

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 911 554**

51 Int. Cl.:

C07D 215/54 (2006.01)

A01N 43/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.08.2018 PCT/EP2018/072273**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2019 WO19038189**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2018 E 18752522 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.12.2021 EP 3672943**

54 Título: **Derivados de quinolina (tio)carboxamida microbiocidas**

30 Prioridad:

23.08.2017 EP 17187422

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

19.05.2022

73 Titular/es:

SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)

Rosentalstrasse 67

4058 Basel, CH

72 Inventor/es:

WEISS, MATTHIAS;

QUARANTA, LAURA y

BOU HAMDAN, FARHAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 911 554 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

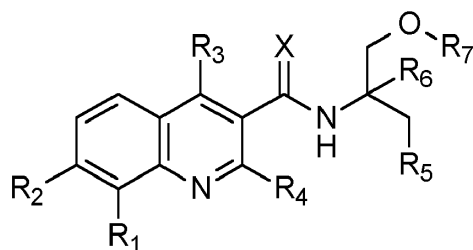
Derivados de quinolina (tio)carboxamida microbiocidas

5 La presente invención se refiere a derivados microbiocidas de quinolina (tio)carboxamida, p. ej. como ingredientes activos, que tienen actividad microbiocida, en particular actividad fungicida. La invención también se refiere a la preparación de estos derivados de quinolina (tio)carboxamida, a compuestos intermedios útiles en la preparación de estos derivados de quinolina (tio)carboxamida, a la preparación de estos compuestos intermedios, a composiciones agroquímicas que comprenden al menos uno de los derivados de quinolina (tio)carboxamida, a la preparación de estas composiciones y al uso de derivados de quinolina (tio)carboxamida o composiciones en agricultura u horticultura para controlar o prevenir la infestación de plantas, cultivos alimenticios recolectados, semillas o materiales no vivos por parte de microorganismos fitopatógenos, en particular hongos.

15 Determinados compuestos fungicidas de quinolina (tio)carboxamida se describen en el documento WO04039783.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que determinados derivados de quinolina (tio)carboxamida novedosos tienen propiedades fungicidas favorables.

20 Por lo tanto, la presente invención proporciona compuestos de fórmula (I)



(I)

en donde

25 X es O o S;

R₁ es hidrógeno, halógeno, metilo o ciano;

30 R₂ es hidrógeno, metilo o halógeno;

R₃ y R₄ se seleccionan, cada uno independientemente, de hidrógeno, halógeno y metilo;

35 R₅ es alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂, alqueno C₂-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆, en donde los grupos alquilo, alqueno y cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de halógeno, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃ y alquil C₁-C₃tio;

R₆ es hidrógeno, ciano o alquilo C₁-C₄;

40 R₇ es alquilo C₁-C₅, cicloalquilo C₃-C₇, alqueno C₃-C₅, cicloalqueno C₃-C₆, alquino C₃-C₅, un carbociclo bicíclico saturado o parcialmente insaturado C₅-C₁₀, arilo, arilalquilo(C₁-C₄), un heterociclo o heteroarilo saturado o parcialmente insaturado, en donde el alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, carbociclo bicíclico, alquino, puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de halógeno, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃tio; haloalcoxi C₁-C₃, haloalquil C₁-C₃tio, cicloalquilo C₃-C₅ o fenilo, y en donde el arilo, heterociclo o heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de halógeno, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃tio; haloalcoxi C₁-C₃, haloalquil C₁-C₃tio o cicloalquilo C₃-C₅; y sales y/o N-óxidos del mismo.

50 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona una composición agroquímica que comprende un compuesto de fórmula (I).

55 Compuestos de fórmula (I) se pueden utilizar para controlar microorganismos fitopatógenos. Por lo tanto, con el fin de controlar un fitopatógeno, se puede aplicar un compuesto de fórmula (I), o una composición que comprende un compuesto de fórmula (I), de acuerdo con la invención directamente al fitopatógeno, o al emplazamiento del fitopatógeno, en particular a una planta susceptible de ser atacada por fitopatógenos.

Por lo tanto, un tercer aspecto de la presente invención proporciona el uso de un compuesto de fórmula (I), o una composición que comprende un compuesto de fórmula (I), tal como se describe en esta memoria para controlar un fitopatógeno.

5 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para controlar fitopatógenos, que comprende aplicar un compuesto de fórmula (I), o una composición que comprende un compuesto de fórmula (I), tal como se describe en esta memoria a dicho fitopatógeno, o al emplazamiento de dicho fitopatógeno, en particular a una planta susceptible de ser atacada por un fitopatógeno.

10 Los compuestos de fórmula (I) son especialmente eficaces para controlar hongos fitopatógenos.

Por lo tanto, en otro aspecto más, la presente invención proporciona el uso de un compuesto de fórmula (I), o una composición que comprende un compuesto de fórmula (I), tal como se describe en esta memoria para controlar hongos fitopatógenos.

15 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para controlar hongos fitopatógenos, que comprende aplicar un compuesto de fórmula (I), o una composición que comprende un compuesto de fórmula (I), tal como se describe en esta memoria a dichos hongos fitopatógenos, o al emplazamiento de dichos hongos fitopatógenos, en particular a una planta susceptible de ser atacada por hongos fitopatógenos.

20 En los casos en los que se indique que los sustituyentes están opcionalmente sustituidos, esto significa que pueden llevar o no uno o más sustituyentes idénticos o diferentes, p. ej., uno a cuatro sustituyentes. Normalmente, no habrá más de tres de estos sustituyentes opcionales presentes a la vez. Preferiblemente, no más de dos de sustituyentes opcionales de este tipo están presentes al mismo tiempo (es decir, el grupo puede estar opcionalmente sustituido con uno o dos de los sustituyentes indicados como "opcionales"). En los casos en los que el grupo "sustituyente opcional" es un grupo más grande, tal como cicloalquilo o fenilo, lo más preferido es que solo esté presente uno de dichos sustituyentes opcionales. En los casos en los que se indique que está sustituido, p. ej., alquilo, esto incluirá aquellos grupos que formen parte de otros grupos, p. ej., el alquilo en alquilitio.

