérico. Cuando un compuesto de Fórmula 1 contiene un resto ácido tal como un ácido carboxílico o fenol, las sales también incluyen las formadas con bases orgánicas o inorgánicas tales como piridina, trietilamina o amoniaco, o amidas, hidruros, hidróxidos o carbonatos de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio o bario. Por consiguiente, la presente invención comprende compuestos seleccionados de Fórmula 1, *N*-óxidos y sales, solvatos e hidratos agrícolamente adecuados de los mismos.

Los compuestos seleccionados entre la Fórmula 1, estereoisómeros, tautómeros, *N*-óxidos y sales de estos, existen habitualmente en más de una forma y, por lo tanto, la Fórmula 1 incluye todas las formas cristalinas y no cristalinas de los compuestos que representa la Fórmula 1. Las formas no cristalinas incluyen formas de realización que son sólidas tales como ceras y gomas, así como también formas de realización que son líquidas tales como soluciones y masas fundidas. Las formas cristalinas incluyen formas de realización que representan esencialmente un único tipo de cristal y formas de realización que representan una mezcla de polimorfos (es decir, diferentes tipos cristalinos). El término "polimorfo" se refiere a una forma cristalina particular de un compuesto químico que puede cristalizar en diferentes formas cristalinas, teniendo estas formas diferentes disposiciones y/o conformaciones de las moléculas en la red cristalina. Aunque los polimorfos pueden tener la misma composición química, también pueden diferir en composición debido a la presencia o ausencia de agua cocrystalizada u otras moléculas, que pueden estar débil o fuertemente unidas en la red. Los polimorfos pueden diferir en propiedades químicas, físicas y biológicas como la forma del cristal, la densidad, la dureza, el color, la estabilidad química, el punto de fusión, la higroscopicidad, la suspensibilidad, la velocidad de disolución y la disponibilidad biológica. Un experto en la técnica apreciará que un polimorfo de un compuesto representado por la Fórmula 1 puede mostrar efectos beneficiosos (por ejemplo, ser adecuado para la preparación de formulaciones útiles, mejor rendimiento biológico) respecto a otro polimorfo o una mezcla de polimorfos del mismo compuesto representado por la Fórmula 1. La preparación y el aislamiento de un polimorfo particular de un compuesto representado por la Fórmula 1 se pueden lograr mediante procedimientos conocidos por los expertos en la técnica, que incluyen, por ejemplo, cristalización utilizando temperaturas y disolventes seleccionados. Para un análisis exhaustivo del polimorfismo, véase R. Hilfiker, Ed., *Polymorphism in the Pharmaceutical Industry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

Los compuestos aquí, y sus sales agrícolamente aceptables, pueden existir en un continuo de estados sólidos que oscilan desde completamente amorfos hasta completamente cristalinos. También pueden existir en formas solvatadas y no solvatadas. El término "solvato" describe un complejo molecular que comprende el compuesto y una o más moléculas de disolvente agrícolamente aceptables (por ejemplo, EtOH). El término "hidrato" es un solvato en el que el disolvente es agua. Los solvatos agrícolamente aceptables incluyen aquellos en los que el disolvente puede estar sustituido isotópicamente (por ejemplo, D₂O, d₆-acetona, d₆-DMSO).

Un sistema de clasificación actualmente aceptado para solvatos e hidratos de compuestos orgánicos es aquel que distingue entre solvatos e hidratos coordinados con iones metálicos, de canal, y de sitio aislado. Véase, por ejemplo, K. R. Morris (H. G. Brittain ed.) *Polymorphism in Pharmaceutical Solids* (1995). Los solvatos e hidratos de sitio aislado son aquellos en los que las moléculas de disolvente (por ejemplo, agua) están aisladas del contacto directo entre sí mediante moléculas intermedias del compuesto orgánico. En los solvatos de canal, las moléculas de disolvente se encuentran en canales de red en los que están junto a otras moléculas de disolvente. En los solvatos coordinados con iones metálicos, las moléculas de disolvente están enlazadas al ion metálico.

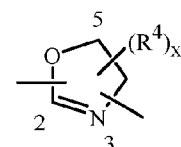
Las realizaciones de la presente invención como se describen en el Sumario de la Invención incluyen las que se describen a continuación. En las siguientes Realizaciones, la Fórmula 1 incluye estereoisómeros, *N*-óxidos, hidratos y sales de los mismos, y la referencia a "un compuesto de Fórmula 1" incluye las definiciones de sustituyentes especificadas en el Sumario de la Invención, a menos que se definan posteriormente en las Realizaciones.

Realización 8. Un compuesto de Fórmula I en la que R¹ es -C(=O)NR^{2a}R^{2b}; o alquilcarbonilo de C₂-C₃, cada uno opcionalmente sustituido con hasta 1 sustituyente seleccionado de R³

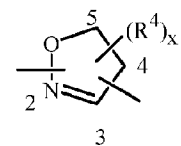
Realización 9. Un compuesto de la Realización 8 en el que R¹ es -C(=O)NR^{2a}R^{2b}.

Realización 13. Un compuesto de Fórmula 1 en la que A se selecciona de A-25 o A-29 como se muestra en la Exposición A

Exposición A



A-25



A-29

en las que uno de los enlaces flotantes está conectado a R¹ a través de cualquier átomo de carbono disponible del anillo representado, y el otro enlace flotante está conectado a J a través de cualquier átomo de carbono disponible del anillo representado; y x es 0.

Realización 22. Un compuesto de la Realización 21 en el que A es A-25.

Realización 23. Un compuesto de la Realización 21 en el que A es A-29.

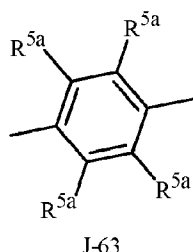
Realización 25. Un compuesto de la Realización 22 en el que la posición 4 de A-25 está conectada a R¹, y la posición 2 de A-25 está conectada a J.

Realización 26. Un compuesto de la Realización 22 en el que la posición 2 de A-25 está conectada a R¹, y la posición 5 de A-25 está conectada a J.

Realización 27. Un compuesto de la Realización 23 en el que la posición 3 de A-29 está conectada a R¹, y la posición 5 de A-29 está conectada a J.

Realización 31. Un compuesto de Fórmula 1 en la que J es J-63 como se muestra en el Exposición B

Exposición B



en la que el enlace que se proyecta hacia la izquierda está enlazado a A, y el enlace que se proyecta hacia la derecha está enlazado al anillo de oxadiazol en la Fórmula 1; y cada R^{5a} es independientemente H o R⁵; siempre que como máximo sólo dos sustituyentes R^{5a} sean distintos de H

Realización 42. Un compuesto de la Realización 31 en el que R^{5a} es H.

Realización 45. Un compuesto de la Realización 8 en el que R^{2a} es H, alquilo de C₁-C₄, haloalquilo de C₁-C₄, alcoialquilo de C₂-C₄, alquilsulfonilo de C₁-C₃, alquiltioalquilo de C₂-C₄, alquilcarbonilo de C₂-C₃, alcoxicarbonilo de C₂-C₃, alquilaminocarbonilo de C₂-C₃ o dialquilaminocarbonilo de C₃-C₄.

Realización 46. Un compuesto de la Realización 45 en el que R^{2a} es H, alquilo de C₁-C₄, haloalquilo de C₁-C₄, alcoialquilo de C₂-C₄, alquilcarbonilo de C₂-C₃ o alcoxicarbonilo de C₂-C₃.

Realización 52. Un compuesto de la Realización 8 en el que R^{2b} es H, alquilo de C₁-C₃, haloalquilo de C₁-C₃, alcoialquilo de C₂-C₄, alquiltioalquilo de C₂-C₄, alquilaminoalquilo de C₂-C₄ o dialquilaminoalquilo de C₃-C₆.

Realización 53. Un compuesto de la Realización 52 en el que R^{2b} es H, alquilo de C₁-C₃, haloalquilo de C₁-C₃, alcoialquilo de C₂-C₄ o alquiltioalquilo de C₂-C₄.

Realización 56. Un compuesto de la Realización 8 en el que cada R³ es independientemente halógeno, hidroxilo, ciano, alquilo de C₁-C₂, haloalquilo de C₁-C₂, alcoxi de C₁-C₂, haloalcoxi de C₁-C₂, alquiltio de C₁-C₂, alquilsulfonilo de C₁-C₂, alquilsulfonilo de C₁-C₂, haloalquilsulfonilo de C₁-C₂, alquilcarbonilo de C₂-C₃, haloalquilcarbonilo de C₂-C₃, alcoxicarbonilo de C₂-C₃, alquilaminocarbonilo de C₂-C₃ o dialquilaminocarbonilo de C₃-C₅.

Realización 57. Un compuesto de la Realización 56 en el que cada R³ es independientemente halógeno, alquilo de C₁-C₂, alcoxi de C₁-C₂, alquiltio de C₁-C₂, alquilsulfonilo de C₁-C₂, alquilsulfonilo de C₁-C₂, alquilcarbonilo de C₂-C₃, alcoxicarbonilo de C₂-C₃, alquilaminocarbonilo de C₂-C₃ o dialquilaminocarbonilo de C₃-C₅.

Realización 58. Un compuesto de la Realización 57 en el que cada R³ es independientemente halógeno, alquilo de C₁-C₂, alcoxi de C₁-C₂, alquilcarbonilo de C₂-C₃ o alcoxicarbonilo de C₂-C₃.

Realización 72. Un compuesto de Fórmula 1

en la que cada R⁵ es independientemente halógeno, ciano, alquilo de C₁-C₄, haloalquilo de C₁-C₄ o alcoxi de C₁-C₄.

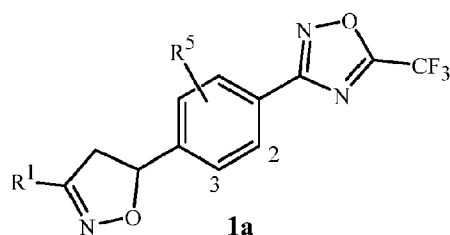
Realización 73. Un compuesto de la Realización 72 en el que cada R⁵ es independientemente halógeno, ciano, alquilo de C₁-C₃, haloalquilo de C₁-C₃ o alcoxi de C₁-C₃.

5 Realización 74. Un compuesto de la Realización 73 en el que cada R⁵ es independientemente halógeno, ciano, alquilo de C₁-C₂, haloalquilo de C₁-C₂ o alcoxi de C₁-C₂.

Realización 75. Un compuesto de la Realización 74 donde cada R⁵ es independientemente halógeno.

10 Realización 76. Un compuesto de la Realización 75 en el que cada R⁵ es independientemente Cl o F.

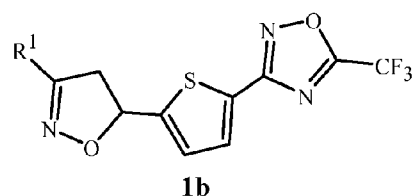
Realizaciones específicas incluyen compuestos de Fórmula 1a en la que R¹ y R⁴ se definen de la siguiente manera:



15 Un guión ("-") en la columna de R⁵ indica que no hay sustituyentes R⁵.

R ¹	R ⁵
<i>n</i> -PrNHC(=O)	-
(Me) ₂ NC(=O)	2-F
MeOCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	3-F
(Me) ₂ NC(=O)	3-F

20 Realizaciones específicas también incluyen compuestos de Fórmula 1b en la que R¹ se define de la siguiente manera:



R¹

(Et)₂NC(=O)

i-PrNHC(=O)

N≡CCH₂NHC(=O)

CH≡CCH₂NHC(=O)

n-PrNHC(=O)

MeOCH₂CH₂NHC(=O)

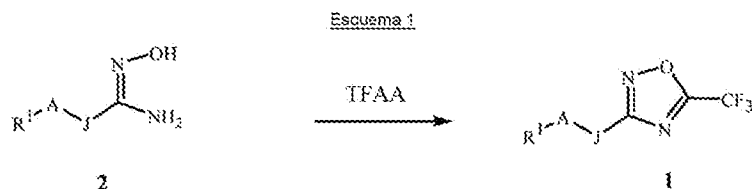
Esta invención proporciona una composición fungicida que comprende un compuesto de Fórmula 1 (incluidos todos los estereoisómeros, *N*-óxidos, hidratos y sales de los mismos), y al menos otro fungicida. Cabe destacar, como realizaciones de dichas composiciones, las composiciones que comprenden un compuesto correspondiente a cualquiera de las realizaciones de compuestos descritas anteriormente.

Esta invención proporciona una composición fungicida que comprende un compuesto de Fórmula 1 (incluidos todos los estereoisómeros, *N*-óxidos, hidratos y sales de los mismos) (es decir, en una cantidad fungicidamente eficaz), y al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos. Cabe destacar, como realizaciones de dichas composiciones, las composiciones que comprenden un compuesto correspondiente a cualquiera de las realizaciones de compuestos descritas anteriormente.

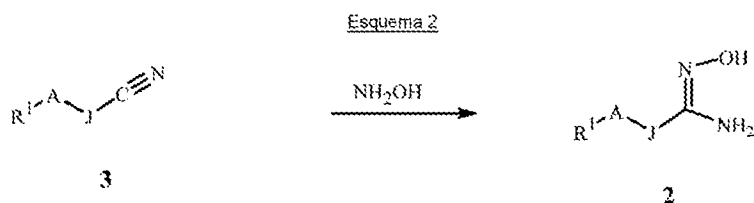
Esta invención proporciona un método para controlar enfermedades de plantas causadas por patógenos fúngicos de plantas, que comprende aplicar a la planta o porción de la misma, o a la semilla de la planta, una cantidad fungicidamente eficaz de un compuesto de Fórmula 1 (incluidos todos los estereoisómeros, *N*-óxidos, hidratos y sales de los mismos). Como realizaciones de tales métodos, caben destacar los métodos que comprenden aplicar una cantidad fungicidamente eficaz de un compuesto correspondiente a cualquiera de las realizaciones de compuestos descritas anteriormente. Son de particular interés las realizaciones en las que los compuestos se aplican como composiciones de esta invención.

Pueden usarse uno o más de los siguientes procedimientos y variaciones tal como se describen en los Esquemas 1-4 para preparar los compuestos de Fórmula 1. Las definiciones de R^1 , A y J en los compuestos de Fórmulas 1-7 a continuación son como se definen anteriormente en el Sumario de la invención, a menos que se indique lo contrario.

Como se muestra en el Esquema 1, los compuestos de Fórmula 1 se pueden preparar haciendo reaccionar oximas de amida de Fórmula 2 con anhídrido trifluoroacético (TFAA) o equivalente. La reacción se puede llevar a cabo sin disolventes distintos de los compuestos de Fórmula 2 y TFAA. Más típicamente, la reacción se lleva a cabo en una fase líquida con un disolvente tal como tetrahidrofurano, acetonitrilo o tolueno a una temperatura entre alrededor de 0 y 100°C, opcionalmente en presencia de una base tal como piridina o trimetilamina. En la técnica se conoce la preparación de anillos de oxadiazol mediante este método y otros; véase, por ejemplo, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 6, Parte 4B, páginas 365-391, Kevin T. Potts editor, Pergamon Press, Nueva York, 1984. El método del Esquema 1 se ilustra en el Etapa C del Ejemplo 5.



Como se muestra en el Esquema 2, las oximas de Fórmula 2 pueden prepararse a partir de los correspondientes nitrilos de Fórmula 3 e hidroxilamina o una sal de hidroxilamina (por ejemplo, hidrocloruro de hidroxilamina) en un disolvente tal como etanol o metanol a temperaturas que oscilan de alrededor de 0 y 80°C. La hidroxilamina se puede usar en forma de disolución en agua; o, alternatively, la hidroxilamina puede generarse in situ tratando una sal ácida de hidroxilamina con una base tal como un hidróxido o carbonato de metal alcalino, preferiblemente hidróxido de sodio o carbonato de sodio. Las sales de hidroxilamina incluyen sales que la hidroxilamina forma con ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido fosfórico, o con ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y ácidos sulfónicos. El presente Ejemplo 5, Etapa B, ilustra la preparación de una oxima de Fórmula 2 usando hidroxilamina acuosa.



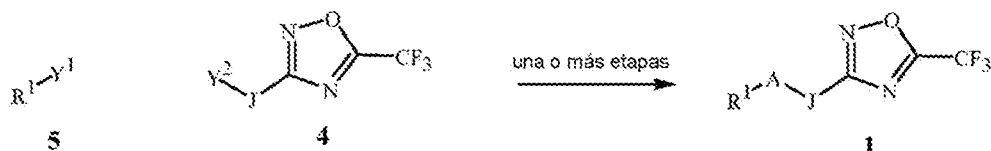
Los compuestos de Fórmula 1 también se pueden preparar mediante reacción de un compuesto adecuadamente funcionalizado de Fórmula 4 con un compuesto adecuadamente funcionalizado de Fórmula 5 como se muestra en el Esquema 3. Los grupos funcionales Y¹ y Y² se seleccionan de, pero no se limitan a, restos tales como aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos, amidas, tioamidas, nitrilos, aminas, alcoholes, tioles, hidrazinas, oximas, amidinas, oximas de amida, olefinas, acetilenos, haluros, haluros de alquilo, metanosulfonatos, trifluorometanosulfonatos, ácidos borónicos, boronatos, y similares, que bajo las condiciones de reacción apropiadas, permitirán la construcción de los diversos anillos A heterocíclicos. En otro ejemplo, la reacción de un compuesto de Fórmula 5, en la que Y¹ es un resto clorooxima, con un compuesto de Fórmula 4, en la que Y² es un grupo vinilo, en presencia de una base, dará un compuesto de Fórmula 1 en la que A es un anillo de isoxazolina, como se ilustra en los presentes Ejemplos 1 (Etapa C) y 2. Asimismo, la reacción de un compuesto de Fórmula 4, en la que Y² es un resto clorooxima, con un compuesto de Fórmula 5, en la que Y¹ es un grupo vinilo, en presencia de una base, dará un compuesto de Fórmula 1 en la que A es también una isoxazolina, como se ilustra en la Etapa D del Ejemplo 6.

La bibliografía sintética describe muchos métodos generales para formar anillos heteroaromáticos de 5 miembros y anillos heterocíclicos parcialmente saturados de 5 miembros (por ejemplo, A-25 y A-29); véase, por ejemplo, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Volúmenes 4-6, A. R. Katritzky y C. W. Rees editores jefes, Pergamon Press,

Oxford, 1984; Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, Volúmenes 2-4, A. R. Katritzky, C. W. Rees y E. F. V. Scriven editores jefes, Pergamon Press, Oxford, 1996; y la serie, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, E. C. Taylor, editor, Wiley, Nueva York. Un experto en la técnica puede determinar fácilmente el grupo funcional apropiado necesario para Y¹ y Y² para construir el anillo A heterocíclico deseado.

5

Esquema 3



en el que Y¹ y Y² son grupos funcionales adecuados capaces

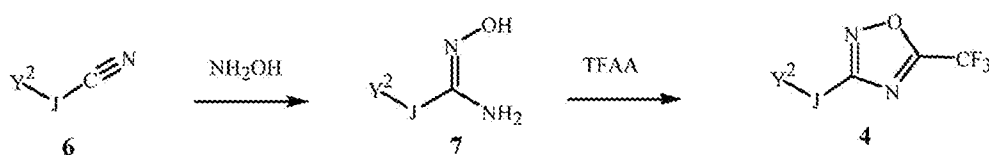
10

de sufrir transformación para formar el anillo A deseado

Como se muestra en el Esquema 4, los compuestos de Fórmula 4 se pueden preparar haciendo reaccionar nitrilos de Fórmula 6 con hidroxilamina para dar las oximas de amida de Fórmula 7 usando condiciones análogas a las descritas en el Esquema 2. El tratamiento de compuestos de Fórmula 7 con anhídrido trifluoroacético, análogo a la transformación representada en el Esquema 1, proporciona compuestos de Fórmula 4. Los nitrilos de Fórmula 6 son conocidos o pueden prepararse mediante métodos conocidos en la técnica. El presente Ejemplo 1, Etapas A-B, ilustran el método del Esquema 4.

15

Esquema 4



20

en el que Y² es un grupo funcional adecuado capaz de

en procedimiento de transformación para formar el anillo A deseado

25

Se reconoce que algunos reactivos y condiciones de reacción descritos anteriormente para la preparación de los compuestos de Fórmula 1 pueden no ser compatibles con determinadas funcionalidades presentes en los intermedios. En estos casos, la incorporación de secuencias de protección/desprotección o de interconversiones de grupos funcionales en la síntesis ayudará a obtener los productos deseados. El uso y elección de los grupos protectores será evidente para un experto en síntesis química (véase, por ejemplo, T. W. Greene y P. G. M. Wuts, Protective Groups in Organic Synthesis, 2ª ed.; Wiley: Nueva York, 1991). Un experto en la técnica reconocerá que, en algunos casos, después de la introducción de un reactivo dado como se muestra en cualquier esquema individual, puede ser necesario realizar etapas de síntesis de rutina adicionales, no descritas en detalle, para completar la síntesis de compuestos de Fórmula 1. Un experto en la técnica también reconocerá que puede ser necesario realizar una combinación de los pasos ilustrados en los esquemas anteriores en un orden distinto al implicado por la secuencia particular presentada para preparar los compuestos de Fórmula 1.

30

35

Un experto en la técnica también reconocerá que los compuestos de Fórmula 1 y los intermedios descritos en el presente documento se pueden someter a diversas reacciones electrófilas, nucleófilas, radicalarias, organometálicas, de oxidación y de reducción para añadir sustituyentes o modificar sustituyentes existentes.