30 El término "halógeno" se refiere a flúor, cloro, bromo o yodo, preferiblemente a flúor, cloro o bromo.

Los sustituyentes alquilo (solos o como parte de un grupo más grande, tal como alcoxi-, alquilitio-) pueden ser de cadena lineal o ramificada. El alquilo solo o como parte de otro sustituyente es, dependiendo del número de átomos de carbono mencionados, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo y los isómeros de los mismos, por ejemplo, iso-propilo, iso-butilo, sec.-butilo, *terc.*-butilo o iso-amilo.

35 Los sustituyentes alquenilo (solos o como parte de un grupo más grande, p. ej., alqueniloxi) pueden estar en forma de cadenas lineales o ramificadas, y los restos alquenilo, en los casos en los que sea apropiado, pueden ser de configuración (E) o (Z). Ejemplos son vinilo y alilo. Los grupos alquenilo son preferiblemente grupos alquenilo C₂-C₆, más preferiblemente C₂-C₄ y lo más preferiblemente C₂-C₃.

40 Los sustituyentes alquinilo (solos o como parte de un grupo más grande, p. ej., alquiniloxi) pueden estar en forma de cadenas lineales o ramificadas. Algunos ejemplos son etinilo y propargilo. Los grupos alquinilo son preferiblemente grupos alquinilo C₂-C₆, más preferiblemente C₂-C₄ y lo más preferiblemente C₂-C₃.

45 Los sustituyentes cicloalquilo pueden estar saturados o parcialmente insaturados, preferiblemente completamente saturados y son, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

50 Los carbociclos bicíclicos saturados son, por ejemplo, biciclo[1.1.1]pentano, biciclo[2.1.1]hexano, biciclo[2.2.1]heptano, biciclo[2.2.2]octano, biciclo[2.1.0]pentano, biciclo[3.1.0]hexano, biciclo[4.1.0]heptano, biciclo[5.1.0]octano, biciclo[2.2.0]hexano, biciclo[3.2.0]heptano, biciclo[4.2.0]octano, octahidropentaleno, octahidroindeno, decalina, biciclo[3.2.1]octano, biciclo[3.1.1]heptano, decahidroazuleno, biciclo[3.3.1]nonano. Los carbociclos bicíclicos saturados preferidos son biciclo[2.2.1]heptano, biciclo[3.1.0]hexano, biciclo[4.1.0]heptano y biciclo[3.2.0]heptano. Los más preferidos son biciclo[2.2.1]heptano y biciclo[3.1.0]hexano.

55 Los carbociclos bicíclicos parcialmente insaturados son, por ejemplo, biciclo[2.2.1]heptano, biciclo[2.2.2]octano, biciclo[3.1.0]hexano, biciclo[4.1.0]heptano, biciclo[5.1.0]octano, biciclo[3.2.0]heptano, biciclo[4.2.0]octano, biciclo[3.1.1]heptano, hexahidropentaleno, tetrahidropentaleno, biciclo[3.2.1]octano, hexahidroindeno, tetrahidroindeno, indano, tetrahidronaftaleno y dihidronaftaleno. Los carbociclos bicíclicos insaturados preferidos son biciclo[2.2.1]heptano, indano y tetrahidronaftaleno. Los más preferidos son indano y tetrahidronaftaleno.

60 Los grupos haloalquilo (solos o como parte de un grupo más grande, p. ej., haloalquiloxi) pueden contener uno o más átomos de halógeno idénticos o diferentes y, por ejemplo, pueden representar CH₂Cl, CHCl₂, CCl₃, CH₂F, CHF₂, CF₃, CF₃CH₂, CH₃CF₂, CF₃CF₂ o CCl₃CCl₂.

65

Los grupos haloalqueno (solos o como parte de un grupo más grande, p. ej., haloalqueno) son grupos alqueno, respectivamente, que están sustituidos con uno o más átomos de halógeno iguales o diferentes y son, por ejemplo, 2,2-difluorovinilo o 1,2-dicloro-2-fluoro-vinilo.

5 Los grupos haloalquino (solos o como parte de un grupo más grande, p. ej., haloalquino) son grupos alquino, respectivamente, que están sustituidos con uno o más átomos de halógeno iguales o diferentes y son, por ejemplo, 1-cloro-prop-2-ino.

10 El término "alcoxi" se refiere a un radical -OR, donde R es alquilo, p. ej., como se ha definido anteriormente. Los grupos alcoxi incluyen, sin carácter limitante, metoxi, etoxi, 1-metiletoxi, propoxi, butoxi, 1-metilpropoxi y 2-metilpropoxi.

Ciano significa un grupo -CN.

15 Amino significa un grupo -NH₂.

Hidroxilo o hidroxilo representa un grupo -OH.

20 Los grupos arilo (ya sean solos o como parte de un grupo más grande tal como, p. ej., arilo, arilalquilo) son sistemas anulares aromáticos que pueden estar en forma mono-, bi- o tricíclica. Los ejemplos de estos anillos incluyen fenilo, naftilo, antraceno, indeno o fenantreno. Los grupos arilo preferidos son fenilo y naftilo, siendo el fenilo el más preferido. Cuando se indique que un resto arilo está sustituido, el resto arilo estará sustituido preferentemente con de uno a cuatro sustituyentes y de la manera más preferida con de uno a tres sustituyentes.