40

Sin entrar en más detalles, se cree que un experto en la técnica que utilice la descripción anterior puede emplear la presente invención en toda su extensión. Los siguientes Ejemplos, por lo tanto, deben interpretarse como meramente ilustrativos y no limitativos de la descripción de ninguna manera. Los pasos en los siguientes Ejemplos ilustran un procedimiento para cada paso en una transformación sintética global y el material de partida para cada paso puede no haberse preparado necesariamente mediante una ejecución preparativa particular cuyo procedimiento se describa en otros Ejemplos o Pasos. Los porcentajes son en peso, excepto para mezclas de disolventes cromatográficos o donde se indique lo contrario. Las partes y los porcentajes de las mezclas de disolventes cromatográficos son en volumen, a menos que se indique lo contrario. Los espectros de RMN ¹H se informan en ppm campo abajo de tetrametilsilano; s" significa singlete, "t" significa triplete, "m" significa multiplete, y "br s" significa singlete amplio. Los espectros de RMN ¹⁹F se informan en ppm usando triclorofluorometano como referencia.

45

50

EJEMPLO 1**Preparación de 4,5-dihidro-*N,N*-dimetil-5-[4-[5-(trifluorometil)-1,2,4-oxadiazol-3-il]fenil]-3-isoxazolcarboxamida (Compuesto 67)****Etapas A: Preparación de 4-etenil-*N*-hidroxibencenocarboximidamida**

Una mezcla de 4-etenilbenzonitrilo (3,46 g, 50 mmol) e hidroxilamina (disolución acuosa al 50%, 5,0 ml, 80 mmol) en etanol absoluto (25 ml) se agitó a temperatura ambiente durante 16 h, y entonces se concentró a presión reducida. El material resultante se diluyó con acetonitrilo (50 ml) y se concentró a presión reducida (2x), para proporcionar el compuesto del título como un sólido blanco.

Etapas B: Preparación de 3-(4-etenilfenil)-5-(trifluorometil)-1,2,4-oxadiazol

A una mezcla de 4-etenil-*N*-hidroxibencenocarboximidamida (es decir, el producto de la Etapa A) (50 mmol) y piridina (5 ml, 60 mmol) en tetrahidrofurano (60 ml) a 0°C se le añadió gota a gota durante 30 minutos anhídrido trifluoroacético (8,25 ml, 60 mmol) en tetrahidrofurano (20 ml). La mezcla de reacción se calentó a 70°C durante 2 h, se enfrió hasta temperatura ambiente, y se dejó en agitación durante la noche. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida, se diluyó con éter dietílico y se filtró, enjuagando con éter dietílico. Los filtrados combinados se lavaron con agua, disolución acuosa de ácido clorhídrico (1 N), disolución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, disolución acuosa saturada de cloruro de sodio, se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y se concentraron a presión reducida para proporcionar el compuesto del título como un sólido blanco (11,23 g).

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 5.41 (m, 1H), 5.89 (m, 1H), 6.79 (m, 1H), 7.55 (m, 2H), 8.08 (m, 2H).

RMN ¹⁹F (CDCl₃): δ -65,38.

Etapas C: Preparación de 4,5-dihidro-*N,N*-dimetil-5-[4-[5-(trifluorometil)-1,2,4-oxadiazol-3-il]fenil]-3-isoxazolcarboxamida

Una mezcla de 3-(4-etenilfenil)-5-(trifluorometil)-1,2,4-oxadiazol (es decir, el producto de la Etapa B) (0,72 g, 3,0 mmol), cloruro de 2-(dimetilamino)-*N*-hidroxi-2-oxoetanimidoilo (0,50 g, 3,3 mmol) y bicarbonato de sodio (1,1 g, 13 mmol) en acetato de etilo (30 ml) se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se filtró, se lavó con acetato de etilo, y los filtrados combinados se concentraron a presión reducida para proporcionar un aceite incoloro (1,1 g), que cristalizó al dejar reposar. El material resultante se recrystalizó en etanol para proporcionar el compuesto del título, un compuesto de la presente invención, como agujas incoloras que se funden a 85-86°C.

¹H NMR (CDCl₃): δ 3.08 (s, 3H), δ 3.32 (s, 3H), 3.35 (m, 1H), 3.79 (m, 1H), 5.70 (m, 1H), 7.50 (m, 2H), 8.12 (m, 2H).

RMN ¹⁹F (CDCl₃): δ 65,35.

EJEMPLO 2**Preparación de 4,5-dihidro-5-[4-[5-(trifluorometil)-1,2,4-oxadiazol-3-il]fenil]-3-isoxazolcarboxilato de etilo (Compuesto 66)**

Una mezcla de 3-(4-etenilfenil)-5-(trifluorometil)-1,2,4-oxadiazol (es decir, el producto del Ejemplo 1, Etapa B) (3,6 g, 15 mmol), 2-cloro-2-(hidroxiimino)acetato de etilo (2,3 g, 15 mmol) y bicarbonato de sodio (3,8 g, 45 mmol) en acetato de etilo (100 ml) se agitó a temperatura ambiente. Después de 3 días, se añadió más 2-cloro-2-(hidroxiimino)acetato de etilo (0,5 g) a la mezcla de reacción, y se continuó agitando durante 24 h. La mezcla de reacción se filtró, se lavó con acetato de etilo, y los filtrados combinados se concentraron a presión reducida para proporcionar un aceite amarillo (6,0 g). El aceite se cristalizó en etanol para proporcionar el compuesto del título, un compuesto de la presente invención, como prismas de color amarillo claro que se funden a 63-65°C.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.39 (t, 3H), 3.22 (m, 1H), 3.71 (m, 1H), 4.38 (q, 2H), 5.86 (m, 1H), 7.50 (m, 2H), 8.15 (m, 2H).

RMN ¹⁹F (CDCl₃): δ 65,35.

EJEMPLO 3**Preparación de 4,5-dihidro-5-[4-[5-(trifluorometil)-1,2,4-oxadiazol-3-il]fenil]-3-isoxazolcarboxamida (Compuesto 41)**

Una mezcla de 4,5-dihidro-5-[4-[5-(trifluorometil)-1,2,4-oxadiazol-3-il]fenil]-3-isoxazolcarboxilato de etilo (es decir, el producto del Ejemplo 2) (1,0 g, 2,8 mmol) y amoníaco (7 M en metanol, 10 ml, 70 mmol) en metanol (20 ml) se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se filtró a través de un embudo de fritas, recogiendo un precipitado sólido. El sólido se lavó con metanol y se secó para proporcionar el compuesto del título, un compuesto de la presente invención, como un sólido blanco (0,85 g) que fundía a 204-205°C.

^1H NMR (CDCl_3): δ 3.22 (m, 1H), 3.75 (m, 1H), 5.48 (br s, 1H), 5.86 (m, 1H), 6.60 (br s, 1H), 7.50 (m, 2H), 8.18 (m, 2H).

RMN ^{19}F (CDCl_3): δ 65,34.

EJEMPLO 5**Preparación de 3-[4-(1,3-dioxolan-2-il)fenil]-5-(trifluorometil)-1,2,4-oxadiazol (Compuesto 81)****Etapas A: Preparación de 4-(1,3-dioxolan-2-il)benzonitrilo**

A una mezcla de 4-formbenzonitrilo (25,16 g, 191,9 mmol) en tolueno (250 ml) se añadió etilenglicol (35,73 g, 576 mmol) y ácido *p*-toluenosulfónico monohidratado (2,92 g, 15,3 mmol). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 18 h usando una trampa Dean-Stark para la eliminación azeotrópica de agua. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la mezcla de reacción se lavó con disolución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, disolución acuosa saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró, y se concentró a presión reducida para proporcionar el compuesto del título como un sólido blanco (33,6 g).

^1H NMR (CDCl_3): δ 4.04-4.13 (m, 4H), 5.85 (s, 1H), 7.57-7.62 (m, 2H), 7.66-7.70 (m, 2H).

Etapas B: Preparación de 4-(1,3-dioxolan-2-il)-N-hidroxibencenocarboximidamida

Una mezcla de 4-(1,3-dioxolan-2-il)benzonitrilo (es decir, el producto de la Etapa A) (33,6 g, 192 mmol) e hidroxilamina (disolución acuosa al 50%, 14 ml, 228 mmol) en etanol (200 ml) se calentó a 70°C durante 1 h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la mezcla de reacción se concentró a presión reducida. El material resultante se diluyó con acetonitrilo, y se concentró a presión reducida para proporcionar el compuesto del título como un sólido blanco (40,2 g).

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 3.91-4.09 (m, 4H), 5.74 (s, 1H), 5.77-5.88 (m, 2H), 7.42-7.44 (m, 2H), 7.68-7.71 (m, 2H), 9.67 (s, 1H).

Etapas C: Preparación de 3-[4-(1,3-dioxolan-2-il)fenil]-5-trifluorometil-1,2,4-oxadiazol

A una mezcla de 4-(1,3-dioxolan-2-il)-N-hidroxibencenocarboximidamida (es decir, el producto de la etapa B) (40,2 g, 192 mmol) y piridina (18,3 ml, 226 mmol) en acetonitrilo (350 ml) a 0°C se añadió gota a gota anhídrido trifluoroacético (28,8 ml, 207 mmol) durante 10 minutos. La mezcla de reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente, y se agitó durante la noche. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida, y se repartió entre diclorometano y agua. La capa orgánica se separó y se lavó con disolución acuosa saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró, y se concentró a presión reducida. El material resultante se purificó mediante cromatografía en gel de sílice (eluyendo con un gradiente de 0 a 100% de acetato de etilo en hexanos) para proporcionar el compuesto del título, un compuesto de la presente invención, como un sólido blanco que funde a 53-55°C.

^1H NMR (CDCl_3): δ 4.05-4.23 (m, 4H), 5.88 (s, 1H), 7.65 (d, 2H), 8.14 (d, 2H).

RMN ^{19}F (CDCl_3): δ -65,36.

EJEMPLO 6**Preparación de 4,5-dihidro-N,N-dimetil-3-[4-[5-(trifluorometil)-1,2,4-oxadiazol-3-il]fenil]-5-isoxazolcarboxamida (Compuesto 64)****Etapas A: Preparación de 4-[5-(trifluorometil)-1,2,4-oxadiazol-3-il]benzaldehído**

Una mezcla de 3-[4-(1,3-dioxolan-2-il)fenil]-5-trifluorometil-1,2,4-oxadiazol (es decir, el producto del Ejemplo 5) (2,48 g, 8,67 mmol) en tetrahidrofurano (25 ml), agua (25 ml) y ácido clorhídrico concentrado (25 ml) se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo (100 ml), las capas se separaron, y la capa orgánica se lavó con agua y disolución acuosa saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró, y se concentró a presión reducida para proporcionar el compuesto del título como un sólido blanco (2,09 g) que funde a 50-52°C.

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.04-8.06 (m, 2H) 8.31-8.33 (m, 2H) 10.12 (s, 1H).

Etapla B: Preparación de oxima de 4-[5-(trifluorometil)-1,2,4-oxadiazol-3-il]benzaldehído

Una mezcla de 4-[5-(trifluorometil)-1,2,4-oxadiazol-3-il]benzaldehído (es decir, el producto de la Etapa A) (2,59 g, 10,7 mmol) e hidroxilamina (disolución acuosa al 50%, 1 ml, 16 mmol) en etanol (30 ml) se agitó a temperatura ambiente durante 2 h, y después se concentró a presión reducida. El material resultante se diluyó con acetonitrilo (50 ml) y se concentró a presión reducida (2x) para proporcionar el compuesto del título como un sólido blanco (2,74 g) que funde a 110-112°C.

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.72-7.76 (m, 2H), 7.76-7.82 (m, 1H), 8.12- 8.17 (m, 2H), 8.18-8.22 (m, 1H).

RMN ¹⁹F (CDCl₃) δ -65,35.

Etapla C: Preparación de cloruro de *N*-hidroxi-4-[5-(trifluorometil)-1,2,4-oxadiazol-3-il]bencenocarboximidoilo

A una mezcla de oxima de 4-[5-(trifluorometil)-1,2,4-oxadiazol-3-il]benzaldehído (es decir, el producto de la Etapa B) (2,74 g, 10,7 mmol) en *N,N*-dimetilformamida (20 ml) se añadió en porciones *N*-clorosuccinimida (1,60 g, 11,8 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se diluyó con éter dietílico, y se lavó con agua (3x) y disolución acuosa saturada de cloruro de sodio. La capa orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró, y se concentró a presión reducida para proporcionar el compuesto del título como un sólido blanco (3,04 g) que funde 105-106°C.

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.03 (m, 2H), 8.09 (s, 1H), 8.16 (m, 2H).

RMN ¹⁹F (CDCl₃) δ -65,32.

Etapla D: Preparación de 4,5-dihidro-*N,N*-dimetil-3-[4-[5-(trifluorometil)-1,2,4-oxadiazol-3-il]fenil]-5-isoxazolcarboxamida

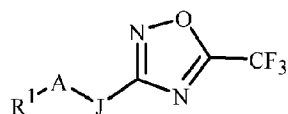
Una mezcla de cloruro de *N*-hidroxi-4-[5-(trifluorometil)-1,2,4-oxadiazol-3-il]bencenocarboximidoilo (es decir, el producto de la Etapa C) (0,30 g, 1,03 mmol), *N,N*-dimetil-2-propenamida (106 µl, 1,03 mmol) y bicarbonato de sodio (0,28 g, 3,3 mmol) en acetato de etilo (20 ml) se agitó durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró, y el filtrado se concentró a presión reducida para proporcionar un sólido blanco. El sólido se suspendió en éter dietílico, y se filtró para proporcionar el compuesto del título, un compuesto de la presente invención, como un sólido blanco (252 mg) que funde 204-205°C.

¹H NMR (CDCl₃): δ 3.04 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 3.38-3.46 (m, 1H), 4.26 (m, 1H), 5.46 (m, 1H), 7.84-7.88 (m, 2H) 8.15- 8.19 (m, 2H).

RMN ¹⁹F (CDCl₃) δ -65,34.

Mediante los procedimientos descritos aquí, junto con métodos conocidos en la técnica, se pueden preparar los siguientes compuestos de las Tablas 1, 1A-92A, 2 y 1B-92B. Las siguientes abreviaturas se usan en las Tablas: *t* significa terciario, *s* significa secundario, *n* significa normal, *i* significa iso, *c* significa ciclo, Me significa metilo, Et significa etilo, Pr significa propilo, *i*-Pr significa isopropilo, *c*-Pr significa ciclopropilo, Bu significa butilo, *i*-Bu significa isobutilo, *t*-Bu significa *terc*-butilo, y Ph significa fenilo.

Tabla 1



La definición de A en la siguiente tabla se muestra en la Exposición A anterior. Los números entre paréntesis después de A se refieren a los puntos de unión del anillo A. El primer número es el punto de unión a R¹, y el segundo número es el punto de unión a J. El sustituyente R⁴ unido a A es hidrógeno.

La definición de J en la siguiente Tabla se muestra en la Exposición B anterior. El sustituyente R⁵ unido a J es hidrógeno.

J es J-63.

J es J-63.

R ¹	A	R ¹	A
MeOC(=O)	A-25 (2,4)		
EtOC(=O)	A-25 (2,4)		
NH ₂ C(=O)	A-25 (2,4)		
MeNHC(=O)	A-25 (2,4)		
Me ₂ NC(=O)	A-25 (2,4)		
EtNHC(=O)	A-25 (2,4)		
<i>n</i> -PrNHC(=O)	A-25 (2,4)		
MeOCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	A-25 (2,4)		

J es J-63.

J es J-63.

R ¹	A	R ¹	A
Me ₂ NC(=O)	A-25 (2,4)		
MeOC(=O)	A-25 (2,5)	MeOC(=O)	A-29 (3,5)
EtOC(=O)	A-25 (2,5)	EtOC(=O)	A-29 (3,5)
NH ₂ C(=O)	A-25 (2,5)	NH ₂ C(=O)	A-29 (3,5)
MeNHC(=O)	A-25 (2,5)	MeNHC(=O)	A-29 (3,5)
Me ₂ NC(=O)	A-25 (2,5)	Me ₂ NC(=O)	A-29 (3,5)
EtNHC(=O)	A-25 (2,5)	EtNHC(=O)	A-29 (3,5)
<i>n</i> -PrNHC(=O)	A-25 (2,5)	<i>n</i> -PrNHC(=O)	A-29 (3,5)
MeOCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	A-25 (2,5)	MeOCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	A-29 (3,5)
Me ₂ NC(=O)	A-25 (2,5)	Me ₂ NC(=O)	A-29 (3,5)
MeOC(=O)	A-25 (4,2)	MeOC(=O)	A-29 (5,3)
EtOC(=O)	A-25 (4,2)	EtOC(=O)	A-29 (5,3)
NH ₂ C(=O)	A-25 (4,2)	NH ₂ C(=O)	A-29 (5,3)
MeNHC(=O)	A-25 (4,2)	MeNHC(=O)	A-29 (5,3)
Me ₂ NC(=O)	A-25 (4,2)	Me ₂ NC(=O)	A-29 (5,3)

EtNHC(=O)	A-25 (4,2)	EtNHC(=O)	A-29 (5,3)
<i>n</i> -PrNHC(=O)	A-25 (4,2)	<i>n</i> -PrNHC(=O)	A-29 (5,3)
MeOCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	A-25 (4,2)	MeOCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	A-29 (5,3)
Me ₂ NC(=O)	A-25 (4,2)	Me ₂ NC(=O)	A-29 (5,3)
MeOC(=O)	A-25 (5,2)		
EtOC(=O)	A-25 (5,2)		
NH ₂ C(=O)	A-25 (5,2)		
MeNHC(=O)	A-25 (5,2)		
Me ₂ NC(=O)	A-25 (5,2)		
EtNHC(=O)	A-25 (5,2)		
<i>n</i> -PrNHC(=O)	A-25 (5,2)		
MeOCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	A-25 (5,2)		
Me ₂ NC(=O)	A-25 (5,2)		

Formulación/Utilidad

Un compuesto de Fórmula 1 de esta invención (incluyendo *N*-óxidos, hidratos, y sales de los mismos) generalmente se usará como ingrediente activo fungicida en una composición, es decir, formulación, con al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos, que sirven como vehículo. Los ingredientes de la formulación o composición se seleccionan para que sean consistentes con las propiedades físicas del ingrediente activo, el modo de aplicación y los factores ambientales tales como el tipo de suelo, la humedad y la temperatura.

Formulaciones útiles incluyen composiciones tanto líquidas como sólidas. Las composiciones líquidas incluyen disoluciones (que incluyen concentrados emulsionables), suspensiones, emulsiones (que incluyen microemulsiones, emulsiones de aceite en agua, concentrados fluidos y/o suspoemulsiones) y similares, que opcionalmente pueden espesarse para dar geles. Los tipos generales de composiciones líquidas acuosas son el concentrado soluble, el concentrado en suspensión, la suspensión de cápsulas, la emulsión concentrada, la microemulsión, la emulsión de aceite en agua, el concentrado fluido y la suspoemulsión. Los tipos generales de composiciones líquidas no acuosas son concentrado emulsionable, concentrado microemulsionable, concentrado dispersable y dispersión en aceite.

Los tipos generales de composiciones sólidas son polvos finos, polvos, peletes, gránulos, pastillas, tabletas, películas cargadas (incluyendo recubrimientos de semillas), y similares, que pueden ser dispersables en agua ("humectables") o solubles en agua. Las películas y recubrimientos formados a partir de disoluciones formadoras de películas o suspensiones fluidas son particularmente útiles para el tratamiento de semillas. El ingrediente activo puede (micro)encapsularse y formarse además en una suspensión o formulación sólida; alternativamente, toda la formulación del ingrediente activo se puede encapsular (o "recubrir"). La encapsulación puede controlar o retrasar la liberación del principio activo. Un gránulo emulsionable combina las ventajas tanto de una formulación concentrada emulsionable como de una formulación granular seca. Composiciones de concentración elevada se utilizan principalmente como intermedios para su formulación adicional.

Formulaciones pulverizables normalmente se extienden en un medio adecuado antes de la pulverización. Dichas formulaciones líquidas y sólidas se formulan de modo que se diluyan fácilmente en el medio de pulverización, por lo general agua, pero ocasionalmente otro medio adecuado como un hidrocarburo aromático o parafínico o aceite vegetal. Los volúmenes de pulverización pueden variar de aproximadamente uno a varios miles de litros por hectárea, pero más habitualmente están comprendidos en el intervalo de aproximadamente diez a varios cientos de litros por hectárea. Las formulaciones pulverizables se pueden mezclar en tanque con agua u otro medio adecuado para tratamiento foliar mediante aplicación aérea o terrestre, o para aplicación al medio de cultivo de la planta. Formulaciones líquidas y secas se pueden dosificar directamente en los sistemas de riego por goteo o se pueden dosificar en el surco durante la plantación. Formulaciones líquidas y sólidas se pueden aplicar sobre las semillas de los cultivos y otra vegetación deseable como tratamientos de las semillas antes de plantarlas para proteger las raíces en desarrollo y otras partes subterráneas de las plantas y/o el follaje a través de la absorción sistémica.