25 Los grupos heteroarilo (ya sean solos o como parte de un grupo más grande tal como, p. ej., heteroarilo, heteroarilalquilo) son sistemas anulares aromáticos que contienen al menos un heteroátomo y que están constituidos por un único anillo, o por dos o más anillos condensados. Preferentemente, los anillos únicos contendrán hasta un máximo de tres heteroátomos y los sistemas bicíclicos hasta un máximo de cuatro heteroátomos, los cuales se seleccionarán preferentemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre. Ejemplos de grupos monocíclicos incluyen piridilo, piridinilo, pirimidinilo, pirazinilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo (p. ej., [1,2,4] triazolilo), furanilo, tiofenilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo y tiadiazolilo. Ejemplos de grupos bicíclicos incluyen purinilo, quinolinilo, cinolinilo, quinoxalinilo, indolilo, indazolilo, bencimidazolilo, benzotiofenilo y benzotiazolilo. Se prefieren los grupos heteroarilo monocíclicos, siendo el piridilo el más preferido. En los casos en los que se indique que un resto heteroarilo está sustituido, el resto heteroarilo estará sustituido preferentemente con de uno a cuatro sustituyentes y de la manera más preferida con de uno a tres sustituyentes.

35 Grupos heterociclilo, heterociclos o anillos heterocíclicos (solos o como parte de un grupo más grande, tal como heterociclilo-alquilo) son estructuras de anillo no aromáticas que contienen hasta 10 átomos que incluyen uno o más (preferiblemente uno, dos o tres) heteroátomos seleccionados de O, S y N. Ejemplos de grupos monocíclicos incluyen oxetanilo, 4,5-dihidro-isoxazolilo, tetanilo, pirrolidinilo, tetrahidrofuranilo, [1,3]dioxolanilo, piperidinilo, piperazinilo, [1,4]dioxanilo, imidazolidinilo, [1,3,5]oxadiazinanilo, hexahidro-pirimidinilo, [1,3,5]triazinanilo y morfolinilo o sus versiones oxidadas, tales como 1-oxo-tetanilo y 1,1-dioxo-tetanilo. Ejemplos de grupos bicíclicos incluyen 2,3-dihidro-benzofuranilo, benzo[1,4]dioxolanilo, benzo[1,3]dioxolanilo, cromenilo y 2,3-dihidro-benzo[1,4]dioxinilo. En los casos en los que se indique que un resto heterociclilo está sustituido, el resto heterociclilo estará sustituido preferentemente con uno a cuatro sustituyentes, de la manera más preferida con uno a tres sustituyentes.

45 La presencia de uno o más posibles átomos de carbono asimétricos en un compuesto de fórmula (I) significa que los compuestos pueden presentarse en formas ópticamente isoméricas, es decir, formas enantioméricas o diastereoméricas. También pueden existir atropoisómeros como resultado de la rotación restringida alrededor de un enlace sencillo. La fórmula (I) pretende incluir todas esas formas isoméricas posibles y mezclas de las mismas. La presente invención incluye todas esas posibles formas isoméricas y mezclas de las mismas para un compuesto de fórmula (I). Asimismo, se pretende que la fórmula (I) incluya todos los posibles tautómeros. La presente invención incluye todas las posibles formas tautoméricas para un compuesto de fórmula (I).

50 En cada caso, los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención están en forma libre, en forma oxidada como un N-óxido o en forma de sal, p. ej., una forma de sal utilizable agrónomicamente.

55 Los N-óxidos son formas oxidadas de aminas terciarias o formas oxidadas de compuestos heteroaromáticos que contienen nitrógeno. Se describen, por ejemplo, en el libro "Heterocyclic N-oxides" de A. Albini y S. Pietra, CRC Press, Boca Raton 1991.

60 Valores preferidos de X, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son, en cualquier combinación de los mismos, como se recoge a continuación:

65 Preferiblemente, X es O.

Preferiblemente, R₁ es hidrógeno, fluoro, cloro, bromo o metilo.