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

	Porcentaje en peso		
	Principio activo	Diluyente	Tensioactivo
Polvos, comprimidos y gránulos solubles en agua y dispersables en agua	0.001-90	0-99.999	0-15
Soluciones, emulsiones, suspensiones y dispersiones oleosas (incluyendo los concentrados emulsionables)	1-50	40-99	0-50
Polvos finos	1-25	70-99	0-5
Gránulos y Microgránulos	0.001-95	5-99.999	0-15
Composiciones de Concentración Elevada	90-99	0-10	0-2

Diluyentes sólidos incluyen, por ejemplo, arcillas, tales como bentonita, montmorillonita, atapulgita y caolín, yeso, celulosa, dióxido de titanio, óxido de zinc, almidón, dextrina, azúcares (p. ej., lactosa, sacarosa), sílice, talco, mica, tierra de diatomeas, urea, carbonato de calcio, carbonato y bicarbonato de sodio y sulfato de sodio. Los diluyentes sólidos típicos se describen en Watkins et al., Handbook of Insecticida Dust Diluents and Carriers, 2.^a edición, Dorland Books, Caldwell, Nueva Jersey.

Los diluyentes líquidos incluyen, por ejemplo, agua, *N,N*-dimetilalcanamidas (por ejemplo, *N,N*-dimetilformamida), limoneno, dimetilsulfóxido, *N*-alquilpirrolidonas (por ejemplo, *N*-metilpirrolidinona), fosfatos de alquilo (por ejemplo, fosfato de trietilo), etilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, carbonato de propileno, carbonato de butileno, parafinas (por ejemplo, aceites minerales blancos, parafinas normales, isoparafinas), alquilbencenos, alquilnaftalenos, glicerina, triacetato de glicerol, sorbitol, hidrocarburos aromáticos, compuestos alifáticos desaromatizados, alquilbencenos, alquilnaftalenos, cetonas tales como ciclohexanona, 2-heptanona, isoforona y 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, acetatos tales como acetato de isoamilo, acetato de hexilo, acetato de heptilo, acetato de octilo, acetato de nonilo, acetato de tridecilo, y acetato de isobornilo, otros ésteres tales como ésteres de lactato alquilados, ésteres dibásicos, benzoatos de alquilo y arilo y γ -butirolactona, y alcoholes, que pueden ser lineales, ramificados, saturados o insaturados, tales como metanol, etanol, *n*-propanol, alcohol isopropílico, *n*-butanol, alcohol isobutílico, *n*-hexanol, 2-etilhexanol, *n*-octanol, decanol, alcohol isodecílico, isooctadecanol, alcohol cetílico, alcohol laurílico, alcohol tridecílico, alcohol oleílico, ciclohexanol, alcohol tetrahidrofurfurílico, alcohol diacetónico, cresol y alcohol bencílico. Los diluyentes líquidos también incluyen ésteres de glicerol de ácidos grasos saturados e insaturados (típicamente C_6 - C_{22}), tales como aceites de semillas vegetales y frutas (por ejemplo, aceites de oliva, ricino, linaza, sésamo, maíz, cacahuete, girasol, semilla de uva, cártamo, semilla de algodón, soja, colza, coco, y palmiste), grasas de origen animal (por ejemplo, sebo de vacuno, sebo de cerdo, manteca de cerdo, aceite de hígado de bacalao, aceite de pescado), y mezclas de los mismos. Diluyentes líquidos también incluyen ácidos grasos alquilados (por ejemplo, metilados, etilados, butilados), en los que los ácidos grasos pueden obtenerse por hidrólisis de ésteres de glicerol procedentes de fuentes vegetales y animales, y se pueden purificar por destilación. Los diluyentes líquidos típicos se describen en Marsden, Solvents Guide, 2^a ed., Interscience, Nueva York, 1950.

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

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

Tensioactivos aniónicos útiles incluyen, pero no se limitan a: ácidos alquilarilsulfónicos y sus sales; etoxilatos de alcohol o alquilfenol carboxilados; derivados de difenilsulfonato; lignina y derivados de lignina, tales como

lignosulfonatos; ácidos maleico o succínico o sus anhídridos; olefina sulfonatos; ésteres de fosfato, tales como ésteres de fosfato de alcoxilatos de alcohol, ésteres de fosfato de alcoxilatos de alquilfenol y ésteres de fosfato de etoxilatos de estirilfenol; tensioactivos a base de proteínas; derivados de sarcosina; estirilfenol éter sulfato; sulfatos y sulfonatos de aceites y ácidos grasos; sulfatos y sulfonatos de alquilfenoles etoxilados; sulfatos de alcoholes; sulfatos de alcoholes etoxilados; sulfonatos de aminas y amidas, tal como *N,N*-alquilauros; sulfonatos de benceno, cumeno, tolueno, xileno, y dodecilo, y tridecibencenos; sulfonatos de naftalenos condensados; sulfonatos de naftaleno y alquil naftaleno; sulfonatos de petróleo fraccionado; sulfosuccinamatos; y sulfosuccinatos y sus derivados, tales como sales de dialquilsulfosuccinato.

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

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

Las composiciones de la presente invención también pueden contener auxiliares de formulación y aditivos, conocidos por los expertos en la técnica como adyuvantes de formulación (se puede considerar que algunos de los mismos también actúan como diluyentes sólidos, diluyentes líquidos o tensioactivos). Dichos aditivos y auxiliares de formulación pueden controlar: el pH (amortiguadores), la formación de espuma durante el procesamiento (antiespumantes tales como poliorganosiloxanos), la sedimentación de ingredientes activos (agentes de suspensión), la viscosidad (espesantes tixotrópicos), el crecimiento microbiano en el recipiente (antimicrobianos), la congelación del producto (anticongelantes), el color (tintes/dispersiones de pigmentos), la eliminación por lavado (formadores de película o adhesivos), la evaporación (retardadores de evaporación), y otros atributos de la formulación. Formadores de película incluyen, por ejemplo, poli(acetatos de vinilo), copolímeros de poli(acetato de vinilo), copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo, poli(alcoholes vinílicos), copolímeros de poli(alcohol vinílico) y ceras. Ejemplos de auxiliares de formulación y aditivos incluyen los enumerados en el Volumen 2 de McCutcheon: Functional Materials, ediciones anuales internacional y norteamericana publicadas por McCutcheon's Division, The Manufacturing Confectioner Publishing Co.; y la publicación PCT WO 03/024222.

El compuesto de Fórmula 1 y cualesquiera otros ingredientes activos se incorporan típicamente a las presentes composiciones disolviendo el ingrediente activo en un disolvente o moliéndolo en un diluyente líquido o seco. Soluciones, incluyendo los concentrados emulsionables, se pueden preparar simplemente mezclando los ingredientes. Si el disolvente de una composición líquida destinada para su uso como concentrado emulsionable es inmiscible en agua, normalmente se añade un emulsionante para emulsionar el disolvente que contiene el ingrediente activo tras su dilución con agua. Las suspensiones espesas de ingredientes activos, con diámetros de partícula de hasta 2000 μm , se pueden moler en húmeda utilizando molinos de medios para obtener partículas con diámetros promedio inferiores a 3 μm . Las suspensiones densas acuosas se pueden convertir en concentrados en suspensión acabados (véase, por ejemplo, el documento U.S. 3.060.084) o se pueden procesar adicionalmente mediante secado por pulverización para formar gránulos dispersables en agua. Las formulaciones secas por lo general requieren procesos de molido en seco, que producen diámetros promedio de partículas comprendidos en el intervalo de 2 a 10 μm . Los polvos finos y los polvos se pueden preparar mezclando y, normalmente, moliendo (por ejemplo con un molino de martillo o un molino de energía de fluido). Los gránulos y microgránulos se pueden preparar pulverizando el material activo sobre soportes granulares preformados o mediante técnicas de aglomeración. Véanse Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, Diciembre 4, 1967, pág. 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4ª ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1963, págs. 8-57 y siguientes, y el documento WO 91/13546. Los microgránulos se pueden preparar tal como se describe en el documento U.S. 4.172.714. Los gránulos dispersables en agua e hidrosolubles se pueden preparar tal como se muestra en los documentos U.S. 4.144.050, U.S. 3.920.442 y DE 3.246.493. Los comprimidos se pueden preparar tal como se muestra en los documentos U.S. 5.180.587, U.S. 5.232.701 y U.S. 5.208.030. Las películas se pueden preparar tal como se muestra en los documentos GB 2.095.558 y U.S. 3.299.566.

Una realización de la presente invención se refiere a un método para controlar hongos patógenos, que comprende diluir con agua la composición fungicida de la presente invención (un compuesto de Fórmula 1 formulado con tensioactivos, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos, o una mezcla formulada de un compuesto de Fórmula 1 y al menos otro fungicida), y opcionalmente añadir un adyuvante para formar una composición diluida, y poner en contacto el patógeno fúngico o su entorno con una cantidad eficaz de dicha composición diluida.

Aunque una composición de pulverización formada diluyendo con agua una concentración suficiente de la presente composición fungicida puede proporcionar eficacia suficiente para controlar patógenos fúngicos, también se pueden añadir a las mezclas del tanque de pulverización productos adyuvantes formulados por separado. Estos adyuvantes adicionales se conocen comúnmente como "adyuvantes de pulverización" o "adyuvantes de mezcla en tanque", e incluyen cualquier sustancia mezclada en un tanque de pulverización para mejorar el rendimiento de un plaguicida o alterar las propiedades físicas de la mezcla de pulverización. Los adyuvantes pueden ser tensioactivos aniónicos o no iónicos, agentes emulsionantes, aceites de cultivos a base de petróleo, aceites de semillas derivados de cultivos, acidulantes, amortiguadores, espesantes o agentes antiespumantes. Los adyuvantes se utilizan para potenciar la eficacia (por ejemplo, disponibilidad biológica, adhesión, penetración, uniformidad de la cobertura y durabilidad de la protección), o minimizar o eliminar los problemas de aplicación de la pulverización asociados con la incompatibilidad, la espumación, el arrastre, la evaporación, la volatilización y la degradación. Para obtener un rendimiento óptimo, los adyuvantes se seleccionan teniendo en cuenta las propiedades del ingrediente activo, la formulación y la diana (por ejemplo, cultivos, plagas de insectos).

La cantidad de adyuvantes añadidos a las mezclas de pulverización está generalmente en el intervalo de alrededor de 2,5% a 0,1% en volumen. Las tasas de aplicación de los adyuvantes que se añaden a las mezclas de pulverización normalmente están comprendidas entre aproximadamente 1 y 5 l por hectárea. Ejemplos representativos de adyuvantes de pulverización incluyen: aceite de colza metilado al 47% en hidrocarburos líquidos Adigor® (Syngenta), heptametiltrisiloxano modificado con óxido de polialquileño Silwet® (Helena Chemical Company) y combinación de tensioactivos al 17% en aceite mineral a base de parafina al 83% Assist® (BASF).

Un método de tratamiento de semillas es pulverizar o espolvorear la semilla con un compuesto de la invención (es decir, como una composición formulada) antes de sembrar las semillas. Las composiciones formuladas para el tratamiento de semillas generalmente comprenden un agente adhesivo o formador de películas. Por lo tanto, normalmente una composición de recubrimiento de semillas de la presente invención comprende una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto de Fórmula 1 y un formador de película o agente adhesivo. Las semillas se pueden recubrir pulverizando un concentrado en suspensión fluido directamente en un lecho giratorio de semillas, y secando después las semillas. Como alternativa, se pueden pulverizar sobre la semilla otros tipos de formulación tales como polvos húmedos, soluciones, suspoemulsiones, concentrados emulsionables y emulsiones en agua. Este proceso es particularmente útil para aplicar recubrimientos de película sobre las semillas. Un experto en la técnica dispone de diversas máquinas y procedimientos de recubrimiento. Procesos adecuados incluyen los enumerados en P. Kusters et al., *Seed Treatment: Progress and Prospects*, 1994 BCPC Monografía N° 57, y las referencias enumeradas en dicho documento.

Para obtener más información sobre la técnica de formulación, véanse T. S. Woods, "The Formulator's Toolbox - Product Forms for Modern Agriculture" en *Pesticide Chemistry and Bioscience, The Food Environment Challenge*, T. Brooks y T. R. Roberts, Eds., *Proceedings of the 9th International Congress on Pesticide Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, págs. 120-133. Véanse también el documento U.S. 3.235.361, Col. 6, línea 16 a Col. 7, línea 19 y los Ejemplos 10-41; U.S. 3.309.192, Col. 5, línea 43 a Col. 7, línea 62 y los Ejemplos 8, 12, 15, 39, 41, 52, 53, 58, 132, 138-140, 162-164, 166, 167 y 169-182; U.S. 2.891.855, Col. 3, línea 66 a Col. 5, línea 17 y los Ejemplos 1-4; Klingman, *Weed Control as a Science*, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, págs. 81-96; Hance et al., *Weed Control Handbook*, 8ª ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989; y *Developments in formulation technology*, PJB Publications, Richmond, UK, 2000.

En los siguientes Ejemplos, todos los porcentajes son en peso y todas las formulaciones se preparan de formas convencionales. Los números de los compuestos se refieren a los compuestos de las Tablas A-G de Índice. Sin más detalles, se cree que un experto en la técnica que use la descripción anterior puede usar la presente invención en toda su extensión. Los siguientes Ejemplos, por lo tanto, deben interpretarse como meramente ilustrativos y no limitativos de la descripción de ninguna manera.

Ejemplo A

Concentrado de Concentración Elevada

Compuesto 20	98.5%
aerogel de sílice	0.5%
sílice fina amorfa sintética	1.0%

Ejemplo B

Polvo Humectable

Compuesto 27 (no reivindicado)	65.0%
dodecilfenol-polietilenglicol éter	2.0%
ligninsulfonato de sodio	4.0%
silicoaluminato de sodio	6.0%
montmorillonita (calcinada)	23.0%

5

Ejemplo C

Gránulo

Compuesto 36	10.0%
gránulos de atapulgita (material de baja volatilidad, 0,71/0,30 mm; tamices U.S.S. N.º 25-50)	90.0%

10

Ejemplo D

Microgránulo Extrudido

Compuesto 45	25.0%
sulfato de sodio anhidro	10.0%
ligninsulfonato de calcio crudo	5.0%
alquilnaftalenosulfonato de sodio	1.0%
bentonita de calcio/magnesio	59.0%

15

Ejemplo E

Concentrado Emulsionable

Compuesto 14	10.0%
hexoleato de sorbitol	20.0%
polioxietilenado	
éster metílico de ácidos grasos C ₈ -C ₁₀	70.0%

20

Ejemplo F

Microemulsión

Compuesto 67	5.0%
copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo	30.0%
alquilpoliglucósido	30.0%
monooleato de glicerilo	15.0%
agua	20.0%

25

Ejemplo G

Tratamiento de Semillas

Compuesto 87	20.00%
copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo	5.00%
cera de ácido montánico	5.00%
ligninsulfonato de calcio	1.00%
copolímero de bloques de polioxietileno/polipropileno	1.00%
alcohol estearílico (POE 20)	2.00%
poliorganosilano	0.20%
tinte colorante rojo	0.05%
agua	65.75%

5

Ejemplo H

Barrita Fertilizante

Compuesto 20	2.50%
copolímero de pirrolidona/estireno	4.80%
16-etoxilato de triestirilfenilo	2.30%
talco	0.80%
almidón de maíz	5.00%
fertilizante de liberación lenta	36.00%
caolín	38.00%
agua	10.60%

10

Ejemplo I

Concentrado en Suspensión

Compuesto 27 (no reivindicado)	35%
copolímero de bloques de butil polioxietileno/polipropileno	4.0%
copolímero de ácido esteárico/polietilenglicol	1.0%
polímero acrílico de estireno	1.0%
goma xantana	0.1%
propilenglicol	5.0%
antiespumante basado en silicona	0.1%
1,2-bencisotiazolin-3-ona	0.1%
agua	53.7%

15

Ejemplo J

Emulsión en Agua

Compuesto 36	10.0%
copolímero de bloques de butil polioxietileno/polipropileno	4.0%
copolímero de ácido esteárico/polietilenglicol	1.0%
polímero acrílico de estireno	1.0%
goma xantana	0.1%
propilenglicol	5.0%
antiespumante basado en silicona	0.1%
1,2-bencisotiazolin-3-ona	0.1%
hidrocarburo aromático basado en petróleo	20.0
agua	58.7%

5

Ejemplo K

Dispersión Oleosa

Compuesto 45	25%
hexaoleato de sorbitol polioxietilenado	15%
arcilla de bentonita modificada orgánicamente	2.5%
éster metílico de ácidos grasos	57.5%

10

Ejemplo L

Suspoemulsión

Compuesto 67	10.0%
imidacloprida	5.0%
Copolímero de bloques de butilpolioxietileno/polipropileno	4.0%
copolímero de ácido esteárico/polietilenglicol	1.0%
polímero acrílico de estireno	1.0%
goma xantana	0.1%
propilenglicol	5.0%
antiespumante basado en silicona	0.1%
1,2-bencisotiazolin-3-ona	0.1%
hidrocarburo aromático basado en petróleo	20.0%
agua	53.7%

15

Las formulaciones solubles y dispersables en agua normalmente se diluyen con agua para formar composiciones acuosas antes de la aplicación. Las composiciones acuosas para aplicaciones directas a la planta o parte de la misma (por ejemplo, composiciones de tanque de pulverización) normalmente contienen al menos alrededor de 1 ppm o más (por ejemplo, de 1 ppm a 100 ppm) del compuesto o compuestos de esta invención.

20

La semilla normalmente se trata a una tasa de alrededor de 0,001 g (más típicamente alrededor de 0,1 g) a alrededor de 10 g por kilogramo de semilla (es decir, de alrededor de 0,0001 a 1% en peso de la semilla antes del tratamiento). Una suspensión fluida formulada para el tratamiento de semillas comprende típicamente de alrededor de 0,5 a alrededor de 70% del ingrediente activo, de alrededor de 0,5 a alrededor de 30% de un adhesivo formador de película, de alrededor de 0,5 a alrededor de 20% de un agente dispersante, de 0 a alrededor de 5% de un espesante, de 0 a alrededor de 5% de un pigmento y/o colorante, de 0 a alrededor de 2% de un agente antiespumante, de 0 a alrededor de 1% de un conservante, y de 0 a alrededor de 75% de un diluyente líquido volátil.

25

Los compuestos de esta invención son útiles como agentes de control de enfermedades de plantas. Por lo tanto, la presente invención comprende además un método para controlar enfermedades de las plantas causadas por patógenos fúngicos de las plantas, que comprende aplicar a la planta o parte de la misma a proteger, o a la semilla de la planta a proteger, una cantidad eficaz de un compuesto de la invención o una composición fungicida que contiene dicho compuesto. Los compuestos y/o composiciones de esta invención proporcionan control de enfermedades causadas por un amplio espectro de patógenos vegetales fúngicos de los filos Ascomycota, Basidiomycota, Zygomycota, y la clase Oomycata similar a hongos. Son eficaces para controlar un amplio espectro de enfermedades de las plantas, particularmente patógenos foliares de cultivos ornamentales, de césped, hortalizas, agrícolas, cereales, y frutas. Estos patógenos incluyen, pero no se limitan a, los enumerados en la Tabla 1-1. Para los Ascomycetos y Basidiomicetos, se enumeran los nombres tanto para la etapa sexual/teleomorfa/perfecta como para la etapa asexual/anamorfa/imperfecta (entre paréntesis) cuando se conocen. Los nombres sinónimos de patógenos se indican con un signo igual. Por ejemplo, el nombre para la etapa sexual/teleomorfa/perfecta *Phaeosphaeria nodorum* va seguido del correspondiente nombre para la etapa asexual/anamorfa/imperfecta *Stagonospora nodorum* y el nombre antiguo sinónimo *Septoria nodorum*.

Tabla 1-1

Ascomycetos en el orden Pleosporales que incluyen <i>Alternaria solani</i> , <i>A. alternata</i> y <i>A. brassicae</i> , <i>Guignardia bidwellii</i> , <i>Venturia inaequalis</i> , <i>Pyrenophora tritici-repentis</i> (<i>Dreschlera tritici-repentis</i> = <i>Helminthosporium tritici-repentis</i>) y <i>Pyrenophora teres</i> (<i>Dreschlera teres</i> = <i>Helminthosporium teres</i>), <i>Corynespora cassicola</i> , <i>Phaeosphaeria nodorum</i> (<i>Stagonospora nodorum</i> = <i>Septoria nodorum</i>), <i>Cochliobolus carbonum</i> y <i>C. heterostrophus</i> , <i>Leptosphaeria biglobosa</i> y <i>L. maculans</i> ;
Ascomycetos en el orden Mycosphaerellales que incluyen <i>Mycosphaerella graminicola</i> (<i>Zymoseptoria tritici</i> = <i>Septoria tritici</i>), <i>M. berkeleyi</i> (<i>Cercosporidium personatum</i>), <i>M. arachidis</i> (<i>Cercospora arachidicola</i>), <i>Passalora sojae</i> (<i>Cercospora sojae</i>), <i>Cercospora zeae-maydis</i> y <i>C. beticola</i> ;
Ascomycetos en el orden Erysiphales (los mildiús pulverulentos) tales como <i>Blumeria graminis</i> f.sp. <i>tritici</i> y <i>Blumeria graminis</i> f.sp. <i>hordei</i> , <i>Erysiphe polygoni</i> , <i>E. necator</i> (= <i>Uncinula necator</i>), <i>Podosphaera fuliginea</i> (= <i>Sphaerotheca fuliginea</i>), y <i>Podosphaera leucotricha</i> (= <i>Sphaerotheca fuliginea</i>);
Ascomycetos en el orden Helotiales tales como <i>Botryotinia fuckeliana</i> (<i>Botrytis cinerea</i>), <i>Oculimacula yallundae</i> (= <i>Tapesia yallundae</i> ; anamorph <i>Helgardia herpotrichoides</i> = <i>Pseudocercospora herpotrichoides</i>), <i>Monilinia fructicola</i> , <i>Sclerotinia sclerotiorum</i> , <i>Sclerotinia minor</i> , y <i>Sclerotinia homoeocarpa</i> ;
Ascomycetos en el orden Hypocreales tales como <i>Giberella zeae</i> (<i>Fusarium graminearum</i>), <i>G. moniliformis</i> (<i>Fusarium moniliforme</i>), <i>Fusarium solani</i> y <i>Verticillium dahliae</i> ;
Ascomycetos en el orden Eurotiales tales como <i>Aspergillus flavus</i> y <i>A. parasiticus</i> ;
Ascomycetos en el orden Diaporthales tales como <i>Cryptosphaera viticola</i> (= <i>Phomopsis viticola</i>), <i>Phomopsis longicolla</i> , y <i>Diaporthe phaseolorum</i> ;
Otros patógenos Ascomycetos que incluyen <i>Magnaporthe grisea</i> , <i>Gaeumannomyces graminis</i> , <i>Rhynchosporium secalis</i> , y patógenos de la antracnosis tales como <i>Glomerella acutata</i> (<i>Colletotrichum acutatum</i>), <i>G. graminicola</i> (<i>C. graminicola</i>) y <i>G. lagenaria</i> (<i>C. orbiculare</i>);
Basidiomicetos en el orden Uredinales (las royas) que incluyen <i>Puccinia recondita</i> , <i>P. striiformis</i> , <i>Puccinia hordei</i> , <i>P. graminis</i> and <i>P. arachidis</i>), <i>Hemileia vastatrix</i> y <i>Phakopsora pachyrhizi</i> ;
Basidiomicetos en el orden Ceratobasidiales tales como <i>Thanatophorum cucumeris</i> (<i>Rhizoctonia solani</i>) y <i>Ceratobasidium oryzae-sativae</i> (<i>Rhizoctonia oryzae</i>);
Basidiomicetos en el orden Polyporales tal como <i>Athelia rolfsii</i> (<i>Sclerotium rolfsii</i>);
Basidiomicetos en el orden Ustilaginales tal como <i>Ustilago maydis</i> ;
Zigomicetos en el orden Mucorales tal como <i>Rhizopus stolonifer</i> ;
Oomicetos en el orden Pythiales, que incluyen <i>Phytophthora infestans</i> , <i>P. megasperma</i> , <i>P. parasitica</i> , <i>P. sojae</i> , <i>P. cinnamomi</i> y <i>P. capsici</i> , y patógenos <i>Pythium</i> tales como <i>Pythium aphanidermatum</i> , <i>P. graminicola</i> , <i>P. irregulare</i> , <i>P. ultimum</i> y <i>P. dissotum</i> ;
Oomicetos en el orden Peronosporales tales como <i>Plasmopara viticola</i> , <i>P. halstedii</i> , <i>Peronospora hyoscyami</i> (= <i>Peronospora tabacina</i>), <i>P. manshurica</i> , <i>Hyaloperonospora parasitica</i> (= <i>Peronospora parasitica</i>), <i>Pseudoperonospora cubensis</i> y <i>Bremia lactucae</i> ;
y otros géneros y especies estrechamente relacionados con todos los patógenos anteriores.

Además de su actividad fungicida, las composiciones o combinaciones también tienen actividad contra bacterias tales como *Erwinia amylovora*, *Xanthomonas campestris*, *Pseudomonas syringae*, y otras especies relacionadas. Al controlar los microorganismos dañinos, los compuestos de la invención son útiles para mejorar (es decir, aumentar) la

relación de microorganismos beneficiosos a dañinos en contacto con plantas de cultivo o sus propágulos (por ejemplo, semillas, cormos, bulbos, tubérculos, esquejes) o en el entorno agronómico de las plantas de cultivo o de sus propágulos.

Los compuestos de la invención son útiles en el tratamiento de todas las plantas, partes de plantas y semillas. Las variedades y cultivares de plantas y semillas pueden obtenerse mediante métodos convencionales de propagación y mejoramiento, o mediante métodos de ingeniería genética. Las plantas o semillas modificadas genéticamente (plantas o semillas transgénicas) son aquellas en las que se ha integrado un gen heterólogo (transgén) de forma estable en el genoma de la planta o semilla. Un transgén que se define por su ubicación particular en el genoma de la planta se denomina evento de transformación o transgénico.

Los cultivares de plantas genéticamente modificadas que pueden tratarse según la invención incluyen aquellos que son resistentes contra uno o más estreses bióticos (plagas tales como nematodos, insectos, ácaros, hongos, etc.) o estreses abióticos (sequía, temperatura fría, salinidad del suelo, etc.), o que contengan otras características deseables. Las plantas se pueden modificar genéticamente para mostrar rasgos de, por ejemplo, tolerancia a herbicidas, resistencia a insectos, perfiles de aceites mejorados o tolerancia a la sequía.

El tratamiento de plantas y semillas modificadas genéticamente con compuestos de la invención puede dar como resultado efectos superaditivos o sinérgicos. Por ejemplo, la reducción de las tasas de aplicación, la ampliación del espectro de actividad, el aumento de la tolerancia a los estreses bióticos/abióticos, o la estabilidad de almacenamiento mejorada pueden ser mayores de lo esperado simplemente por efectos aditivos simples de la aplicación de compuestos de la invención en plantas y semillas genéticamente modificadas.

Los compuestos de esta invención son útiles en tratamientos de semillas para proteger las semillas de enfermedades de las plantas. En el contexto de la presente divulgación y las reivindicaciones, tratar una semilla significa poner en contacto la semilla con una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto de la presente invención, que se formula normalmente como una composición de la invención. Este tratamiento de semillas protege la semilla de patógenos de enfermedades transmitidas por el suelo, y en general también puede proteger las raíces y otras partes de la planta en contacto con el suelo de la plántula que se desarrolla a partir de la semilla en germinación. El tratamiento de semillas también puede proporcionar protección del follaje mediante la translocación del compuesto de esta invención o un segundo ingrediente activo dentro de la planta en desarrollo. Los tratamientos de semillas se pueden aplicar a todos los tipos de semillas, incluidas aquellas a partir de las cuales germinarán plantas transformadas genéticamente para que expresen rasgos especializados. Ejemplos representativos incluyen las que expresan proteínas tóxicas para plagas de invertebrados, tales como la toxina de *Bacillus thuringiensis*, o las que expresan resistencia a herbicidas, tales como la glifosato-acetiltransferasa, que proporciona resistencia al glifosato. Los tratamientos de semillas con compuestos de esta invención también pueden aumentar el vigor de las plantas que crecen a partir de la semilla.

Los compuestos de esta invención y sus composiciones, tanto solos como en combinación con otros fungicidas, nematocidas e insecticidas, son particularmente útiles en el tratamiento de semillas para cultivos que incluyen, pero no se limitan a, maíz, soja, algodón, cereales (por ejemplo, trigo, avena, cebada, centeno y arroz), patatas, hortalizas y colza.

Además, los compuestos de esta invención son útiles en el tratamiento de enfermedades postcosecha de frutas y verduras causadas por hongos y bacterias. Estas infecciones pueden ocurrir antes, durante y después de la cosecha. Por ejemplo, las infecciones pueden ocurrir antes de la cosecha y después permanecer latentes hasta algún momento durante la maduración (por ejemplo, el hospedante comienza a realizar cambios en el tejido de tal manera que la infección puede progresar); también pueden surgir infecciones a partir de heridas superficiales creadas por lesiones mecánicas o por insectos. A este respecto, los compuestos de esta invención pueden reducir las pérdidas (es decir, pérdidas resultantes de la cantidad y la calidad) debidas a enfermedades postcosecha que pueden ocurrir en cualquier momento desde la cosecha hasta el consumo. El tratamiento de enfermedades postcosecha con compuestos de la invención puede aumentar el período de tiempo durante el cual las partes comestibles perecederas de la planta (por ejemplo, frutos, semillas, follaje, tallos, bulbos, tubérculos) pueden almacenarse refrigeradas o no refrigeradas después de la cosecha, y permanecer comestibles y libres de degradación o contaminación perceptible o dañina por hongos u otros microorganismos. El tratamiento de partes comestibles de plantas antes o después de la cosecha con compuestos de la invención también puede disminuir la formación de metabolitos tóxicos de hongos u otros microorganismos, por ejemplo micotoxinas tales como aflatoxinas.

El control de enfermedades de las plantas se logra normalmente aplicando una cantidad eficaz de un compuesto de esta invención, ya sea antes o después de la infección, a la parte de la planta que se va a proteger, tales como raíces, tallos, follaje, frutos, semillas, tubérculos o bulbos, o al medio (tierra o arena) en el que crecen las plantas a proteger. Los compuestos también se pueden aplicar a semillas para proteger las semillas y las plántulas que se desarrollan a partir de las semillas. Los compuestos también se pueden aplicar a través del agua de riego para tratar plantas. El control de los patógenos postcosecha que infectan el producto antes de la cosecha se logra típicamente mediante la aplicación en el campo de un compuesto de esta invención, y en los casos en que la infección ocurre después de la cosecha, los compuestos se pueden aplicar al cultivo cosechado como baños, pulverizaciones, fumigantes, envolturas tratadas y revestimientos de cajas.

Las tasas de aplicación de estos compuestos (es decir, una cantidad fungicidamente eficaz) pueden verse influidas por factores tales como las enfermedades de las plantas que se van a controlar, las especies de plantas que se van a proteger, la humedad y la temperatura ambiente, y deben determinarse en las condiciones de uso reales. Un experto en la técnica puede determinar fácilmente mediante experimentación simple la cantidad fungicidamente eficaz necesaria para el nivel deseado de control de enfermedades de las plantas. Normalmente, el follaje se puede proteger cuando se trata a una dosis de menos de alrededor de 1 g/ha hasta alrededor de 5.000 g/ha de ingrediente activo. Las semillas y las plántulas normalmente pueden protegerse cuando las semillas se tratan a una tasa de alrededor de 0,001 g (más típicamente alrededor de 0,1 g) a alrededor de 10 g por kilogramo de semilla.

Los compuestos de esta invención también se pueden mezclar con uno o más compuestos o agentes biológicamente activos, que incluyen fungicidas, insecticidas, nematocidas, bactericidas, acaricidas, herbicidas, protectores de herbicidas, reguladores del crecimiento tales como inhibidores de la muda de insectos y estimulantes del enraizamiento, quimioesterilizantes, semioquímicos, repelentes, atrayentes, feromonas, estimulantes alimentarios, nutrientes vegetales, otros compuestos biológicamente activos, o bacterias, virus u hongos entomopatógenos para formar un plaguicida multicomponente que brinda un espectro aún más amplio de protección agrícola. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a una composición que comprende un compuesto de Fórmula 1 (en una cantidad eficaz como fungicida) y al menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional (en una cantidad biológicamente eficaz), y puede comprender además al menos uno de un tensioactivo, un diluyente sólido o un diluyente líquido. Los otros compuestos o agentes con actividad biológica se pueden formular en composiciones que comprenden al menos uno de un surfactante y un diluyente sólido o líquido. Para las mezclas de la presente invención, uno o más compuestos o agentes biológicamente activos se pueden formular junto con un compuesto de Fórmula 1, para formar una premezcla, o uno o más compuestos o agentes biológicamente activos se pueden formular por separado del compuesto de Fórmula 1, y las formulaciones se pueden combinar antes de la aplicación (por ejemplo, en un tanque de pulverización) o, alternativamente, aplicar en sucesión.

Como se menciona en el Sumario de la Invención, un aspecto de la presente invención es una composición fungicida que comprende (es decir, una mezcla o combinación de) un compuesto de Fórmula 1, un *N*-óxido, o una sal del mismo (es decir, componente a), y al menos otro fungicida (es decir, componente b). De particular interés es tal combinación en la que el otro ingrediente fungicida activo tiene un sitio de acción diferente al del compuesto de Fórmula 1. En ciertos casos, una combinación con al menos otro ingrediente activo fungicida que tenga un espectro de control similar pero un sitio de acción diferente será particularmente ventajosa para el manejo de la resistencia. Por lo tanto, una composición de la presente invención puede comprender además una cantidad eficaz como fungicida de al menos un ingrediente activo fungicida adicional que tiene un espectro de control similar pero un sitio de acción diferente.

Es de destacar una composición que, además del compuesto de Fórmula 1 del componente (a), incluye como componente (b) al menos un compuesto fungicida seleccionado del grupo que consiste en las clases de modos de acción (MOA) definidos por FRAC: (A) síntesis de ácidos nucleicos, (B) mitosis y división celular, (C) respiración, (D) síntesis de aminoácidos y proteínas, (E) transducción de señales, (F) síntesis de lípidos e integridad de la membrana, (G) biosíntesis de esteroides en membranas, (H) biosíntesis de la pared celular en membranas, (I) síntesis de melanina en la pared celular, (P) inducción de defensa de la planta hospedante, actividad de contacto en múltiples sitios, y modo de acción desconocido.

Los sitios de acción diana propuestos o reconocidos por FRAC, junto con sus códigos de sitio diana de FRAC que pertenecen a las clases de MOA anteriores, son (A1) ARN polimerasa I, (A2) adenosina desaminasa, (A3) síntesis de ADN/ARN (propuesta), (A4) ADN topoisomerasa, (B1-B3) ensamblaje de β -tubulina en mitosis, (B4) división celular (propuesta), (B5) deslocalización de proteínas similares a espectrina, (C1) complejo I NADH óxido-reductasa, (C2) complejo II: succinato deshidrogenasa, (C3) complejo III: citocromo *bc* 1 (ubiquinol oxidasa) en el sitio Q_o, (C4) complejo III: citocromo *bc* 1 (ubiquinona reductasa) en el sitio Q_i, (C5) desacopladores de la fosforilación oxidativa, (C6) inhibidores de la fosforilación oxidativa, ATP sintasa, (C7) producción de ATP (propuesta), (C8) complejo III: citocromo *bc* 1 (ubiquinona reductasa) en el sitio Q_x (desconocido), (D1) biosíntesis de metionina (propuesta), (D2-D5) síntesis de proteínas, (E1) transducción de señales (mecanismo desconocido), (E2-E3) MAP/histidina cinasa en transducción de señal osmótica, (F2) biosíntesis de fosfolípidos, metil transferasa, (F3) peroxidación lipídica (propuesta), (F4) permeabilidad de la membrana celular, ácidos grasos (propuesta), (F6) disruptores microbianos de las membranas celulares de patógenos, (F7) alteración de la membrana celular (propuesta), (G1) C14-desmetilasa en la biosíntesis de esteroides, (G2) Δ 14-reductasa y Δ 8 $\rightarrow$ Δ 7-isomerasa en la biosíntesis de esteroides, (G3) 3-ceto reductasa, C4-desmetilación, (G4) escualeno epoxidasa en la biosíntesis de esteroides, (H3) biosíntesis de trehalasa e inositol, (H4) quitina sintasa, (H5) celulosa sintasa, (I1) reductasa en la biosíntesis de melanina, e (I2) deshidratasa en la biosíntesis de melanina.

De particular interés es una composición que además del compuesto de Fórmula 1 del componente (a), incluye como componente (b) al menos un compuesto fungicida seleccionado del grupo que consiste en las clases (b 1) fungicidas de carbamato de metil bencimidazol (MBC); (b2) fungicidas de dicarboximida; (b3) fungicidas inhibidores de la desmetilación (DMI); (b4) fungicidas de fenilamida; (b5) fungicidas de amina/morfolina; (b6) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de fosfolípidos; (b7) fungicidas inhibidores de la succinato deshidrogenasa; (b8) fungicidas de hidroxil(2-amino-)pirimidina; (b9) fungicidas de anilino-pirimidina; (b10) fungicidas de *N*-fenil carbamato; (b11) fungicidas

inhibidores de quinona exterior (Qol); (b12) fungicidas de fenilpirrol; (b13) fungicidas de azanaftaleno; (b14) fungicidas inhibidores de la peroxidación lipídica; (b15) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-reductasa (MBI-R); (b16) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-deshidratasa (MBI-D); (b17) inhibidor de la biosíntesis de esteroides (SBI); fungicidas de clase III; (b18) fungicidas inhibidores de escualeno-epoxidasa; (b19) fungicidas de polioxina; (b20) fungicidas de fenilurea; (b21) fungicidas inhibidores de quinona interior (Qil); (b22) fungicidas de benzamida y tiazol carboxamida; (b23) fungicidas antibióticos de ácido enopiranurónico; (b24) fungicidas antibióticos de hexopiranosilo; (b25) antibiótico glucopiranosilo: fungicidas de síntesis de proteínas; (b26) antibiótico glucopiranosilo: fungicidas de la biosíntesis de trehalasa e inositol; (b27) fungicidas de cianoacetamidaoxima; (b28) fungicidas de carbamatos; (b29) fungicidas desacopladores de la fosforilación oxidativa; (b30) fungicidas orgánicos de estaño; (b31) fungicidas de ácido carboxílico; (b32) fungicidas heteroaromáticos; (b33) fungicidas de fosfonato; (b34) fungicidas de ácido ftálmico; (b35) fungicidas de benzotriazina; (b36) fungicidas de bencenosulfonamida; (b37) fungicidas de piridazinona; (b38) fungicidas de tiofeno-carboxamida; (b39) fungicidas inhibidores de la NADH oxidoreductasa del complejo I; (b40) fungicidas de amidas de ácido carboxílico (CAA); (b41) fungicidas antibióticos de tetraciclina; (b42) fungicidas de tiocarbamato; (b43) fungicidas de benzamida; (b44) fungicidas microbianos; (b45) fungicidas Qxl; (b46) fungicidas de extractos de plantas; (b47) fungicidas de inducción de defensa de la planta hospedante; (b48) fungicidas con actividad de contacto en múltiples sitios; (b49) fungicidas distintos de los fungicidas de las clases (b1) a (b48); y sales de compuestos de las clases (b1) a (b48).

A continuación se proporcionan descripciones adicionales de estas clases de compuestos fungicidas.

(b1) Los "fungicidas de carbamato de metilbencimidazol (MBC)" (código 1 de FRAC) inhiben la mitosis uniéndose a la β -tubulina durante el ensamblaje de los microtúbulos. La inhibición del ensamblaje de microtúbulos puede alterar la división celular, el transporte dentro de la célula y la estructura celular. Los fungicidas de carbamato de metilbencimidazol incluyen fungicidas de bencimidazol y tiofanato. Los bencimidazoles incluyen benomilo, carbendazim, fuberidazol y tiabendazol. Los tiofanatos incluyen tiofanato y tiofanato-metilo.

(b2) Los "fungicidas de dicarboximida" (código 2 de FRAC) inhiben una MAP/histidina cinasa en la transducción de señales osmóticas. Los ejemplos incluyen clozolinato, iprodiona, procimidona y vinclozolina.

(b3) Los "fungicidas inhibidores de la desmetilación (DMI)" (código 3 de FRAC) (inhibidores de la biosíntesis de esteroides (SBI): Clase I) inhiben la C14-desmetilasa, que desempeña un papel en la producción de esteroides. Los esteroides, tal como el ergosterol, son necesarios para la estructura y función de las membranas, lo que los hace esenciales para el desarrollo de paredes celulares funcionales. Por lo tanto, la exposición a estos fungicidas produce un crecimiento anormal y eventualmente la muerte de hongos sensibles. Los fungicidas DMI se dividen en varias clases químicas: azoles (incluidos triazoles e imidazoles), pirimidinas, piperazinas, piridinas y triazolintionas. Los triazoles incluyen azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol (incluido diniconazol-M), epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, penconazol, propiconazol, quiconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefón, triadimenol, triticonazol, uniconazol, uniconazol-P, α -(1-clorociclopropil)- α -[2-(2,2-diclorociclopropil)etil]-1*H*-1,2,4-triazol-1-etanol, *rel*-1-[[[(2*R*,3*S*)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-2-oxiranil]metil]-1*H*-1,2,4-triazol, *rel*-2-[[[(2*R*,3*S*)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-2-oxiranil]metil]-1,2-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-tiona, y *rel*-1-[[[(2*R*,3*S*)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-2-oxiranil]metil]-5-(2-propen-1-iltio)-1*H*-1,2,4-triazol. Los imidazoles incluyen econazol, imazalilo, oxpoconazol, procloraz, pefurazoato y triflumizol. Las pirimidinas incluyen fenarimol, nuarimol y triarimol. Las piperazinas incluyen triforina. Las piridinas incluyen butiobato, pirifenox, pirisoxazol (3-[(3*R*)-5-(4-clorofenil)-2,3-dimetil3-isoxazolidinil]piridina, mezcla de isómeros 3*R*,5*R* y 3*R*,5*S*), y (α S)-[3-(4-cloro-2-fluorofenil)-5-(2,4-difluorofenil)-4-isoxazolidil]-3-piridinametanol. Las triazolintionas incluyen protioconazol y 2-[2-(1-clorociclopropil)-4-(2,2-dicloro-ciclopropil)-2-hidroxibutil]-1,2-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-tiona. Las investigaciones bioquímicas han demostrado que todos los fungicidas mencionados anteriormente son fungicidas DMI como se describe por KH Kuck et al. en *Modern Selective Fungicides - Properties, Applications and Mechanisms of Action*, H. Lyr (Ed.), Gustav Fischer Verlag: Nueva York, 1995, 205-258.