- Más preferiblemente, R₁ es fluoro, cloro o metilo.
- 5 Lo más preferiblemente, R₁ es fluoro o metilo.
- Preferiblemente, R₂ es hidrógeno, metilo, cloro o fluoro.
- Más preferiblemente, R₂ es hidrógeno o fluoro.
- 10 Lo más preferiblemente, R₂ es hidrógeno.
- Preferiblemente, R₃ y R₄ se seleccionan, cada uno independientemente, de hidrógeno, cloro y metilo.
- Más preferiblemente, R₃ y R₄ se seleccionan, cada uno independientemente, de hidrógeno y metilo.
- 15 Incluso más preferiblemente, R₃ es metilo y R₄ es hidrógeno; o R₃ es hidrógeno y R₄ es metilo; o R₃ es hidrógeno y R₄ es hidrógeno.
- Lo más preferiblemente, R₃ y R₄ son ambos hidrógeno.
- 20 Preferiblemente, R₅ es alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂, alquenilo C₂-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆, en donde los alquilo, alquenilo y cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, ciano, metilo, metoxi y metiltio.
- 25 Más preferiblemente R₅ es alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁, alquenilo C₂-C₄ o cicloalquilo C₃-C₄, en donde los grupos alquilo, alquenilo y cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, ciano y metilo.
- Aún más preferiblemente R₅ es alquilo C₁-C₄, trifluorometilo, alquenilo C₂-C₄ o cicloalquilo C₃-C₄, en donde el alquilo, alquenilo y cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 átomos de flúor o un metilo.
- 30 Lo más preferiblemente R₅ es etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec.-butilo, iso-butilo, *terc.*-butilo o trifluorometilo.
- Preferiblemente R₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₃.
- 35 Más preferiblemente R₆ es hidrógeno, metilo o etilo.
- Lo más preferiblemente R₆ es metilo.
- 40 Preferiblemente R₇ es alquilo C₁-C₅, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₃-C₅, cicloalquenilo C₃-C₆, alquinilo C₃-C₅, un carbociclo bicíclico saturado C₅-C₁₀, un carbociclo bicíclico parcialmente insaturado C₅-C₁₀, fenilo, fenilalquilo(C₁-C₃), oxetanilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidropiranilo, piridinilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo o pirazolilo, en donde el alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, carbociclo y alquinilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre fluoro, cloro, ciano, metilo, metoxi, metiltio; fluoroalcoxi C₁-C₂,
- 45 fluoroalquil C₁-C₂tio, ciclopropilo y ciclobutilo, y en donde el fenilo, oxetanilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidropiranilo, piridinilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo y pirazolilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, cloro, ciano, metilo, metoxi, metiltio; fluoroalcoxi C₁-C₂, fluoroalquil C₁-C₂tio, ciclopropilo y ciclobutilo.
- 50 Más preferiblemente R₇ es alquilo C₁-C₅, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₃-C₄, cicloalquenilo C₃-C₆, un carbociclo bicíclico saturado C₆-C₈, un carbociclo bicíclico parcialmente insaturado C₆-C₈, fenilo, fenilalquilo(C₁-C₃), piridinilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo y pirazolilo en donde el alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo y carbociclo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, cloro, ciano, metilo, metoxi, metiltio, ciclopropilo y ciclobutilo, y en donde el fenilo, piridinilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo y pirazolilo
- 55 pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, cloro, ciano, metilo y ciclopropilo.
- Aún más preferiblemente R₇ es alquilo C₃-C₅, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₃-C₄, un carbociclo bicíclico saturado C₆-C₈, fenilo, fenilalquilo(C₁-C₂) o piridilo, en donde el alquilo, cicloalquilo, alquenilo y carbociclo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro y metilo o 1 o 2 sustituyentes seleccionados independientemente de ciclopropilo y ciclobutilo, y en donde el fenilo y piridilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 2 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, cloro y metilo.
- 60 Lo más preferiblemente R₇ es alquilo C₃-C₅, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, alquenilo C₃-C₄, fenilo o fenil-CH₂-, en donde el alquilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y alquenilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes fluoro o 1 o 2 sustituyentes metilo y en donde el fenilo
- 65

puede estar opcionalmente sustituido con 1 o 2 sustituyentes seleccionados independientemente entre fluoro, cloro y metilo.

Se proporcionan realizaciones de acuerdo con la invención tal como se expone a continuación.

- 5 La realización 1 proporciona compuestos de fórmula (I), o una sal o N-óxido de los mismos, como se definió arriba.
- 10 La realización 2 proporciona compuestos de acuerdo con la realización 1, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₁ es hidrógeno, fluoro, cloro, bromo o metilo.
- La realización 3 proporciona compuestos de acuerdo con la realización 1 o 2, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₂ es hidrógeno, metilo, cloro o fluoro.
- 15 La realización 4 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2 o 3, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₃ y R₄ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, cloro y metilo.
- 20 La realización 5 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3 o 4, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₅ es alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂, alquenilo C₂-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆, en donde los grupos alquilo, alquenilo y cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, ciano, metilo, metoxi y metiltio.
- 25 La realización 6 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4 o 5, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₃.
- 30 La realización 7 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5 o 6, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₇ es alquilo C₁-C₅, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₃-C₅, cicloalquenilo C₃-C₆, alquinilo C₃-C₅, un carbociclo bicíclico saturado C₅-C₁₀, un carbociclo bicíclico parcialmente insaturado C₅-C₁₀, fenilo, fenilalquilo(C₁-C₃), oxetanilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidropiranilo, piridinilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo o pirazolilo, en donde el alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, carbociclo y alquinilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, cloro, ciano, metilo, metoxi, metiltio; fluoroalcoxi C₁-C₂, fluoroalquil C₁-C₂tio, ciclopropilo y ciclobutilo, y en donde el fenilo, oxetanilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidropiranilo, piridinilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo y pirazolilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, cloro, ciano, metilo, metoxi, metiltio; fluoroalcoxi C₁-C₂, fluoroalquil C₁-C₂tio, ciclopropilo y ciclobutilo.
- 35 La realización 8 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6 o 7, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₁ es fluoro, cloro o metilo.
- 40 La realización 9 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₂ es hidrógeno o fluoro.
- 45 La realización 10 proporciona compuestos de acuerdo con la realización 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 o 9, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₃ y R₄ se seleccionan independientemente de hidrógeno y metilo.
- 50 La realización 11 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₅ es alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁, alquenilo C₂-C₄ o cicloalquilo C₃-C₄, en donde el alquilo, alquenilo y cicloalquilo puede estar sustituido opcionalmente con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, ciano y metilo.
- 55 La realización 12 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 u 11, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₆ es hidrógeno, metilo o etilo.
- 60 La realización 13 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₇ es alquilo C₁-C₅, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₃-C₄, cicloalquenilo C₃-C₆, un carbociclo bicíclico saturado C₆-C₈, un carbociclo bicíclico parcialmente insaturado C₆-C₈, fenilo, fenilalquilo(C₁-C₃), piridinilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo y pirazolilo en donde el alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo y carbociclo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, cloro, ciano, metilo, metoxi, metiltio, ciclopropilo y ciclobutilo, y en donde el fenilo, piridinilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo y pirazolilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, cloro, ciano, metilo y ciclopropilo.
- 65

ES 2 911 554 T3

La realización 14 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 o 13, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₇ es alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₄ o alquenilo C₂-C₄, en donde R₁ es fluoro o metilo.

5 La realización 15 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 o 14, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₂ es hidrógeno.

10 La realización 16 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₃ es metilo y R₄ es hidrógeno; o R₃ es hidrógeno y R₄ es metilo; o R₃ es hidrógeno y R₄ es hidrógeno.

15 La realización 17 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 o 16, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₅ es alquilo C₁-C₄, trifluorometilo, alquenilo C₂-C₄ o cicloalquilo C₃-C₄, en donde el alquilo, alquenilo y cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 átomos de flúor o un metilo.

La realización 18 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 o 17, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₆ es metilo.

20 La realización 19 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 o 18, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₇ es alquilo C₃-C₅, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₃-C₄, un carbociclo bicíclico saturado C₆-C₈, fenilo, fenilalquilo(C₁-C₂) o piridilo, en donde el alquilo, cicloalquilo, alquenilo y carbociclo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro y metilo o 1 o 2 sustituyentes seleccionados independientemente de ciclopropilo y ciclobutilo, y en donde el fenilo y piridilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 2 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, cloro y metilo.

25 La realización 20 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 o 19, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₃ y R₄ son ambos hidrógeno.

La realización 21 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde.

35 La realización 22 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 o 21, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₅ es etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec.-butilo, iso-butilo, *terc.*-butilo o trifluorometilo.

40 La realización 23 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 o 22, o una sal o N-óxido de los mismos, en donde R₇ es alquilo C₃-C₅, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, alquenilo C₃-C₄, fenilo o fenil-CH₂-, en donde el alquilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y alquenilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes fluoro o 1 o 2 sustituyentes metilo, y en donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con 1 o 2 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, cloro y metilo.

45 La realización 24 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 o 23, o una sal o N-óxido de los mismos, donde X es O,

50 La realización 25 proporciona compuestos de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 o 23, o una sal o N-óxido de los mismos, donde X es S,

55 Un grupo de compuestos de acuerdo con la invención son los de fórmula (I):

Un grupo de compuestos de acuerdo con esta realización son compuestos de fórmula (I-2a) que son compuestos de fórmula (I-2), en donde X es O.

5 Otro grupo de compuestos de acuerdo con esta realización son compuestos de fórmula (I- 2b) que son compuestos de fórmula (I-2), en donde X es S.

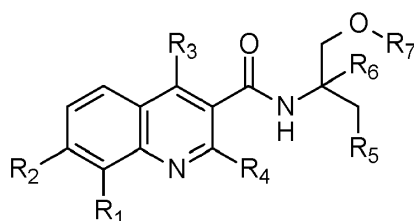
Otro grupo preferido de compuestos de acuerdo con la invención son los de fórmula (I-3), que son compuestos de fórmula (I), en donde X es O o S; R₁ es fluoro o metilo; R₂ es hidrógeno; R₃ es metilo y R₄ es hidrógeno; o R₃ es hidrógeno y R₄ es metilo; o R₃ es hidrógeno y R₄ es hidrógeno; R₅ es alquilo C₁-C₄, trifluorometilo, alquenilo C₂-C₄ o cicloalquilo C₃-C₄, en donde el alquilo, alquenilo y cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 átomos de flúor o un metilo; R₆ es metilo; R₇ es alquilo C₃-C₅, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₃-C₄, un carbociclo bicíclico saturado C₆-C₈, fenilo, fenilalquilo(C₁-C₂) o piridilo, en donde el alquilo, cicloalquilo, alquenilo y carbociclo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro y metilo o 1 o 2 sustituyentes seleccionados independientemente de ciclopropilo y ciclobutilo, y en donde el fenilo y piridilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 o 2 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, cloro y metilo; o una sal o N-óxido de los mismos.

Un grupo de compuestos de acuerdo con esta realización son compuestos de fórmula (I-3a) que son compuestos de fórmula (I-3), en donde X es O.

Otro grupo de compuestos de acuerdo con esta realización son compuestos de fórmula (I-3b) que son compuestos de fórmula (I-3), en donde X es S.

25 Compuestos de acuerdo con la invención pueden poseer cualquier número de beneficios que incluyen, *inter alia*, niveles ventajosos de actividad biológica para proteger las plantas contra enfermedades provocadas por hongos o propiedades superiores para su uso como ingredientes activos agroquímicos (por ejemplo, mayor actividad biológica, un espectro de actividad ventajoso, un perfil de seguridad incrementado, propiedades físico-químicas mejoradas o biodegradabilidad incrementada).

30 Ejemplos específicos de compuestos de fórmula (I) se ilustran en las Tablas A1 a A8 que figuran a continuación: La Tabla A1 proporciona 192 compuestos de fórmula (I-a)



(I-a)

35 en donde R₁, R₂, R₃ y R₄ son todos H

y en donde los valores de R₅, R₆ y R₇ son como se definen en la Tabla Z que figura a continuación:

40 Tabla Z

Entrada	R ₅	R ₆	R ₇
1	CH(CH ₃) ₂	H	fenilo
2	C(CH ₃)=CH ₂	H	fenilo
3	C(F)=CH ₂	H	fenilo
4	C(CH ₃) ₃	H	fenilo
5	CF ₃	H	fenilo
6	CH=CH ₂	H	fenilo
7	ciclopropilo	H	fenilo
8	1-metilciclopropilo	H	fenilo
9	1-fluorociclopropilo	H	fenilo
10	1-cianociclopropilo	H	fenilo