(b4) Los "fungicidas de fenilamida" (código 4 de FRAC) son inhibidores específicos de la ARN polimerasa en los hongos oomicetos. Los hongos sensibles expuestos a estos fungicidas muestran una capacidad reducida para incorporar uridina al ARNr. El crecimiento y desarrollo de hongos sensibles se previene mediante la exposición a esta clase de fungicida. Los fungicidas de fenilamida incluyen fungicidas de acilalanina, oxazolidinona y butirolactona. Las acilalaninas incluyen benalaxilo, benalaxilo-M (también conocido como kiralaxilo), furalaxilo, metalaxilo y metalaxilo-M (también conocido como mefenoxam). Las oxazolidinonas incluyen oxadixilo. Las butirolactonas incluyen ofurace.

(b5) Los "fungicidas de amina/morfolina" (código 5 de FRAC) (SBI: Clase II) inhiben dos sitios diana dentro de la ruta biosintética de esteroides, $\Delta^8 \rightarrow \Delta^7$ isomerasa y Δ^{14} reductasa. Los esteroides, tal como el ergosterol, son necesarios para la estructura y función de las membranas, lo que los hace esenciales para el desarrollo de paredes celulares funcionales. Por lo tanto, la exposición a estos fungicidas produce un crecimiento

anormal y eventualmente la muerte de hongos sensibles. Los fungicidas de amina/morfolina (también conocidos como inhibidores de la biosíntesis de esteroides no DMI) incluyen fungicidas de morfolina, piperidina y espirocetamina. Las morfollinas incluyen aldimorf, dodemorf, fenpropimorf, tridemorf y trimorfamida. Las piperidinas incluyen fenpropidina y piperalina. Las espirocetaminas incluyen espiroxamina.

(b6) Los "fungicidas inhibidores de la biosíntesis de fosfolípidos" (código 6 de FRAC) inhiben el crecimiento de hongos al afectar la biosíntesis de fosfolípidos. Los fungicidas de la biosíntesis de fosfolípidos incluyen fungicidas de fosforotiolato y ditiolano. Los fosforotiolatos incluyen edifenós, iprobenós y pirazofós. Los ditiolanos incluyen isoprotiolano.

(b7) Los "fungicidas inhibidores de la succinato deshidrogenasa (SDHI)" (código 7 de FRAC) inhiben la respiración fúngica del Complejo II al alterar una enzima clave en el ciclo de Krebs (ciclo TCA) denominada succinato deshidrogenasa. La inhibición de la respiración evita que el hongo produzca ATP, y por lo tanto inhibe el crecimiento y la reproducción. Los fungicidas SDHI incluyen fenilbenzamida, furano carboxamida, oxatiina carboxamida, tiazol carboxamida, pirazol-4-carboxamida, piridina carboxamida, fenil oxoetil tiofenamidas, y piridiniletil benzamidas. Las benzamidas incluyen benodanilo, flutolanilo y mepronilo. Las furano carboxamidas incluyen fenfuram. Las oxatiina carboxamidas incluyen carboxina y oxicarboxina. Las tiazol carboxamidas incluyen tfluzamida. Las pirazol-4-carboxamidas incluyen benzovindiflupir (*N*-[9-(diclorometil)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida), bixafeno, fluxapiraxad (3-(difluorometil)-1-metil-*N*-(3',4',5'-trifluoro[1,1'-bifenil]-2-il)-1*H*-pirazol-4-carboxamida), furametpir, isopirazam (3-(difluorometil)-1-metil-*N*-[1,2,3,4-tetrahidro-9-(1-metiletil)-1,4-metanonaftalen-5-il]-1*H*-pirazol-4-carboxamida), penflufeno (*N*-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida), pentiopirad, sedaxano (*N*-[2-[1,1'-biciclopropil]-2-ilfenil]-3-(difluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida), *N*-[2-(1*S*,2*R*)-[1,1'-biciclopropil]-2-ilfenil]-3-(difluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-*N*-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1*H*-inden-4-il)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida, *N*-[2-(2,4-diclorofenil)-2-metoxi-1-metiletil]-3-(difluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida y *N*-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-*N*-[[2-(1-metiletil)fenil]metil]-1*H*-pirazol-4-carboxamida. Las piridina carboxamidas incluyen boscalida. Las fenil oxoetil tiofenamidas incluyen isofetamida (*N*-[1,1-dimetil-2-[2-metil-4-(1-metiletoxi)fenil]-2-oxoetil]-3-metil-2-tiofencarboxamida). Las piridiniletil benzamidas incluyen fluopiram.

(b8) Los "fungicidas de hidroxil-(2-amino-)pirimidina" (código 8 de FRAC) inhiben la síntesis de ácidos nucleicos al interferir con la adenosina desaminasa. Los ejemplos incluyen bupirimato, dimetirimol y etirimol.

(b9) Se propone que las "fungicidas de anilino-pirimidina" (código 9 de FRAC) inhiben la biosíntesis del aminoácido metionina y alteran la secreción de enzimas hidrolíticas que destruyen las células vegetales durante la infección. Los ejemplos incluyen ciprodinilo, mepanipirim y pirimetanilo.

(b10) Los "fungicidas de *N*-fenil carbamato" (código 10 de FRAC) inhiben la mitosis uniéndose a la β -tubulina e interrumpiendo el ensamblaje de los microtúbulos. La inhibición del ensamblaje de microtúbulos puede alterar la división celular, el transporte dentro de la célula y la estructura celular. Los ejemplos incluyen dietofencarb.

(b11) Los "fungicidas inhibidores de quinona exterior (QoI)" (código 11 de FRAC) inhiben la respiración mitocondrial del Complejo III en hongos al afectar la ubiquinol oxidasa. La oxidación del ubiquinol se bloquea en el sitio de "quinona exterior" (Q_o) del complejo bc_1 del citocromo, que se encuentra en la membrana mitocondrial interna de los hongos. La inhibición de la respiración mitocondrial previene el crecimiento y desarrollo normal de los hongos. Los fungicidas inhibidores de quinona exterior incluyen fungicidas de metoxiacrilato, metoxicarbamato, oximinoacetato, oximinoacetamida y dihidrodioxazina (también conocidos colectivamente como fungicidas de estrobilurina), y fungicidas de oxazolidindiona, imidazolinona y bencilcarbamato. Los metoxiacrilatos incluyen azoxistrobina, cumoxistrobina ((αE)-2-[[3-butil-4-metil-2-oxo-2*H*-1-benzopiran-7-il]oxi]metil]- α -(metoximetil)benconoacetato de metilo), enoxastrobina ((αE)-2-[[2-[[2*E*]-3-(4-clorofenil)-1-metil-2-propen-1-iliden]amino]oxi]metil]- α -(metoximetil)benconoacetato de metilo) (también conocido como enestroburina), flufenoxistrobina ((αE)-2-[[2-cloro-4-(trifluorometil)fenoxi]metil]- α -(metoximetil)benconoacetato de metilo), picoxistrobina, y piraoxistrobina ((αE)-2-[[3-(4-clorofenil)-1-metil-1*H*-pirazol-5-il]oxi]metil]- α -(metoximetil)benconoacetato de metilo). Los metoxicarbamatos incluyen piraclostrobina, pirametostrobrina (*N*-[2-[[1,4-dimetil-3-fenil-1*H*-pirazol-5-il]oxi]metil]fenil]-*N*-metoxicarbamato de metilo) y triclopiricarb (*N*-metoxi-A-[2-[[3,5,6-tricloro-2-piridinil]oxi]metil]fenil]carbamato de metilo). Los oximinoacetatos incluyen kresoxim-metilo y trifloxistrobina. Las oximinoacetamidas incluyen dimoxistrobina, fenaminstrobina ((αE)-2-[[2-[[2*E*]-3-(2,6-diclorofenil)-1-metil-2-propen-1-iliden]amino]oxi]metil]- α -(metoximino)-*N*-metilbenconoacetamida), metominostrobrina, orisastrobina y α -[metoximino]-*N*-metil-2-[[1-[3-(trifluorometil)fenil]etoxi]imino]metil]benconoacetamida. Las dihidrodioxazinas incluyen fluoxastrobina. Las oxazolidindionas incluyen famoxadona. Las imidazolinonas incluyen fenamidona. Los bencilcarbamatos incluyen piribencarb. La Clase (b11) también incluye mandestrobrina (2-[[2,5-dimetilfenoxi]metil]- α -metoxi-*N*-benconoacetamida).

(b12) Los "fungicidas de fenilpirrol" (código 12 de FRAC) inhiben una MAP/histidina cinasa asociada con la transducción de señales osmóticas en hongos. Fenpiclonilo y fludioxonilo son ejemplos de esta clase de fungicidas.

(b13) Se propone que los "fungicidas de azanaftaleno" (código 13 del FRAC) inhiben la transducción de señales mediante un mecanismo que aún se desconoce. Se ha demostrado que interfieren con la germinación y/o la formación de apresorios en hongos que causan enfermedades del mildiú polvoriento. Los fungicidas de azanaftaleno incluyen ariloxiquinolinas y quinazolinonas. Las ariloxiquinolinas incluyen quinoxifeno. Las quinazolinonas incluyen la proquinazida.

(b14) Se propone que los "fungicidas inhibidores de la peroxidación lipídica" (código 14 de FRAC) inhiben la peroxidación lipídica que afecta la síntesis de membranas en los hongos. Los miembros de esta clase, tal como etridiazol, también pueden afectar otros procesos biológicos tales como la respiración y la biosíntesis de melanina. Los fungicidas de peroxidación lipídica incluyen fungicidas de hidrocarburos aromáticos y 1,2,4-tiadiazol. Los fungicidas de hidrocarburos aromáticos incluyen bifenilo, cloroneb, diclorán, quintoceno, tecnaceno y tolclofós-metilo. Los 1,2,4-tiadiazoles incluyen etridiazol.

(b15) Los "fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-reductasa (MBI-R)" (código 16.1 de FRAC) inhiben la etapa de reducción de naftal en la biosíntesis de melanina. Algunos hongos requieren melanina para la infección de la planta hospedante. Los fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-reductasa incluyen fungicidas de isobenzofuranona, pirroloquinolinona y triazolobenzotiazol. Las isobenzofuranonas incluyen ftalida. Las pirroloquinolinonas incluyen piroquilona. Los triazolobenzotiazoles incluyen triciclazol.

(b16) Los "fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina deshidratasa (MBI-D)" (código 16.2 de FRAC) inhiben la escitalona deshidratasa en la biosíntesis de melanina. La melanina es necesaria para la infección de la planta hospedante por algunos hongos. Los fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-deshidratasa incluyen fungicidas de ciclopropanocarboxamida, carboxamida y propionamida. Las ciclopropanocarboxamidas incluyen carpropamida. Las carboxamidas incluyen diclocimet. Las propionamidas incluyen fenoxanilo.

(b17) "Inhibidor de la biosíntesis de esteroides (SBI): fungicidas de clase III (código 17 de FRAC) inhiben la 3-cetorreductasa durante la desmetilación de C4 en la producción de esteroides. Los inhibidores de SBI: Clase III incluyen fungicidas de hidroxianilida y fungicidas de aminopirazolinona. Las hidroxianilidas incluyen fenhexamida. Las amino-pirazolinonas incluyen fenpirazamina (5-amino-2,3-dihidro-2-(1-metiletil)-4-(2-metilfenil)-3-oxo-1 *H*-pirazol-1-carbotioato de S-2-propen-1-ilo).

(b18) Los "fungicidas inhibidores de la escualeno-epoxidasa" (código 18 de FRAC) (SBI: Clase IV) inhiben la escualeno-epoxidasa en la ruta de la biosíntesis de esteroides. Los esteroides, tal como ergosterol, son necesarios para la estructura y función de las membranas, lo que los hace esenciales para el desarrollo de paredes celulares funcionales. Por lo tanto, la exposición a estos fungicidas produce un crecimiento anormal y eventualmente la muerte de hongos sensibles. Los fungicidas inhibidores de la escualeno-epoxidasa incluyen fungicidas de tiocarbamato y alilamina. Los tiocarbamatos incluyen piributicarb. Las alilaminas incluyen naftifina y terbinafina.

(b19) Los "fungicidas de polioxina" (código 19 de FRAC) inhiben la quitina sintasa. Los ejemplos incluyen polioxina.

(b20) Se propone que los "fungicidas de fenilurea" (código 20 de FRAC) afectan a la división celular. Los ejemplos incluyen pencicurón.

(b21) Los "fungicidas inhibidores de quinona interior (Qil)" (código 21 de FRAC) inhiben la respiración mitocondrial del Complejo III en hongos al afectar la ubiquinona reductasa. La reducción de la ubiquinona se bloquea en el sitio "interior de la quinona" (Q_i) del complejo bc₁ del citocromo, que se encuentra en la membrana mitocondrial interna de los hongos. La inhibición de la respiración mitocondrial previene el crecimiento y desarrollo normal de los hongos. Los fungicidas inhibidores de quinona interior incluyen fungicidas de cianoimidazol y sulfamoiltriazol. Los cianoimidazoles incluyen ciazofamida. Los sulfamoiltriazoles incluyen amisulbrom.

(b22) Los "fungicidas de benzamida y tiazol carboxamida" (código 22 de FRAC) inhiben la mitosis uniéndose a la β -tubulina e interrumpiendo el ensamblaje de los microtúbulos. La inhibición del ensamblaje de microtúbulos puede alterar la división celular, el transporte dentro de la célula y la estructura celular. Las benzamidas incluyen zoxamida. Las tiazol carboxamidas incluyen etaboxam.

(b23) Los "fungicidas antibióticos del ácido enopiranurónico" (código 23 de FRAC) inhiben el crecimiento de hongos al afectar la biosíntesis de proteínas. Los ejemplos incluyen blastidina-S.

(b24) Los "fungicidas antibióticos de hexopiranosilo" (código 24 de FRAC) inhiben el crecimiento de hongos al afectar la biosíntesis de proteínas. Los ejemplos incluyen kasugamicina.

(b25) "Antibiótico de glucopiranosilo: fungicidas para la síntesis de proteínas" (código 25 de FRAC) inhiben el crecimiento de hongos al afectar la biosíntesis de proteínas. Los ejemplos incluyen estreptomycin.

(b26) "Antibiótico de glucopiranosilo: fungicidas para la biosíntesis de trehalasa e inositol" (código 26 de FRAC) inhiben la biosíntesis de trehalasa e inositol. Los ejemplos incluyen validamicina.

(b27) "Los fungicidas de cianoacetamidaoxima (código 27 de FRAC) incluyen cimoxanilo.

(b28) Los "fungicidas de carbamatos" (código 28 de FRAC) se consideran inhibidores multisitio del crecimiento fúngico. Se propone que interfieren con la síntesis de ácidos grasos en las membranas celulares, lo que altera entonces la permeabilidad de las membranas celulares. Propamacarb, yodocarb y protiocarb son ejemplos de esta clase de fungicidas.

(b29) Los "fungicidas que desacoplan la fosforilación oxidativa" (código 29 de FRAC) inhiben la respiración fúngica al desacoplar la fosforilación oxidativa. La inhibición de la respiración previene el crecimiento y desarrollo normal de los hongos. Esta clase incluye 2,6-dinitroanilinas tales como fluazinam, y crotonatos de dinitrofenilo tales como dinocap, meptildinocap y binapacril.

(b30) Los "fungicidas orgánicos de estaño" (código 30 de FRAC) inhiben la adenosina trifosfato (ATP) sintasa en la ruta de la fosforilación oxidativa. Los ejemplos incluyen acetato de fentina, cloruro de fentina, e hidróxido de fentina.

(b31) Los "fungicidas de ácido carboxílico" (código 31 de FRAC) inhiben el crecimiento de hongos al afectar la topoisomerasa de tipo II (girasa) del ácido desoxirribonucleico (ADN). Los ejemplos incluyen ácido oxolínico.

(b32) Se propone que los "fungicidas heteroaromáticos" (código 32 del Comité de Acción de Resistencia a los Fungicidas (FRAC)) afectan la síntesis de ADN/ácido ribonucleico (ARN). Los fungicidas heteroaromáticos incluyen isoxazoles e isotiazolonas. Los isoxazoles incluyen himexazol, y las isotiazolonas incluyen octilina.

(b33) Los "fungicidas de fosfonato" (código 33 del FRAC) incluyen el ácido fosforoso y sus diversas sales, incluido el fosetil-aluminio.

(b34) Los "fungicidas de ácido ftalámico" (código 34 del FRAC) incluyen tecloftalam.

(b35) Los "fungicidas de benzotriazina" (código 35 del FRAC) incluyen triazóxido.

(b36) Los "fungicidas de bencenosulfonamida" (código 36 del FRAC) incluyen flusulfamida.

(b37) Los "fungicidas de piridazinona" (código 37 de FRAC) incluyen diclomezina.

(b38) Se propone que los "fungicidas de tiofeno-carboxamida" (código 38 de FRAC) afectan la producción de ATP. Los ejemplos incluyen siltiofam.

(b39) Los "fungicidas inhibidores de la NADH oxidorreductasa del complejo I" (código 39 de FRAC) inhiben el transporte de electrones en las mitocondrias, e incluyen pirimidinaminas tal como diflometorim, y pirazol-5-carboxamidas tal como tolfenpirad.

(b40) Los "fungicidas de amidas de ácido carboxílico (CAA)" (código 40 de FRAC) inhiben la celulosa sintasa, lo que impide el crecimiento y provoca la muerte del hongo diana. Los fungicidas de amidas de ácido carboxílico incluyen amida de ácido cinámico, valinamida y otros carbamatos, y fungicidas de amidas de ácido mandélico. Las amidas del ácido cinámico incluyen dimetomorf, flumorf y pirimorf (3-(2-cloro-4-piridinil)-3-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-1-(4-morfolinil)-2-propen-1-ona). La valinamida y otros carbamatos incluyen bentiavalicarb, bentiavalicarb-isopropilo, iprovalicarb, tolprocarb (N-[(1S)-2-metil-1-[(4-metilbenzoil)amino]metil]propil]carbamato de 2,2,2-trifluoroetilo) y valifenalato (N-[(1-metiletoxi)carbonil]-L-valil-3-(4-clorofenil)-β-alaninato de metilo) (también conocido como valifenal). Las amidas del ácido mandélico incluyen mandipropamida, N-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]-butanamida y N-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(etilsulfonil)amino]butanamida.

(b41) Los "fungicidas antibióticos de tetraciclina" (código 41 de FRAC) inhiben el crecimiento de hongos al afectar la síntesis de proteínas. Los ejemplos incluyen oxitetraciclina.

(b42) Los "fungicidas de tiocarbamato" (código 42 del FRAC) incluyen el metasulfocarb.

(b43) Los "fungicidas de benzamida" (código 43 de FRAC) inhiben el crecimiento de hongos mediante la deslocalización de proteínas similares a espectrina. Los ejemplos incluyen fungicidas de piridinilmetil benzamida tal como la fluopicolida (ahora código 7 de FRAC, piridiniletil benzamidas).

(b44) Los "fungicidas microbianos" (código 44 de FRAC) alteran las membranas celulares de los hongos patógenos. Los fungicidas microbianos incluyen especies de *Bacillus* tales como *Bacillus amyloliquefaciens* cepas QST 713, FZB24, MB1600, D747, y los lipopéptidos fungicidas que producen.

(b45) Los "fungicidas QxI" (código 45 de FRAC) inhiben la respiración mitocondrial del Complejo III en hongos al afectar la ubiquinona reductasa en un sitio desconocido (Q_x) del complejo *bc₁* del citocromo. La inhibición de la respiración mitocondrial previene el crecimiento y desarrollo normal de los hongos. Los fungicidas QxI incluyen triazolopirimidilaminas tal como ametotradina (5-etil-6-octil[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina).

(b46) Se propone que los "fungicidas de extractos de plantas" actúan mediante la alteración de la membrana celular. Los fungicidas de extractos de plantas incluyen hidrocarburos terpénicos y alcoholes terpénicos tal como el extracto de *Melaleuca alternifolia* (árbol del té).

(b47) Los "fungicidas de inducción de defensa de la planta hospedante" (código P de FRAC) inducen mecanismos de defensa de la planta hospedante. Los fungicidas de inducción de defensa de la planta hospedante incluyen fungicidas de benzotiadiazoles, bencisotiazol, y tiadiazol-carboxamida. Los benzotiadiazoles incluyen acibenzolar-S-metilo. Los bencisotiazoles incluyen probenazol. Las tiadiazolcarboxamidas incluyen tiadinilo e isotianilo.

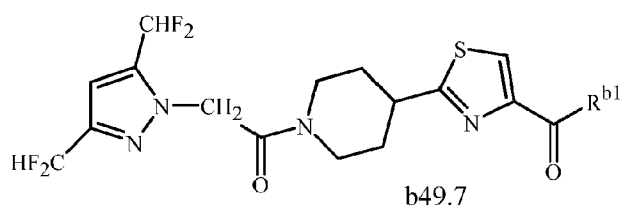
(b48) Los "fungicidas de contacto multisitio" inhiben el crecimiento de hongos a través de múltiples sitios de acción, y tienen actividad de contacto/preventiva. Esta clase de fungicidas incluye: (b48.1) "fungicidas de cobre" (código M1 de FRAC), (b48.2) "fungicidas de azufre" (código M2 de FRAC), (b48.3) "fungicidas de ditiocarbamato" (código M3 de FRAC), (b48.4) "fungicidas de ftalimida" (código M4 de FRAC), (b48.5) "fungicidas de cloronitrilo" (código M5 de FRAC), (b48.6) "fungicidas de sulfamida" (código M6 de FRAC), (b48.7) "fungicidas de guanidina" de contacto multisitio (código M7 de FRAC), (b48.8) "fungicidas de triazina" (código M8 de FRAC), (b48.9) "fungicidas de quinona" (código M9 de FRAC), (b48.10) "fungicidas de quinoxalina" (código M10 de FRAC) y (b48.11) "fungicidas de maleimida" (código M11 de FRAC). Los "fungicidas de cobre" son compuestos inorgánicos que contienen cobre, típicamente en el estado de oxidación de cobre (II); los ejemplos incluyen oxiclورو de cobre, sulfato de cobre e hidróxido de cobre, incluidas composiciones como la mezcla de Burdeos (sulfato de cobre tribásico). Los "fungicidas de azufre" son sustancias químicas inorgánicas que contienen anillos o cadenas de átomos de azufre; los ejemplos incluyen azufre elemental. Los "fungicidas de ditiocarbamato" contienen un resto molecular de ditiocarbamato; los ejemplos incluyen mancozeb, metiram, propineb, ferbam, maneb, tiram, zineb y ziram. Los "fungicidas de ftalimida" contienen un resto molecular de ftalimida; los ejemplos incluyen folpet, captán y captafol. Los "fungicidas de cloronitrilo" contienen un anillo aromático sustituido con cloro y ciano; los ejemplos incluyen clorotalonilo. Los "fungicidas de sulfamida" incluyen diclofluanida y tolifluanida. Los "fungicidas de guanidina" de contacto multisitio incluyen guazatina, albesilato de iminocadina, y triacetato de iminocadina. Los "fungicidas de triazina" incluyen anilazina. Los "fungicidas de quinona" incluyen ditianón. Los "fungicidas de quinoxalina" incluyen quinometionato (también conocido como quinometionato). Los "fungicidas de maleimida" incluyen fluorimida.

(b49) "Fungicidas distintos de los fungicidas de las clases (b1) a (b48)" incluyen ciertos fungicidas cuyo modo de acción puede ser desconocido. Estos incluyen: (b49.1), "fungicidas de fenilacetamida" (código U6 de FRAC), (b49.2) "fungicidas de aril-fenilcetona" (código U8 de FRAC), (b49.3) "fungicidas de guanidina" (código U12 de FRAC), (b49.4) "fungicidas de tiazolidina" (código U13 de FRAC), (b49.5) "fungicidas de pirimidinona-hidrazona" (código U14 de FRAC) y (b49.6) compuestos que se unen a la proteína de unión a oxisterol como se describe en la Publicación de Patente PCT WO 2013/009971. Las fenilacetamidas incluyen ciflufenamida y *N*-[[[ciclopropilmetoxi]amino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]-metilen]-bencenoacetamida. Las aril-fenilcetonas incluyen benzofenonas tales como metrafenona, y benzolpiridinas tales como pirofenona (5-cloro-2-metoxi-4-metil-3-piridinil)(2,3,4-trimetoxi-6-metilfenil)metanona. Las guanidinas incluyen dodina. Las tiazolidinas incluyen flutianilo ((2Z)-2-[[2-fluoro-5-(trifluorometil)fenil]tio]-2-[3-(2-metoxifenil)-2-tiazolidiniliden]acetonitrilo). Las pirimidinonahidrazonas incluyen ferimazona. La clase (b49.6) incluye oxatiapiprolina (1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona) y su enantiómero *R*, que es 1-[4-[4-[5-*R*-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]-etanona (Número de registro 1003319-79-6). La clase (b49) también incluye betoxacina, flometoquina (carbonato de 2-etil-3,7-dimetil-6-[4-(trifluorometoxi)fenoxi]-4-quinolinilo y metilo), fluorimida, neo-asozina (metanoarsonato férrico), picarbutrazox (1,1-*N*-[6-[[[(Z)-1-metil-1H-tetrazol-5-il]fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-piridinil]carbamato de dimetiletilo), pirrolnitrina, quinometionato, tebufloquina (acetato de 6-(1,1-dimetiletil)-8-fluoro-2,3-dimetil-4-quinolinilo), tolifenida (N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metilbencenosulfonamida), 2-butoxi-6-yodo-3-propil-4H-1-benzopiran-4-ona, *N*-[6-[[[(1-metil-1H-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-piridinil]-carbamato

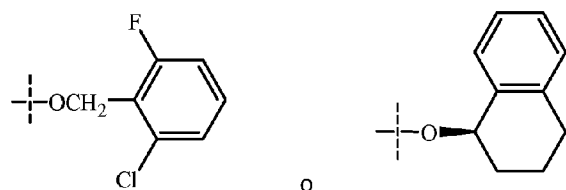
de 3-buten-1-ilo, (*N*-(4-cloro-2-nitrofenil)-*N*-etil-4-metilbencenosulfonamida), *N*-[4-[4-cloro-3-(trifluorometil)fenoxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida, *N*-[[ciclopropilmetoxi]amino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]-metil]bencenoacetamida, 2,6-dimetil-1*H*,5*H*-[1,4]ditiino[2,3-*c*:5,6-*c'*]dipirrol-1,3,5,7(2*H*,6*H*)-tetrona, 5-fluoro-2-[(4-metilfenil)metoxi]-4-pirimidinamina, 5-fluoro-2-[(4-fluorofenil)metoxi]-4-pirimidinamina y 4-*N*-[1-[[[1-(4-cianofenil)etil]sulfonil]metil]propil]carbamato de fluorofenilo, *N*-[6-[[[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-piridinil]carbamato de pentilo, *N*-[4-[[[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-tiazolil]carbamato de pentilo y *N*-[6-[[[(*Z*)-(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-piridinil]-carbamato de pentilo. La clase (b46) incluye además fungicidas que inhiben la mitosis y la división celular, además de los de las clases particulares descritas anteriormente (por ejemplo, (b1), (b10) y (b22)).

"Fungicidas distintos de los fungicidas de las clases (1) a (46)" adicionales cuyo modo de acción puede ser desconocido, o aún no estar clasificado, incluyen un compuesto fungicida seleccionado de los componentes (b49.7) a (b49.12), como se muestra a continuación.

El componente (b49.7) se refiere a un compuesto de Fórmula b49.7

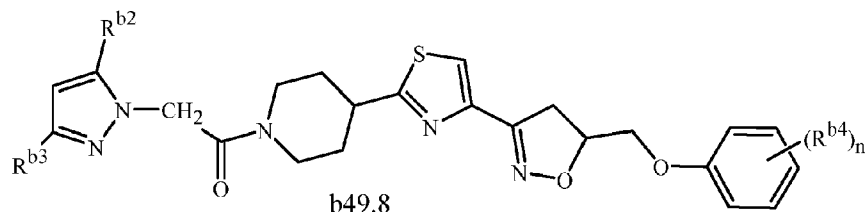


en la que R^{b1} es



Ejemplos de un compuesto de Fórmula b49.7 incluyen (b49.7a) 2-[1-[2-[3,5-bis(difluorometil)-1*H*-pirazol-1-il]acetil]-4-piperidinil]-4-tiazolcarboxilato de (2-cloro-6-fluorofenil)-metilo (Número de Registro 1299409-40-7) y (b49.7b) (1*R*)-2-[1-[2-[3,5-bis(difluorometil)-1*H*-pirazol-1-il]acetil]-4-piperidinil]-4-tiazolcarboxilato de 1,2,3,4-tetrahidro-1-naftalenilo (Número de Registro 1299409-42-9). Los métodos para preparar compuestos de Fórmula b46.2 se describen en las Publicaciones de Patente PCT WO 2009/132785 y WO 2011/051243.

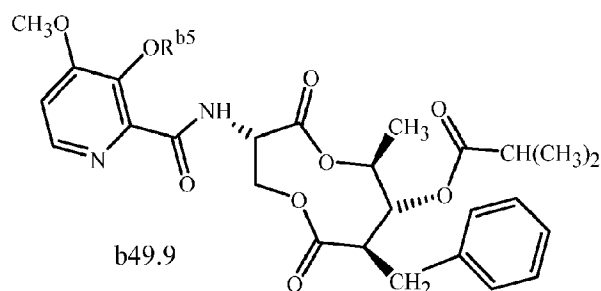
El componente (b49.8) se refiere a un compuesto de Fórmula b49.8



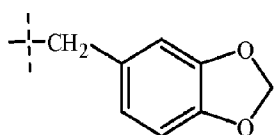
en la que R^{b2} es CH₃, CF₃ o CHF₂; R^{b3} es CH₃, CF₃ o CHF₂; R^{b4} es halógeno o ciano; y n es 0, 1, 2 o 3.

Ejemplos de un compuesto de Fórmula b49.8 incluyen (b49.8a) 1-[4-[4-[5-[(2,6-difluorofenoxi)metil]-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-1-il]etanona. Los métodos para preparar compuestos de Fórmula b49.8 se describen en la Solicitud de Patente PCT PCT/US11/64324.

El componente (b4799) se refiere a un compuesto de fórmula b49.9

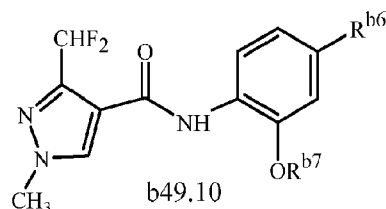


en la que R^{b5} es -CH₂OC(O)CH(CH₃)₂, -C(O)CH₃, -CH₂OC(O)CH₃,
 5 -C(O)OCH₂CH(CH₃)₂ o



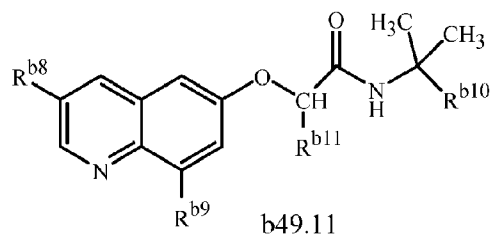
Ejemplos de un compuesto de Fórmula b49.9 incluyen (b49.9a) 2-metilpropanoato de [[4-metoxi-2-
 10 [[[(3S,7R,8R,9S)-9-metil-8-(2-metil-1-oxopropoxi)-2,6-dioxo-7-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-3-il]amino]carbonil]-
 3-piridinil]oxi]metilo (Número de Registro 517875-34-2), (b49.9b) 2-metilpropanoato de (3S,6S,7R,8R)-3-[[[3-
 (acetiloxi)-4-metoxi-2-piridinil]-carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-8-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-7-ilo (Número de
 Registro 234112-93-7), (b49.9c) 2-metilpropanoato de (3S,6S,7R,8R)-3-[[[3[(acetiloxi)-metoxi]-4-metoxi-2-
 15 piridinil]carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-8-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-7-ilo (Número de Registro 517875-31-9),
 (b49.9d) 2-metilpropanoato de (3S,6S,7R,8R)-3-[[[4-metoxi-3-[(2-metilpropoxi)carbonil]oxi]-2-
 piridinil]carbonil]-amino]-6-metil-4,9-dioxo-8-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-7-ilo (Número de Registro 328256-72-0),
 y (b49.9e) N-[[3-(1,3-benzodioxol-5-ilmetoxi)-4-metoxi-2-piridinil]carbonil]-O-[2,5-didesoxi-3-O-(2-metil-1-
 oxopropil)-2-(fenilmetil)L-arabinonoil]-L-serina, (1→4')-lactona (Número de Registro 1285706-70-8). Los
 métodos para preparar compuestos de Fórmula b49.9 se describen en las Publicaciones de Patente PCT
 20 WO 99/40081, WO 2001/014339, WO 2003/035617 y WO 2011044213.

El componente (b49.10) se refiere a un compuesto de fórmula b49.10



en la que R^{b6} es H o F, y R^{b7} es -CF₂CHF₂ o -CF₂CF₂H. Ejemplos de un compuesto de Fórmula b49.10 son (b49.10a)
 3-(difluorometil)-N-[4-fluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoro-propoxi)fenil]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida (Número de
 Registro 1172611-40-3) y (b49.10b) 3-(difluorometil)-1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-1H-pirazol-4-
 30 carboxamida (Número de Registro 923953-98-4). Los compuestos de Fórmula 49.10 se pueden preparar mediante los
 métodos descritos en la Publicación de Patente PCT WO 2007/017450.

El componente b49.11 se refiere a un compuesto de Fórmula b49.11



en la que

R^{b8} es halógeno, alcoxi de C₁-C₄ o alquilo de C₂-C₄;

R^{b9} es H, halógeno o alquilo de C₁-C₄;

R^{b10} es alquilo de C₁-C₁₂, haloalquilo de C₁-C₁₂, alcoxi de C₁-C₁₂, alcoxialquilo de C₂-C₁₂, alquenilo de C₂-C₁₂, alquinilo de C₂-C₁₂, alcoxialquenilo de C₄-C₁₂, alcoxialquinilo de C₂-C₁₂, alquitio de C₁-C₁₂ o alquitioalquilo de C₂-C₁₂;

R^{b11} es metilo o -Y^{b13}-R^{b12};

R^{b12} es alquilo de C₁-C₂; y

Y^{b13} es CH₂, O o S.

Ejemplos de compuestos de Fórmula b49.11 incluyen (b49.11a) 2-[(3-bromo-6-quinolinil)-oxi]-N-(1,1-dimetil-2-buten-1-il)-2-(metiltio)acetamida, (b49.11b) 2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-N-[1-(hidroximetil)-1-metil-2-propin-1-il]-2-(metiltio)acetamida, (b49.11c) N-(1,1-dimetil-2-buten-1-il)-2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-2-(metiltio)-acetamida, (b49.11d) 2-[(3-bromo-8-metil-6-quinolinil)oxi]-N-(1,1-dimetil-2-propin-1-il)-2-(metiltio)acetamida, y (b49.11e) 2-[(3-bromo-6-quinolinil)oxi]-N-(1,1-dimetiletil)butanamida. Los compuestos de Fórmula b49.11, su uso como fungicidas, y los métodos de preparación son generalmente conocidos; véanse, por ejemplo, las Publicaciones de Patente PCT WO 2004/047538, WO 2004/108663, WO 2006/058699, WO 2006/058700, WO 2008/110355, WO 2009/030469, WO 2009/049716 y WO 2009/087098.

El componente 49.12 se refiere a N-[4-[[3-[(4-clorofenil)metil]-1,2,4-tiadiazol-5-il]oxi]-2,5-dimetilfenil]-N-etil-N-metilmetanimidamida, que se cree que inhibe la C24-metil transferasa implicada en la biosíntesis de esteroides.

Por lo tanto, es de destacar una mezcla (es decir, una composición) que comprende un compuesto de Fórmula 1 y al menos un compuesto fungicida seleccionado del grupo que consiste en las clases (1) a (49) antes descritas. También es de destacar una composición que comprende dicha mezcla (en una cantidad fungicidamente eficaz) y que comprende además al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos. De particular interés es una mezcla (es decir, composición) que comprende un compuesto de Fórmula 1 y al menos un compuesto fungicida seleccionado del grupo de compuestos específicos enumerados anteriormente en relación con las clases (1) a (49). También es de particular interés una composición que comprende dicha mezcla (en una cantidad fungicidamente eficaz) y que comprende además al menos un tensioactivo adicional seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos.

Los ejemplos de fungicidas del componente (b) incluyen acibenzolar-S-metilo, aldimorf, ametocradina, amisulbrom, anilazina, azaconazol, azoxistrobina, benalaxilo (incluido benalaxilo-M), benodanilo, benomilo, bentiavalicarb (incluido bentiavalicarb-isopropilo), benzovindiflupir, betoxacina, binapacril, bifenilo, bitertanol, bixafeno, blasticidina-S, boscalida, bromuconazol, bupirimato, butiobato, captafol, captán, carbendazim, carboxina, carpropamida, cloroneb, clorotalonilo, clozolinato, clotrimazol, hidróxido de cobre, oxicloruro de cobre, sulfato de cobre, cumoxistrobina, ciazofamida, ciflufenamida, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, diclofluanida, diclocimet, diclomezina, diclorán, dietofencarb, difenoconazol, diflumetorim, dimetirimol, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol (incluido diniconazol-M), dinocap, ditianón, ditiolanos, dodemorf, dodina, econazol, edifenós, enoxastrobina (también conocida como enestroburina), epoxiconazol, etaconazol, etaboxam, etirimol, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenaminstrobina, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fenoxanilo, fempiclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, fempirazamina, acetato de fentina, cloruro de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, flometoquina, fluazinam, fludioxonilo, flufenoxistrobina, flumorf, fluopicolida, fluopiram, fluoroimida, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutianilo, flutolanilo, flutriafol, fluxapiraxad, folpet, ftalida, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, guazatina, hexaconazol, himexazol, imazalilo, imibenconazol, albesilato de iminocadina, triacetato de iminocadina, yodocarb, ipconazol, iprobenfós, iprodiona, iprovalicarb, isoconazol, isofetamida, isoprotioloano, isopirazam, isotianilo, kasugamicina, kresoxim-metilo, mancozeb, mandepronamida, mandestrobina, maneb, mepanipirim, mepromilo, meptildinocap, metalaxilo (incluido metalaxilo-M/mefenoxam), metconazol, metasulfocarb, metiram, metominostrobina, metrafenona, miconazol, miclobutanilo, naftifina, neoasozina, nuarimol, octilina, ofurace, orisastrobina, oxadixilo, oxatipiprolina, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxina, oxitetraciclina, pefurazoato, penconazol, pencicurón, penflufeno, pentioprada, ácido fosforoso (incluidas sus sales, por ejemplo fosetil-aluminio), picarbutrazox, picoxistrobina, piperalina, polioxina, probenazol, procloraz, procimidona, propamacarb, propiconazol, propineb, proquinazida, protiocarb, protioconazol, piraclostrobina, pirametostrobina, piraoxistrobina, pirazofós, piribencarb, piributcarb, pirifenox, pirimetanilo, pirofenona, pirisoxazol, piroquilón, pirrolnitrina, quinconazol, quinometionato, quinoxifeno, quintoceno, sedaxano, siltiofam, simeconazol, espiroxamina, estreptomina, azufre, tebuconazol, tebufloquina, tecloftalam, tecnaceno, terbinafina, tetraconazol, tiabendazol, tifulazamida, tiofanato, tiofanato-metilo, tiram, tiadinilo, tolclorós-metilo, tolifenida, tolprocarb, tolifluanida, triadimefón, triadimenol, triarimol, triticonazol, triazóxido, sulfato de cobre tribásico, triciclazol, triclopircarb, tridemorf, trifloxistrobina, triflumizol, triforina, trimorfamida, uniconazol, uniconazol-P, validamicina, valifenalato (también conocido como valifenal), vinclozolina, zineb, ziram, zoxamida, 2-metilpropanoato de (3S,6S,7R,8R)-3-[[[3-(acetiloxi)metoxi]-4-metoxi-2-piridinil]carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-8-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-7-ilo, 2-metilpropanoato de (3S,6S,7R,8R)-3-[[[3-(acetiloxi)-4-metoxi-2-piridinil]carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-8-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-7-ilo, N-[[3-(1,3-benzodioxol-5-ilmetoxi)-4-metoxi-2-piridinil]carbonil]-O-[2,5-didesoxi-3-O-(2-metil-1-oxopropil)-2-(fenilmetil)-L-arabinonoil]-L-serina, (1→4')-lactona, N-

[2-(1*S*,2*R*)-[1,1'-biciclo-propil]-2-ilfenil]-3-(difluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida, 2-[(3-bromo-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-(metiltio)acetamida, 2-[(3-bromo-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetiletil)butanamida, 2-[(3-bromo-8-metil-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetil-2-propin-1-il)-2-(metiltio)acetamida, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-4*H*-1-benzopiran-4-ona, *N*-[6-[[[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-piridinil]carbamato de 3-butin-1-ilo, α -(1-clorociclopropil)- α -[2-(2,2-dicloro-ciclopropil)etil]-1*H*-1,2,4-triazol-1-etanol, 2-[2-(1-clorociclopropil)-4-(2,2-diclorociclopropil)-2-hidroxibutil]-1,2-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-iona, (α S)-[3-(4-cloro-2-fluorofenil)-5-(2,4-difluorofenil)-4-isoxazolil]-3-piridinmetanol, *rel*-1-[[[(2*R*,3*S*)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-2-oxiranil]metil]-1*H*-1,2,4-triazol, *rel*-2-[[[(2*R*,3*S*)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-2-oxiranil]metil]-1,2-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-iona, *rel*-1-[[[(2*R*,3*S*)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-2-oxiranil]metil]-5-(2-propen-1-iltio)-1*H*-1,2,4-triazol, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetil-3-isoxazolidinil]piridina, 2-[1-[2-[3,5-bis(difluorometil)-1*H*-pirazol-1-il]acetil]-4-piperidinil]-4-tiazolcarboxilato de (2-cloro-6-fluorofenil)metilo, *N*-[4-[[3-[(4-clorofenil)metil]-1,2,4-tiadiazol-5-il]oxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida, *N*-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]-etil-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]butanamida, *N*-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(etilsulfonil)amino]butanamida, *N*-[4-[4-cloro-3-(trifluorometil)fenoxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metil-metanimidamida, *N*-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-*N*-[[2-(1-metiletil)fenil]metil]-1*H*-pirazol-4-carboxamida, *N*-[[[(ciclopropilmetoxi)amino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metilen]bencenoacetamida, *N*-[2-(2,4-diclorofenil)-2-metoxi-1-metiletil]-3-(difluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida, *N*-(3',4'-difluoro[1,1'-bifenil]-2-il)-3-(trifluorometil)-2-pirazincarboxamida, 3-(difluorometil)-*N*-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1*H*-inden-4-il)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-*N*-[4-fluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)-fenil]-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida, 5,8-difluoro-*N*-[2-[3-metoxi-4-[[4-(trifluorometil)-2-piridinil]oxi]fenil]etil]-4-quinazolinamina, 3-(difluorometil)-1-metil-*N*-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-1*H*-pirazol-4-carboxamida, 1-[4-[4-[5*R*]-[2,6-difluorofenoxi]metil]-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-1-il]etanona, *N*-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-2-(metiltio)acetamida, 2,6-dimetil-1*H*,5*H*-[1,4]ditiino[2,3-*c*:5,6-*c'*]dipirrol-1,3,5,7(2*H*,6*H*)-tetrona, 2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-*N*-[1-(hidroximetil)-1-metil-2-propin-1-il]-2-(metiltio)acetamida, *N*-[1-[[[1-(4-cianofenil)etil]sulfonil]metil]propil]carbamato de 4-fluorofenilo, 5-fluoro-2-[(4-fluorofenil)-metoxi]-4-pirimidinamina, 5-fluoro-2-[(4-metilfenil)metoxi]-4-pirimidinamina, 2-metilpropanoato de (3*S*,6*S*,7*R*,8*R*)-3-[[[4-metoxi-3-[(2-metilpropoxi)carbonil]oxi]-2-piridinil]-carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-8-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-7-ilo, α -(metoxiimino)-*N*-metil-2-[[[1-[3-(trifluorometil)fenil]etoxi]imino]-metil]bencenoacetamida, 2-metilpropanoato de [[4-metoxi-2-[[[(3*S*,7*R*,8*R*,9*S*)-9-metil-8-(2-metil-1-oxo-propoxi)-2,6-dioxo-7-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-3-il]amino]carbonil]-3-piridinil]oxi]metilo, *N*-[6-[[[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)-fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-piridinil]carbamato de pentilo, *N*-[4-[[[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-tiazolil]carbamato de pentilo, y *N*-[6-[[[(*Z*)-(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-piridinil]-carbamato de pentilo y 2-[1-[2-[3,5-bis(difluorometil)-1*H*-pirazol-1-il]acetil]-4-piperidinil]-4-tiazolcarboxilato de(1*R*)-1,2,3,4-tetrahidro-1-naftalenilo. Por lo tanto, es de destacar una composición fungicida que comprende como componente (a) un compuesto de Fórmula 1 (o un *N*-óxido o sal del mismo) y como componente (b) al menos un fungicida seleccionado de la lista anterior.