ES 2 911 554 T3

Entrada	R ₅	R ₆	R ₇
11	CF(CH ₃) ₂	H	fenilo
12	CF ₂ CH ₃	H	fenilo
13	CH(CH ₃) ₂	H	4-F-fenilo
14	C(CH ₃)=CH ₂	H	4-F-fenilo
15	C(F)=CH ₂	H	4-F-fenilo
16	C(CH ₃) ₃	H	4-F-fenilo
17	CF ₃	H	4-F-fenilo
18	CH=CH ₂	H	4-F-fenilo
19	ciclopropilo	H	4-F-fenilo
20	1-metilciclopropilo	H	4-F-fenilo
21	1-fluorociclopropilo	H	4-F-fenilo
22	1-cianociclopropilo	H	4-F-fenilo
23	CF(CH ₃) ₂	H	4-F-fenilo
24	CF ₂ CH ₃	H	4-F-fenilo
25	CH(CH ₃) ₂	H	ciclohexilo
26	C(CH ₃)=CH ₂	H	ciclohexilo
27	C(F)=CH ₂	H	ciclohexilo
28	C(CH ₃) ₃	H	ciclohexilo
29	CF ₃	H	ciclohexilo
30	CH=CH ₂	H	ciclohexilo
31	ciclopropilo	H	ciclohexilo
32	1-metilciclopropilo	H	ciclohexilo
33	1-fluorociclopropilo	H	ciclohexilo
34	1-cianociclopropilo	H	ciclohexilo
35	CF(CH ₃) ₂	H	ciclohexilo
36	CF ₂ CH ₃	H	ciclohexilo
37	CH(CH ₃) ₂	H	ciclopentilo
38	C(CH ₃)=CH ₂	H	ciclopentilo
39	C(F)=CH ₂	H	ciclopentilo
40	C(CH ₃) ₃	H	ciclopentilo
41	CF ₃	H	ciclopentilo
42	CH=CH ₂	H	ciclopentilo
43	ciclopropilo	H	ciclopentilo
44	1-metilciclopropilo	H	ciclopentilo
45	1-fluorociclopropilo	H	ciclopentilo
46	1-cianociclopropilo	H	ciclopentilo
47	CF(CH ₃) ₂	H	ciclopentilo
48	CF ₂ CH ₃	H	ciclopentilo
49	CH(CH ₃) ₂	H	C(CH ₃) ₃
50	C(CH ₃)=CH ₂	H	C(CH ₃) ₃
51	C(F)=CH ₂	H	C(CH ₃) ₃
52	C(CH ₃) ₃	H	C(CH ₃) ₃
53	CF ₃	H	C(CH ₃) ₃
54	CH=CH ₂	H	C(CH ₃) ₃
55	ciclopropilo	H	C(CH ₃) ₃

ES 2 911 554 T3

Entrada	R ₅	R ₆	R ₇
56	1-metilciclopropilo	H	C(CH ₃) ₃
57	1-fluorociclopropilo	H	C(CH ₃) ₃
58	1-cianociclopropilo	H	C(CH ₃) ₃
59	CF(CH ₃) ₂	H	C(CH ₃) ₃
60	CF ₂ CH ₃	H	C(CH ₃) ₃
61	CH(CH ₃) ₂	H	1-metilciclopentilo
62	C(CH ₃)=CH ₂	H	1-metilciclopentilo
63	C(F)=CH ₂	H	1-metilciclopentilo
64	C(CH ₃) ₃	H	1-metilciclopentilo
65	CF ₃	H	1-metilciclopentilo
66	CH=CH ₂	H	1-metilciclopentilo
67	ciclopropilo	H	1-metilciclopentilo
68	1-metilciclopropilo	H	1-metilciclopentilo
69	1-fluorociclopropilo	H	1-metilciclopentilo
70	1-cianociclopropilo	H	1-metilciclopentilo
71	CF(CH ₃) ₂	H	1-metilciclopentilo
72	CF ₂ CH ₃	H	1-metilciclopentilo
73	CH(CH ₃) ₂	H	1-metilciclohexilo
74	C(CH ₃)=CH ₂	H	1-metilciclohexilo
75	C(F)=CH ₂	H	1-metilciclohexilo
76	C(CH ₃) ₃	H	1-metilciclohexilo
77	CF ₃	H	1-metilciclohexilo
78	CH=CH ₂	H	1-metilciclohexilo
79	ciclopropilo	H	1-metilciclohexilo
80	1-metilciclopropilo	H	1-metilciclohexilo
81	1-fluorociclopropilo	H	1-metilciclohexilo
82	1-cianociclopropilo	H	1-metilciclohexilo
83	CF(CH ₃) ₂	H	1-metilciclohexilo
84	CF ₂ CH ₃	H	1-metilciclohexilo
85	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	fenilo
86	C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃	fenilo
87	C(F)=CH ₂	CH ₃	fenilo
88	C(CH ₃) ₃	CH ₃	fenilo
89	CF ₃	CH ₃	fenilo
90	CH=CH ₂	CH ₃	fenilo
91	ciclopropilo	CH ₃	fenilo
92	1-metilciclopropilo	CH ₃	fenilo
93	1-fluorociclopropilo	CH ₃	fenilo
94	1-cianociclopropilo	CH ₃	fenilo
95	CF(CH ₃) ₂	CH ₃	fenilo
96	CF ₂ CH ₃	CH ₃	fenilo
97	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	4-F-fenilo
98	C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃	4-F-fenilo
99	C(F)=CH ₂	CH ₃	4-F-fenilo
100	C(CH ₃) ₃	CH ₃	4-F-fenilo

ES 2 911 554 T3

Entrada	R ₅	R ₆	R ₇
101	CF ₃	CH ₃	4-F-fenilo
102	CH=CH ₂	CH ₃	4-F-fenilo
103	ciclopropilo	CH ₃	4-F-fenilo
104	1-metilciclopropilo	CH ₃	4-F-fenilo
105	1-fluorociclopropilo	CH ₃	4-F-fenilo
106	1-cianociclopropilo	CH ₃	4-F-fenilo
107	CF(CH ₃) ₂	CH ₃	4-F-fenilo
108	CF ₂ CH ₃	CH ₃	4-F-fenilo
109	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	ciclohexilo
110	C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃	ciclohexilo
111	C(F)=CH ₂	CH ₃	ciclohexilo
112	C(CH ₃) ₃	CH ₃	ciclohexilo
113	CF ₃	CH ₃	ciclohexilo
114	CH=CH ₂	CH ₃	ciclohexilo
115	ciclopropilo	CH ₃	ciclohexilo
116	1-metilciclopropilo	CH ₃	ciclohexilo
117	1-fluorociclopropilo	CH ₃	ciclohexilo
118	1-cianociclopropilo	CH ₃	ciclohexilo
119	CF(CH ₃) ₂	CH ₃	ciclohexilo
120	CF ₂ CH ₃	CH ₃	ciclohexilo
121	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	ciclopentilo
122	C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃	ciclopentilo
123	C(F)=CH ₂	CH ₃	ciclopentilo
124	C(CH ₃) ₃	CH ₃	ciclopentilo
125	CF ₃	CH ₃	ciclopentilo
126	CH=CH ₂	CH ₃	ciclopentilo
127	ciclopropilo	CH ₃	ciclopentilo
128	1-metilciclopropilo	CH ₃	ciclopentilo
129	1-fluorociclopropilo	CH ₃	ciclopentilo
130	1-cianociclopropilo	CH ₃	ciclopentilo
131	CF(CH ₃) ₂	CH ₃	ciclopentilo
132	CF ₂ CH ₃	CH ₃	ciclopentilo
133	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	C(CH ₃) ₃
134	C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃	C(CH ₃) ₃
135	C(F)=CH ₂	CH ₃	C(CH ₃) ₃
136	C(CH ₃) ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃
137	CF ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃
138	CH=CH ₂	CH ₃	C(CH ₃) ₃
139	ciclopropilo	CH ₃	C(CH ₃) ₃
140	1-metilciclopropilo	CH ₃	C(CH ₃) ₃
141	1-fluorociclopropilo	CH ₃	C(CH ₃) ₃
142	1-cianociclopropilo	CH ₃	C(CH ₃) ₃
143	CF(CH ₃) ₂	CH ₃	C(CH ₃) ₃
144	CF ₂ CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃
145	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	1-metilciclopentilo

ES 2 911 554 T3

Entrada	R ₅	R ₆	R ₇
146	C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃	1-metilciclopentilo
147	C(F)=CH ₂	CH ₃	1-metilciclopentilo
148	C(CH ₃) ₃	CH ₃	1-metilciclopentilo
149	CF ₃	CH ₃	1-metilciclopentilo
150	CH=CH ₂	CH ₃	1-metilciclopentilo
151	ciclopropilo	CH ₃	1-metilciclopentilo
152	1-metilciclopropilo	CH ₃	1-metilciclopentilo
153	1-fluorociclopropilo	CH ₃	1-metilciclopentilo
154	1-cianociclopropilo	CH ₃	1-metilciclopentilo
155	CF(CH ₃) ₂	CH ₃	1-metilciclopentilo
156	CF ₂ CH ₃	CH ₃	1-metilciclopentilo
157	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	1-metilciclohexilo
158	C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃	1-metilciclohexilo
159	C(F)=CH ₂	CH ₃	1-metilciclohexilo
160	C(CH ₃) ₃	CH ₃	1-metilciclohexilo
161	CF ₃	CH ₃	1-metilciclohexilo
162	CH=CH ₂	CH ₃	1-metilciclohexilo
163	ciclopropilo	CH ₃	1-metilciclohexilo
164	1-metilciclopropilo	CH ₃	1-metilciclohexilo
165	1-fluorociclopropilo	CH ₃	1-metilciclohexilo
166	1-cianociclopropilo	CH ₃	1-metilciclohexilo
167	CF(CH ₃) ₂	CH ₃	1-metilciclohexilo
168	CF ₂ CH ₃	CH ₃	1-metilciclohexilo
169	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	ciclobutilo
170	C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃	ciclobutilo
171	C(F)=CH ₂	CH ₃	ciclobutilo
172	C(CH ₃) ₃	CH ₃	ciclobutilo
173	CF ₃	CH ₃	ciclobutilo
174	CH=CH ₂	CH ₃	ciclobutilo
175	ciclopropilo	CH ₃	ciclobutilo
176	1-metilciclopropilo	CH ₃	ciclobutilo
177	1-fluorociclopropilo	CH ₃	ciclobutilo
178	1-cianociclopropilo	CH ₃	ciclobutilo
179	CF(CH ₃) ₂	CH ₃	ciclobutilo
180	CF ₂ CH ₃	CH ₃	ciclobutilo
181	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	1-metilciclobutilo
182	C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃	1-metilciclobutilo
183	C(F)=CH ₂	CH ₃	1-metilciclobutilo
184	C(CH ₃) ₃	CH ₃	1-metilciclobutilo
185	CF ₃	CH ₃	1-metilciclobutilo
186	CH=CH ₂	CH ₃	1-metilciclobutilo
187	ciclopropilo	CH ₃	1-metilciclobutilo
188	1-metilciclopropilo	CH ₃	1-metilciclobutilo
189	1-fluorociclopropilo	CH ₃	1-metilciclobutilo
190	1-cianociclopropilo	CH ₃	1-metilciclobutilo

Entrada	R ₅	R ₆	R ₇
191	CF(CH ₃) ₂	CH ₃	1-metilciclobutilo
192	CF ₂ CH ₃	CH ₃	1-metilciclobutilo

La Tabla A2 proporciona 192 compuestos de fórmula (I-a), en donde R₁ es CH₃ y R₂, R₃ y R₄ son todos H y en donde los valores de R₅, R₆ y R₇ son como se definen en la Tabla Z anterior.