De particular interés son las combinaciones de compuestos de Fórmula 1 (o un *N*-óxido o una sal del mismo) (es decir, Componente (a) en las composiciones) con azoxistrobina, benzovindiflupir, bixafeno, captán, carpropamida, clorotalonilo, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, dietofencarb, difenoconazol, dimetomorf, epoxiconazol, etaboxam, fenarimol, fenhexamida, fluazinam, fludioxonilo, fluopiram, flusilazol, flutianilo, flutriafol, fluxapiroxad, folpet, iprodiona, isofetamida, isopirazam, kresoxim-metilo, mancozeb, mandestrobina, meptildinocap, metalaxilo (incluido metalaxilo-M/mefenoxam), metconazol, metrafenona, miclobutanilo, oxatipirrolina, penflufeno, pentiopirad, ácido fosforoso (incluidas sus sales, por ejemplo fosetil-aluminio), picoxistrobina, propiconazol, proquinazida, protioconazol, piraclostrobina, pirimetanilo, sedaxano espiroamina, azufre, tebuconazol, tiofanato-metilo, trifloxistrobina, zoxamida, α -(1-clorociclopropil)- α -[2-(2,2-diclorociclopropil)etil]-1*H*-1,2,4-triazol-1-etanol, 2-[2-(1-clorociclopropil)-4-(2,2-diclorociclopropil)-2-hidroxibutil]-1,2-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-iona, *N*-[2-(2,4-diclorofenil)-2-metoxi-1-metiletil]-3-(difluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-*N*-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1*H*-inden-4-il)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida, 1-[4-[4-[5*R*]-[2,6-difluorofenil]-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-1-il]etanona, *N*-[6-[[[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-piridinil]carbamato de 1,1-dimetiletilo, 2,6-dimetil-1*H*,5*H*-[1,4]ditiino[2,3-*c*:5,6-*c'*]dipirrol-1,3,5,7(2*H*,6*H*)-tetrona, 5-fluoro-2-[(4-fluorofenil)metoxi]-4-pirimidinamina, 5-fluoro-2-[(4-metilfenil)metoxi]-4-pirimidinamina, (α S)-[3-(4-cloro-2-fluorofenil)-5-(2,4-difluorofenil)-4-isoxazolil]-3-piridin-metanol, *rel*-1-[[[(2*R*,3*S*)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-2-oxiranil]metil]-1*H*-1,2,4-triazol, *rel*-2-[[[(2*R*,3*S*)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-2-oxiranil]metil]-1,2-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-iona, y *rel*-1-[[[(2*R*,3*S*)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-2-oxiranil]metil]-5-(2-propen-1-iltio)-1*H*-1,2,4-triazol (es decir, como componente (b) en composiciones).

Ejemplos de otros compuestos o agentes biológicamente activos con los que se pueden formular compuestos de esta invención son: compuestos o agentes para el control de plagas de invertebrados tales como abamectina, acefato, acetamiprida, acrinatrina, afidopiropeno (ciclopropanocarboxilato de [(3*S*,4*R*,4*aR*,6*S*,6*aS*,12*R*,12*aS*,12*bS*)-3-[(ciclopropilcarbonil)oxi]-1,3,4,4*a*,5,6,6*a*,12,12*a*,12*b*-decahidro-6,12-dihidroxi-4,6*a*,12*b*-trimetil-11-oxo-9-(3-piridinil)-2*H*,11*H*-nafto[2,1-*b*]pirano[3,4-*e*]piran-4-il]metilo), amidoflomet (S-1955), avermectina, azadiractina, azinfós-metilo, bifentrina, bifenazato, buprofezina, carbofurano, cartap, clorantraniliprol, clorfenapir, clorfluzazurón, clorpirifós, clorpirifós-metilo, cromafenozida, clotianidina, ciantraniliprol (3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida), cilaniliprol (3-bromo-*N*-[2-bromo-4-cloro-6-[[[1-(ciclopropiletil)amino]carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1*H*-pirazol-5-carboxamida), cicloxaprida ((5*S*,8*R*)-1-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-2,3,5,6,7,8-hexahidro-9-nitro-5,8-epoxi-1*H*-imidazo[1,2-*a*]azepina), ciflumetofeno, ciflutrina, beta-

ciflutrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, ciromazina, deltametrina, diafenthiurón, diazinón, dieldrín, diflubenzurón, dimeflutrina, dimetoato, dinotefurano, diofenolano, emamectina, endosulfán, esfenvalerato, etiprol, fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fenvalerato, fipronilo, flonicamida, flubendiamida, flucitrinato, flufenoxistrobina ((α E)-2-[[2-cloro-4-(trifluorometil)fenoxi]metil]- α -(metoximetilen)benzoacetato de metilo), flufensulfona (5-cloro-2-[(3,4,4-trifluoro-3-buten-1-il)sulfonil]tiazol), flupiprol (1-[2,6-dicloro-4-(trifluorometil)fenil]-5-[(2-metil-2-propen-1-il)amino]-4-[(trifluorometil)sulfinil]-1H-pirazol-3-carbonitrilo), flupiradifurona (4-[[6-cloro-3-piridinil]-metil](2,2-difluoroetil)amino)-2(5H)-furanona), tau-fluvalinato, flufenimer (UR-50701), flufenoxurón, fonofós, halofenozida, heptaflutrina (2,2-dimetil-3-[(1Z)-3,3,3-trifluoro-1-propen-1-il]ciclopropanocarboxilato de [2,3,5,6-tetrafluoro-4-(metoximetil)fenil]metilo), hexaflumurón, hidrametilnón, imidacloprida, indoxacarb, isofenofós, lufenurón, malatión, meperflutrina ((1R,3S)-3-(2,2-dicloroetenil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de [2,3,5,6-tetrafluoro-4-(metoximetil)fenil]metilo), metaflumizona, metaldehído, metamidofós, metidatión, metomilo, metopreno, metoxiclor, metoxifenozida, metoflutrina, milbemicina oxima, momfluorotrina (3-(2-ciano-1-propen-1-il)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de [2,3,5,6-tetrafluoro-4-(metoximetil)fenil]metilo), monocrotofós, nicotina, nitenpiram, nitiazina, novalurón, noviflumurón (XDE-007), oxamilo, piflubumida (1,3,5-trimetil-N-(2-metil-1-oxopropil)-N-[3-(2-metilpropil)-4-[2,2,2-trifluoro-1-metoxi-1-(trifluorometil)etil]fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida), paratión, paratión-metilo, permetrina, forato, fosadona, fosmet, fosfamidón, pirimicarb, profenofós, proflutrina, pimetozina, pirafuprol, piretrina, piridalilo, pirifluquinazona, piriminostrobina (α E)-2-[[[2-[(2,4-diclorofenil)amino]-6-(trifluorometil)-4-pirimidinil]oxi]metil]- α -(metoxi-metilen)benzoacetato de metilo), piriprol, piriproxifeno, rotenona, rianodina, espinetoram, espinosad, espiroclorfenol, espiromesifeno (BSN 2060), espirotetramato, sulfoxaflor, sulprofós, tebufenozida, teflubenzurón, teflutrina, terbufós, tetraclorvinfós, tetrametilflutrina, tiacloprida, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tolfenpirad, tralometrina, triazamato, triclorfón y triflumurón; y agentes biológicos, incluidas bacterias entomopatógenas, tales como *Bacillus thuringiensis* subsp. *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki*, y las delta-endotoxinas encapsuladas de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo, Cellcap, MPV, MPV); hongos entomopatógenos, tales como el hongo muscardina verde; y virus entomopatógenos que incluyen baculovirus, virus de la nucleopoliedrosis (NPV) tales como HZNPV, AfNPV; y virus de la granulosis (GV) tal como CpGV.

Los compuestos de la presente invención y las composiciones de los mismos se pueden aplicar a plantas transformadas genéticamente para que expresen proteínas tóxicas para plagas de invertebrados (tales como delta-endotoxinas de *Bacillus thuringiensis*). El efecto de los compuestos fungicidas aplicados exógenamente de esta invención puede ser sinérgico con las proteínas de las toxinas expresadas.

Las referencias generales para protectores agrícolas (es decir, insecticidas, fungicidas, nematocidas, acaricidas, herbicidas y agentes biológicos) incluyen The Pesticide Manual, 13ª edición, C. D. S. Tomlin, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, Reino Unido, 2003 y The BioPesticide Manual, 2ª edición, L. G. Copping, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, Reino Unido, 2001.

Para realizaciones donde se usa uno o más de estos diversos compañeros de mezcla, la relación ponderal de estos diversos compañeros de mezcla (en total) al compuesto de fórmula 1 es típicamente entre aproximadamente 1:3000 y aproximadamente 3000:1. Cabe destacar relaciones ponderales entre aproximadamente 1:300 y aproximadamente 300:1 (por ejemplo, relaciones entre aproximadamente 1:30 y aproximadamente 30:1). Un experto en la materia puede determinar fácilmente a través de experimentación simple las cantidades biológicamente activas de ingredientes activos necesarios para el espectro deseado de actividad biológica. Será evidente que incluir estos componentes adicionales puede ampliar el espectro de enfermedades controladas más allá del espectro controlado por el compuesto de Fórmula 1 solo.

En ciertos casos, las combinaciones de un compuesto de esta invención con otros compuestos o agentes biológicamente activos (particularmente fungicidas) (es decir, ingredientes activos) pueden dar como resultado un efecto mayor que el aditivo (es decir, sinérgico). Siempre es deseable reducir la cantidad de ingredientes activos liberados en el medio ambiente y al mismo tiempo garantizar un control eficaz de las plagas. Cuando se produce sinergismo de los ingredientes fungicidas activos a tasas de aplicación que dan niveles agrónomicamente satisfactorios de control de fúngico, tales combinaciones pueden ser ventajosas para reducir el coste de producción de cultivos y disminuir la carga medioambiental.

También en ciertos casos, las combinaciones de un compuesto de la invención con otros compuestos o agentes biológicamente activos pueden dar como resultado un efecto menor que el aditivo (es decir, protector) sobre organismos beneficiosos para el entorno agronómico. Por ejemplo, un compuesto de la invención puede proteger un herbicida en plantas de cultivo, o proteger una especie de insecto beneficioso (por ejemplo, insectos depredadores, polinizadores tales como abejas) de un insecticida.

Fungicidas destacados para formulación con compuestos de Fórmula 1 para proporcionar mezclas útiles en el tratamiento de semillas incluyen, pero no se limitan a, amisulbrom, azoxistrobina, boscalida, carbendazim, carboxina, cimoxanilo, ciproconazol, difenoconazol, dimetomorf, fluazinam, fludioxonilo, flufenoxistrobina, fluquinconazol, fluopicolida, fluoxastrobina, flutriafol, fluxapiroxad, ipconazol, iprodiona, metalaxilo, mephenoxam, metconazol, miclobutanilo, paclobutrazol, penflufeno, picoxistrobina, prothioconazol, piraclostrobina, sedaxano, siltiofam, tebuconazol, tiabendazol, tiofanato-metilo, tiram, trifloxistrobina y triticonazol.

Compuestos o agentes para el control de plagas de invertebrados con los que se pueden formular los compuestos de Fórmula 1 para proporcionar mezclas útiles en el tratamiento de semillas incluyen, pero no se limitan a, abamectina, acetamiprid, acrinatrina, afidopiropen, amitraz, avermectina, azadiractina, bensultap, bifentrina, buprofezina, cadusafós, carbarilo, carbofurano, cartap, clorantraniliprol, clorfenapir, clorpirifós, clotianidina, ciantraniliprol, ciclaniliprol, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, gamma-cihalotrina, lambda-cialotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, zeta-cipermetrina, ciromazina, deltametrina, dieldrina, dinotefurano, diofenolano, emamectina, endosulfano, esfenvalerato, etiprol, etofenprox, etoxazol, fenotiocarb, fenoxicarb, fenvalerato, fipronilo, flonicamida, flubendiamida, fluensulfona, flufenoxurón, flupirrol, flupiradifurona, fluvalinato, formetanato, fostiazato, heptaflutrina, hexaflumurón, hidrametilnón, imidacloprida, indoxacarb, lufenurón, meperflutrina, metaflumizona, metiocarb, metomilo, metopreno, metoxifeno, momfluorotrina, nitenpiram, nitiazina, novalurón, oxamilo, piflubumida, pimetrozina, piretrina, piridabeno, piriminostrobina, piridililo, piriproxifeno, rianodina, espinetoram, espinosad, espiroclorfen, espiromesifeno, espirotetramato, sulfoxaflor, tebufenozida, tetrametrina, tetrametilflutrina, tiacloprida, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sódico, tralometrina, triazamato, triflumurón, delta-endotoxinas de *Bacillus thuringiensis*, cepas de *Bacillus thuringiensis* y cepas del virus de la Nucleo polihidrosis.

Composiciones que comprenden compuestos de Fórmula 1 útiles para el tratamiento de semillas pueden comprender además bacterias y hongos que tienen la capacidad de proporcionar protección de los efectos dañinos de hongos o bacterias patógenos para las plantas y/o animales nacidos del suelo tales como nematodos. Las bacterias que presentan propiedades nematocidas pueden incluir, pero sin limitación, *Bacillus firmus*, *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis* y *Pasteuria penetrans*. Una cepa adecuada de *Bacillus firmus* es la cepa CNCM I-1582 (GB-126) comercializada como BioNem™. Una cepa adecuada de *Bacillus cereus* es la cepa NCMM I-1592. Ambas cepas de *Bacillus* se divulgan en el documento US 6.406.690. Otras bacterias adecuadas que presentan actividad nematocida son la cepa IN937a de *B. amyloliquefaciens* y la GB03 de *B. subtilis*. Las bacterias que presentan propiedades fungicidas pueden incluir, sin carácter limitante, la cepa GB34 de *B. pumilus*. Las especies fúngicas que muestran propiedades nematocidas pueden incluir, pero sin limitación, *Myrothecium verrucaria*, *Paecilomyces lilacinus* y *Purpureocillium lilacinum*.

Los tratamientos de semillas también pueden incluir uno o más agentes nematocidas de origen natural tales como la proteína inductora denominada harpin, que se aísla de determinados fitopatógenos bacterianos tales como *Erwinia amylovora*. Un ejemplo es la tecnología de tratamiento de semillas Harpin-N-Tek disponible como N-Hibit™ Gold CST.

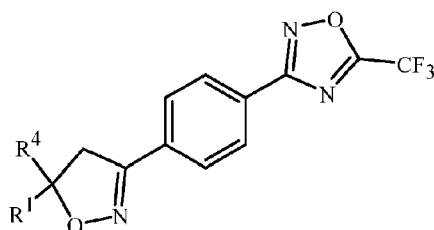
Los tratamientos de semillas también pueden incluir una o más especies de bacterias noduladoras de las raíces de leguminosas tales como las bacterias microsimbóticas fijadoras de nitrógeno *Bradyrhizobium japonicum*. Estos inoculantes pueden incluir opcionalmente uno o más lipo-quito-oligosacáridos (LQO), que son factores de nodulación (Nod) producidos por las bacterias rizobio durante el inicio de la formación de nódulos en las raíces de las leguminosas. Por ejemplo, la tecnología de tratamiento de semillas de la marca Optimize® incorpora LCO Promoter Technology™ en combinación con un inoculante.

Los tratamientos de semillas también pueden incluir una o más isoflavonas que pueden aumentar el nivel de colonización de las raíces por parte de hongos micorrícicos. Los hongos micorrícicos mejoran el crecimiento de las plantas potenciando la absorción de nutrientes por parte de las raíces tales como agua, sulfatos, nitratos, fosfatos y metales. Ejemplos de isoflavonas incluyen, pero no se limitan a, genisteína, biocanina A, formononetina, daidzeína, gliciteína, hesperetina, naringenina y pratenseína. La formononetina está disponible como principio activo en productos inoculantes micorrícicos tales como PHC Colonize® AG.

Los tratamientos de semillas también pueden incluir uno o más activadores de plantas que inducen una resistencia sistémica adquirida en las plantas después del contacto con un patógeno. Un ejemplo de un activador vegetal que induce tales mecanismos protectores es acibenzolar-S-metilo.

Los siguientes ENSAYOS demuestran la eficacia de control de los compuestos de esta invención sobre patógenos específicos. Sin embargo, la protección de control de patógenos proporcionada por los compuestos no se limita a estas especies. Véanse las Tablas A-G de Índice para las descripciones de los compuestos. Las siguientes abreviaturas se usan en las Tablas de Índice a continuación: Me significa metilo, Et significa etilo, *n*-Pr significa *n*-propilo, *i*-Pr significa *iso*-propilo, *c*-Pr significa ciclopropilo, *n*-Bu significa *n*-butilo, *i*-Bu significa *iso*-butilo, Ph significa fenilo, MeO significa metoxi, y EtO significa etoxi. La abreviatura "Comp." significa "Compuesto", y la abreviatura "Ej." significa "Ejemplo" y va seguida de un número que indica en qué ejemplo se prepara el compuesto. Los experimentos de RMN ¹⁹F se realizaron en un espectrómetro de RMN Bruker Avance III de 500 MHz, equipado con una sonda de 5 mm (1H/BBF), y se informaron en ppm con respecto a triclorofluorometano en disolución de CDCl₃, a menos que se indique lo contrario. El valor del espectro de masas (MS) proporcionado en las Tablas de Índice a continuación es el peso molecular del ion progenitor cargado positivamente con mayor abundancia isotópica (M+1) formado por la adición de H⁺ (peso molecular de 1) a la molécula que tiene la mayor abundancia isotópica, o el ion cargado negativamente de mayor abundancia isotópica (M-1) formado por la pérdida de H⁺ (peso molecular de 1), observado por espectrometría de masas usando ionización por electropulverización (ESI) o ionización química a presión atmosférica (APCI).

TABLA A DE ÍNDICE

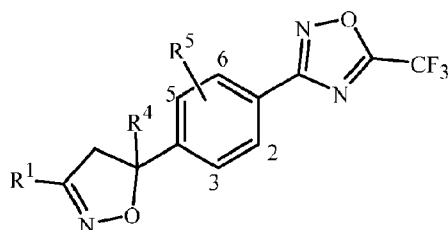


Un guión ("-") en la columna de R⁴ indica que no hay sustituyentes, y el hidrógeno está presente en la posición de R⁴.

Comp.	R ¹	R ⁴	RMN ¹⁹ F
4	(Et) ₂ NC(=O)	-	-65.32
5 (Ej. 81)	N≡CCH ₂	-	-65.30
6	BrCH ₂	-	-65.31
10	EtNHC(=O)	-	-65.33
11	CH ₂ =CHCH ₂ NHC(=O)	-	-65.33
18	MeSCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	-	-65.31
19	<i>c</i> -PrNHC(=O)	-	-65.33
29	<i>n</i> -BuOC(=O)	-	-65.36
30	<i>i</i> -PrNHC(=O)	-	-65.34
33	EtOC(=O)	-	-65.33
34	N≡C	-	-65.30
38	EtS(=O) ₂	-	-65.32
39	<i>t</i> -BuNHC(=O)	-	-65.36
50	MeS(=O) ₂	-	-65.30
51	MeSCH ₂	-	-65.32
57	MeS(=O) ₂ CH ₂	-	-65.30
63	MeC(=O)	-	-65.31
64 (Ej. 6)	Me ₂ NC(=O)	-	-65.39
75	MeOCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	-	-65.31
Comp.	R ¹	R ⁴	RMN ¹⁹ F
76	NH ₂ C(=O)	-	-64,71 ^a
77	MeNHC(=O)	-	-65.31
78	<i>i</i> -BuNHC(=O)	-	-65.31
82	EtOCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	-	-65.33
83	MeO(CH ₂) ₃ NHC(=O)	-	-65.33
84	Me ₂ NCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	-	-65.31
85	MeC(=O)	Me	-65.31
87	<i>t</i> -Bu	-	-65.34
98	N≡CCH ₂ NHC(=O)	-	-65.32
99	OHCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	-	-65.32
100	CH ₃ C(=O)O	-	-65.39

^a RMN ¹⁹F realizada en disolución de DMSO-*d*₆.

TABLA B DE ÍNDICE



Un guión ("-") en las columnas de R⁴ o R⁵ indica que no hay sustituyentes, y el hidrógeno está presente en todas las posiciones.

Comp.	R ¹	R ⁴	R ⁵	MS	RMN ¹⁹ F
12	MeC(=O)NHC(=O)	-	-		-65.32
20	ClCH ₂ C(=O)	-	-		-65.33
22	MeS(=O) ₂ CH ₂ C(=O)	-	-		-65.33
36	Me ₂ N	-	-		-65.39
37	MeNH	-	-		-65.39
41 (Ej. 3)	NH ₂ C(=O)	-	-		-65.34
42	<i>i</i> -PrNHC(=O)	-	-		-65.35
43	<i>t</i> -BuNHC(=O)	-	-		-65.36
44	N≡CCH ₂ NHC(=O)	-	-		-65.34
45	<i>n</i> -PrN(Me)C(=O)	-	-		-65.35
48	MeOCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	-	-		-65.35
49	MeOC(Me) ₂ C(=O)	-	-		-65.35
52	<i>c</i> -PrNHC(=O)	-	-		-65.35
53	CH ₂ =CHCH ₂ NHC(=O)	-	-		-65.34
Comp.	R ¹	R ⁴	R ⁵	MS	RMN ¹⁹ F
54	<i>n</i> -PrNHC(=O)	-	-		-65.34
55	<i>i</i> -BuNHC(=O)	-	-		-65.35
56	MeO(CH ₂) ₃ NHC(=O)	-	-		-65.35
58	BrCH ₂	-	-		-65.35
59	MeS(=O) ₂ CH ₂	-	-		-65.35
66 (Ej. 2)	EtOC(=O)	-	-		-65.35
67 (Ej. 1)	Me ₂ NC(=O)	-	-		-65.35
68	<i>t</i> -BuC(=O)	-	-		-65.36
79	MeNHC(=O)	-	-		-65.35
80	EtNHC(=O)	-	-		-65.35
93	EtS(=O) ₂ CH ₂	-	-		-65.35
132	EtOC(=O)	-	5-F		-65.37
135 [Nota 1]	EtOC(=O)	-	-	355 (M+1)	
136 [Nota 2]	EtOC(=O)	-	-	355 (M+1)	
137	(Me) ₂ NC(=O)	-	2-F	373 (M+1)	
138	OHC(=O)	-	3-F		-65.37
139	EtOC(=O)	-	3-Cl		-65.36
140	EtNHC(=O)	-	3-F		-65.38
141	OHC(=O)	-	3-Cl		-65.35
142	MeOCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	-	3-F		-65.37

143	MeOCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	-	3-Cl	419 (M+1)	
144	EtNHC(=O)	-	3-Cl	389 (M+1)	
148	(MeO) ₂ CHCH ₂ NHC(=O)	-	-		-65.34
151	OHCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	-	-		-65.34
152	OH(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ NHC(=O)	-	-		-65.34
154	(MeOCH ₂ CH ₂) ₂ NC(=O)	-	-		-65.35
155	EtOCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	-	-		-65.35
161	MeOCH ₂ CH(Me)NHC(=O)	-	-		-65.35
162	(MeOCH ₂) ₂ CHNHC(=O)	-	-		-65.35
193	CH≡CCH ₂ NHC(=O)	-	-		-65.34
196	EtOC(=O)	-	2-F	374 (M+1)	
216	EtN(Me)C(=O)	-	-		-65.33
217	(Et) ₂ NC(=O)	-	-		-65.35
219	CH≡CCH ₂ NHC(=O)	-	3-F	383 (M+1)	
220	MeNHC(=O)	-	2-F	359 (M+1)	
221	EtNHC(=O)	-	2-F	373 (M+1)	
228	MeNHC(=O)	-	3-F	358 (M+1)	
244 [Nota 5]	(Me) ₂ NC(=O)	-	-		-65.34
245 [Nota 6]	(Me) ₂ NC(=O)	-	-		-65.32
270	(Me) ₂ NC(=O)	-	3-F	373 (M+1)	
271	CH≡CCH ₂ NHC(=O)	-	2-F	383 (M+1)	
272	MeOCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	-	2-F	403 (M+1)	

^a RMN ¹⁹F realizada en disolución de DMSO-*d*₆.

* Véase la Tabla H de Índice para ¹H NMR data.

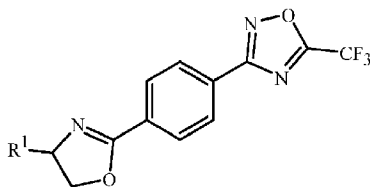
Nota 1: Enantiómero que eluye más rápido.

Nota 2: Enantiómero que eluye más lento.

Nota 5: Rotación específica del enantiómero de +198°.

Nota 6: Rotación específica del enantiómero de -168°.

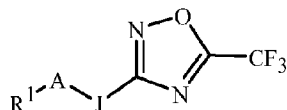
TABLA C DE ÍNDICE



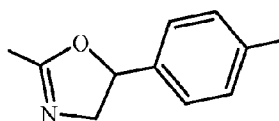
Comp.	R ¹	MS	RMN ¹⁹ F
160	<i>i</i> -PrNHC(=O)		-65.32
169	MeOCH ₂ CH ₂ NHC(=O)		-65.35
170	NH ₂ C(=O)		-65.32
171	N≡CCH ₂ NHC(=O)		-65.30
172	MeOC(=O)CH ₂ NHC(=O)		-65.32
185	(Me) ₂ NC(=O)		-65.35
186	EtNHC(=O)		-65.33

* Véase la Tabla H de Índice para datos de RMN ¹H.

TABLA D DE ÍNDICE



Los grupos -A-J- en la Tabla de Índice D se definen como se ilustra a continuación, en la que el enlace que se proyecta hacia la derecha está conectado al anillo de trifluorometil-oxadiazol, y el enlace que se proyecta hacia la izquierda está conectado a R¹.

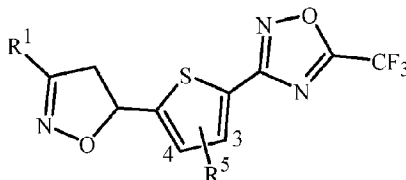


Comp.	R ¹	AJ	MS	RMN ¹⁹ F
206	EtNHC(=O)	AJ-15		-65.35
252	(Me) ₂ NC(=O)	AJ-15		-65.43
253	NH ₂ C(=O)	AJ-15		-64,75 ^a

^a RMN ¹⁹F realizada en disolución de DMSO-*d*₆.

5

TABLA E DE ÍNDICE



Un guión ("-") en la columna de R⁵ indica que no hay sustituyentes, y el hidrógeno está presente en todas las posiciones.

Comp.	R ¹	R ⁵	MS	RMN ¹⁹ F
164	MeOCH ₂ CH ₂ NHC(=O)	-		-65.90
222	(Et) ₂ NC(=O)	-		-65.40
238	<i>i</i> -PrNHC(=O)	-		-65.37
239	N≡CCH ₂ NHC(=O)	-		-65.35
257	CH≡CCH ₂ NHC(=O)	-	371 (M+1)	
276	<i>n</i> -PrNHC(=O)	-		-65.39

^a Los datos de RMN ¹H están en ppm campo abajo de tetrametilsilano. Los acoplamientos se designan mediante (s) singlete, (br s) singlete ancho, (d) doblete, (t) triplete, (br t) triplete ancho, (m) multiplete, (dd) doblete de dobletes.

10 EJEMPLOS BIOLÓGICOS DE LA INVENCION

Protocolo general para preparar suspensiones de ensayo para los Ensayos A-D: los compuestos de ensayo se disolvieron primero en acetona en una cantidad igual al 3% del volumen final, y después se suspendieron a la concentración deseada (en ppm) en acetona y agua purificada (mezcla 50/50 en volumen) que contiene 250 ppm del tensioactivo PEG400 (ésteres de alcohol polihidroxilado). Las suspensiones de ensayo resultantes se usaron luego en los Ensayos A-D.

15

PRUEBA A

La suspensión de ensayo se pulverizó hasta el punto de escurrimiento sobre plántulas de soja. Al día siguiente, las plántulas se inocularon con una suspensión de esporas de *Phakopsora pachyrhizi* (el agente causal de la roya asiática de la soja), y se incubaron en una atmósfera saturada a 22°C durante 24 h, y después se trasladaron a una cámara de crecimiento a 22°C durante 8 días, tras lo cual se realizaron calificaciones visuales de la enfermedad.

PRUEBA B

La suspensión de ensayo se pulverizó hasta el punto de escurrimiento sobre plántulas de trigo. Al día siguiente, las plántulas se inocularon con una suspensión de esporas de *Zymoseptoria tritici* (el agente causal de la mancha foliar del trigo), y se incubaron en una atmósfera saturada a 24°C durante 48 h, y después se trasladaron a una cámara de crecimiento a 20°C durante 17 días, tras lo cual se realizaron calificaciones visuales de la enfermedad.

PRUEBA C

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

PRUEBA D

La suspensión de ensayo se pulverizó hasta el punto de escurrimiento sobre plántulas de trigo. Al día siguiente, las plántulas se inocularon con una suspensión de esporas de *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici* (el agente causal del mildiú polvoriento del trigo), y se incubaron en una cámara de crecimiento a 20°C durante 8 días, tras lo cual se realizaron calificaciones visuales de la enfermedad.

Los resultados de los Ensayos A-D se dan en la Tabla A. En la Tabla, una calificación de 100 indica 100% de control de la enfermedad, y una calificación de 0 indica ningún control de la enfermedad (con respecto a los controles). Todos los resultados son para compuestos ensayados a 250 ppm, excepto cuando van seguidos de un asterisco "**", que indica que el compuesto se ensayó a 10 ppm, y cuando van seguidos de un asterisco doble "****", que indica que el compuesto se ensayó a 210 ppm. Un guión (-) indica que el compuesto no se probó.

TABLA A

Compuesto no.	Ensayo A	Ensayo B	Ensayo C	Ensayo D
4	100	-	100	-
5	100	-	100	-
6	100	-	100	-
10	100	-	100	-
11	100	-	100	-
12	100	-	100	-
18	99	-	98	-
19	97	-	99	-
20	100	98	100	27
22	100	78	100	0
27	100	0	100	87
29	100	0	100	0
30	100	0	100	0
33	100	0	100	0
34	100	0	100	0
36	100	97	100	27
37	100*	-	99*	-
38	100*	-	99*	-
39	100	0	100	0
41	100	24	100	0
42	100	0	100	0

ES 2 959 782 T3

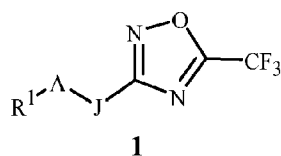
Compuesto no.	Ensayo A	Ensayo B	Ensayo C	Ensayo D
43	100	0	100	0
44	100	0	100	0
45	100	93	100	93
48	100	0	100	0
49	100	0	100	64
50	100	0	100	0
51	100	14	100	0
52	100*	-	100*	-
53	100*	-	100*	-
54	100*	-	100*	-
55	100*	-	93*	-
56	100	-	100	-
57	100	0	98	0
58	100	41	100	0
59	100	63	100	0
63	97*	0	100	43
64	95*	0	99	0
66	99*	68	100	96
67	100	100	100	53
68	99*	72	100	0
74	100	0	99	0
76	100	28	99	0
77	100	0	100	0
78	100	0	99	0
79	100	0	100	0
80	100	0	100	0
82	100	0	100	0
83	100	0	100	0
84	100	-	99	0
85	100	74	100	92
87	100	0	89	0
88	97*	8	100	79
93	100	-	100	-
98	99*	-	99*	-
99	99*	-	74*	-
100	100*	-	100*	-
132	50*	-	0*	-
135	99*	-	55*	-
136	98*	-	68*	-
137	100*	-	100*	-
138	100	45	99	0
139	0*	-	0*	-
140	100*	-	100*	-
141	99	33	55	0
142	100*	-	100*	-

ES 2 959 782 T3

Compuesto no.	Ensayo A	Ensayo B	Ensayo C	Ensayo D
143	92*	-	86*	-
144	99*	-	68*	-
148	100	98	100	13
151	100	56	99	0
152	100*	-	98*	-
154	100	99	100	0
155	100	58	100	0
160	100*	-	99*	-
161	100	99	100	0
162	100	99	100	0
164	100*	98	100*	73
169	100	76	100	0
170	100	88	100	0
171	100	16	100	0
172	100	26	100	0
185	97*	-	98*	-
186	100*	-	99*	-
193	100*	-	100*	-
196	82*	-	68*	-
206	100*	93	99*	0
216	100*	-	100*	-
217	100*	-	99*	-
219	100*	-	100*	-
220	100*	-	100*	-
221	100*	-	100*	-
222	100*	99	100*	0
228	100*	-	100*	-
238	100*	99	100*	64
239	100*	99	100*	48
244	100*	-	100*	-
245	100*	-	100*	-
252	100*	99	99*	69
253	100*	34	86*	43
257	100*	100	100*	0
270	100*	-	100*	-
271	100*	-	100*	-
272	100*	-	100*	-

REIVINDICACIONES

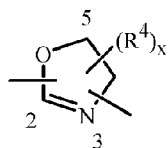
1. Un compuesto seleccionado de Fórmula 1, *N*-óxidos y sales de los mismos,



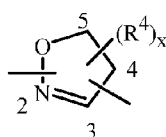
en la que

R^1 es $-C(=O)NR^{2a}R^{2b}$ o alquilcarbonilo de C_2-C_3 , cada uno opcionalmente sustituido con hasta 1 sustituyente seleccionado de R^3 ;

A es



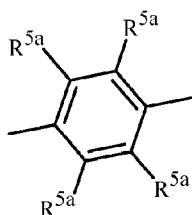
o



en la que uno de los enlaces flotantes está conectado a R^1 a través de cualquier átomo de carbono disponible del anillo representado, y el otro enlace flotante está conectado a J a través de cualquier átomo de carbono disponible del anillo representado;

x es 0;

J es



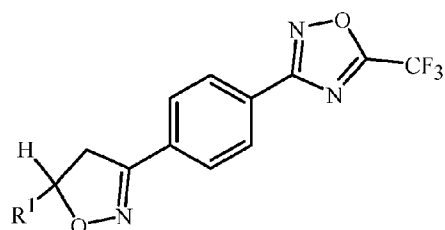
en la que el enlace que se proyecta a la izquierda está enlazado a A, y el enlace que se proyecta a la derecha está enlazado al anillo de oxadiazol en la Fórmula 1; y cada R^{5a} es independientemente H o R^5 ; con la condición de que como máximo sólo dos sustituyentes R^{5a} sean distintos de H,

R^{2a} es H, alquilo de C_1-C_4 , haloalquilo de C_1-C_4 , alcoxialquilo de C_2-C_4 , alquilsulfonilo de C_1-C_3 , alquiltioalquilo de C_2-C_4 , alquilcarbonilo de C_2-C_3 , alcocixarbonilo de C_2-C_3 , alquilaminocarbonilo de C_2-C_3 o dialquilaminocarbonilo C_3-C_4 ; R^{2b} es H, alquilo de C_1-C_3 , haloalquilo de C_1-C_3 , alcoxialquilo de C_2-C_4 , alquiltioalquilo de C_2-C_4 , alquilaminoalquilo de C_2-C_4 o dialquilaminoalquilo de C_3-C_6 ;

cada R^3 es independientemente halógeno, hidroxilo, ciano, alquilo de C_1-C_2 , haloalquilo de C_1-C_2 , alcoxi de C_1-C_2 , haloalcoxi de C_1-C_2 , alquiltio de C_1-C_2 , alquilsulfonilo de C_1-C_2 , haloalquilsulfonilo de C_1-C_2 , alquilcarbonilo de C_2-C_3 , haloalquilcarbonilo de C_2-C_3 , alcocixarbonilo de C_2-C_3 , alquilaminocarbonilo de C_2-C_3 o dialquilaminocarbonilo de C_3-C_5 ; y

cada R^5 es independientemente halógeno, hidroxilo, ciano, nitro, alquilo de C_1-C_4 , haloalquilo de C_1-C_4 , alquenilo de C_2-C_4 o alcoxi de C_1-C_4 .

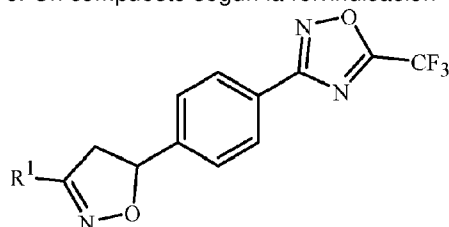
2. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que el compuesto es un compuesto seleccionado de:



en el que

R^1 es $(Et)_2NC(=O)$, $EtNHC(=O)$, $MeSCH_2CH_2NHC(=O)$, $i-PrNHC(=O)$, $t-BuNHC(=O)$, $MeC(=O)$, $Me_2NC(=O)$, $MeOCH_2CH_2NHC(=O)$, $NH_2C(=O)$, $MeNHC(=O)$, $i-BuNHC(=O)$, $EtOCH_2CH_2NHC(=O)$, $MeO(CH_2)_3NHC(=O)$, o $Me_2NCH_2CH_2NHC(=O)$.

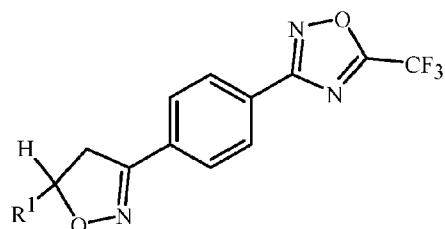
- 5 3. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que el compuesto es un compuesto seleccionado de:



en el que

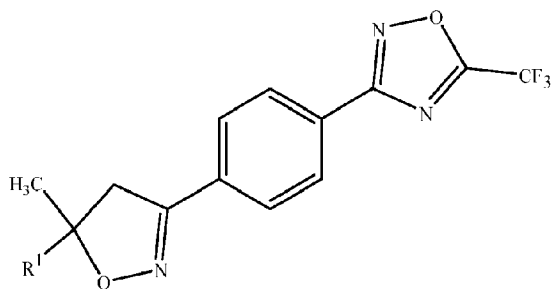
- 10 R^1 es $MeC(=O)NHC(=O)$, $ClCH_2C(=O)$, $MeS(=O)_2CH_2C(=O)$, $NH_2C(=O)$, $i-PrNHC(=O)$, $t-BuNHC(=O)$, $n-PrN(Me)C(=O)$, $MeOCH_2CH_2NHC(=O)$, $n-PrNHC(=O)$, $i-BuNHC(=O)$, $MeO(CH_2)_3NHC(=O)$, $t-BuC(=O)$, $MeNHC(=O)$, $EtNHC(=O)$, $EtOC(=O)$ o $(Me)_2NC(=O)$.

4. Un compuesto seleccionado de:



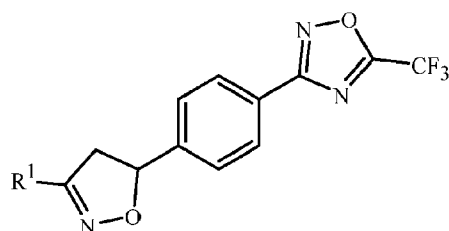
en el que

- 15 R^1 es $N=CCH_2$, $BrCH_2$, $CH_2=CHCH_2NHC(=O)$, $c-PrNHC(=O)$, $n-BuOC(=O)$, $EtOC(=O)$, $EtS(=O)_2$, $MeS(=O)_2$, $MeSCH_2$, $MeS(=O)_2CH_2$, o $t-Bu$;
20 O



en el que R^1 es $MeC(=O)$.

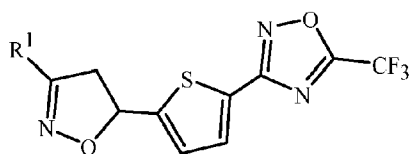
5. Un compuesto seleccionado de:



en donde

- 30 R^1 es Me_2N , $MeNH$, $N=CCH_2NHC(=O)$, $MeOC(Me)_2C(=O)$, $c-PrNHC(=O)$, $CH_2=CHCH_2NHC(=O)$, $BrCH_2$, $MeS(=O)_2CH_2$, o $EtS(=O)_2CH_2$.

6. Un compuesto seleccionado de:



en donde

R¹ es (Et)₂NC(=O), *i*-PrNHC(=O), N=CCH₂NHC(=O), CH=CCH₂NHC(=O) *n*-PrNHC(=O) o MeOCH₂CH₂NHC(=O).

- 5
7. Una composición fungicida que comprende (a) un compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; y (b) al menos otro fungicida.
8. Una composición fungicida que comprende (a) un compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; y (b) al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos.
- 10
9. Un método para controlar enfermedades de plantas causadas por patógenos fúngicos de plantas, que comprende aplicar a una planta o porción de la misma, o a una semilla de planta, una cantidad fungicidamente eficaz de un
- 15
- compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.