5 La Tabla A3 proporciona 192 compuestos de fórmula (I-a), en donde R₁ es F y R₂, R₃ y R₄ son todos H y en donde los valores de R₅, R₆ y R₇ son como se definen en la Tabla Z anterior.

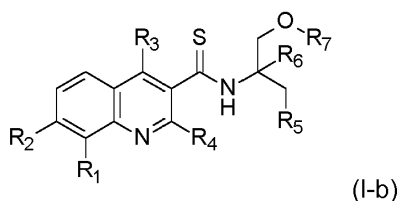
La Tabla A4 proporciona 192 compuestos de fórmula (I-a), en donde R₁ es Cl y R₂, R₃ y R₄ son todos H y en donde los valores de R₅, R₆ y R₇ son como se definen en la Tabla Z anterior.

10 La Tabla A5 proporciona 192 compuestos de fórmula (I-a), en donde R₁ es F, R₂ es F, R₃ y R₄ son ambos H y en donde los valores de R₅, R₆ y R₇ son como se definen en la Tabla Z anterior.

15 La Tabla A6 proporciona 192 compuestos de fórmula (I-a), en donde R₁ es F, R₂ es H, R₃ es CH₃ y R₄ es H y en donde los valores de R₅, R₆ y R₇ son como se definen en la Tabla Z anterior.

La Tabla A7 proporciona 192 compuestos de fórmula (I-a), en donde R₁ es F, R₂, es H y R₃ es H y R₄ es CH₃ y en donde los valores de R₅, R₆ y R₇ son como se definen en la Tabla Z anterior.

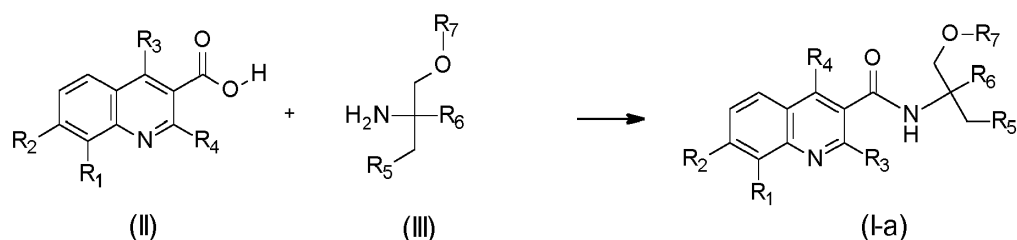
20 La Tabla A8 proporciona 192 compuestos de fórmula (I-b)



25 en donde R₁ es F, R₂, R₃ y R₄ son todos H y en donde los valores de R₅, R₆ y R₇ son como se definen en la Tabla Z anterior.

Los compuestos de la presente invención se pueden preparar como se muestra en los siguientes esquemas, en los que, a menos que se indique lo contrario, la definición de cada variable es tal como se ha definido anteriormente para un compuesto de fórmula (I).

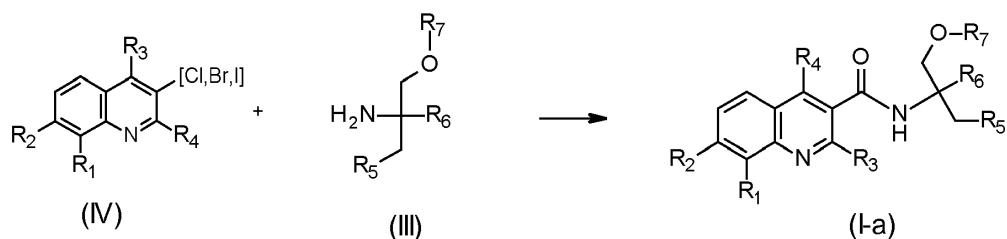
30 Como se muestra en el esquema 1, compuestos de fórmula general (I-a), en donde X es O se puede preparar mediante la reacción de compuestos de fórmula (II) con aminas de fórmula (III).



35 Esquema 1

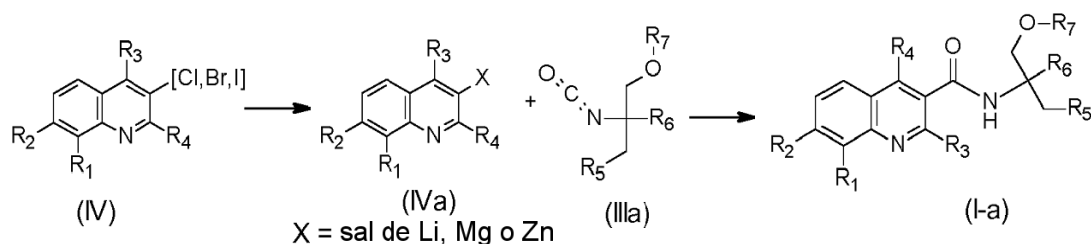
Entre los diversos métodos reseñados para esta transformación, el más ampliamente aplicado implica el tratamiento de ácido carboxílico (II) con un agente activante tal como cloruro de tionilo o un reactivo de acoplamiento de amidas tal como dicitohexilcarbodiimida en un disolvente orgánico inerte tal como tetrahidrofurano (THF) o dimetilformamida (DMF). y reacción con amina (III) en presencia de un catalizador tal como dimetilaminopiridina como se describe en Chem. Soc. Rev., 2009, 606-631 o Tetrahedron 2005, 10827-10852.

40 Como alternativa, compuestos de fórmula general (I-a), en donde X es O también pueden prepararse mediante la reacción de compuestos de fórmula (IV) con aminas de fórmula (III), monóxido de carbono, una base tal como trietilamina o carbonato de potasio y un catalizador de metal de transición adecuadamente soportado tal como paladio en un disolvente orgánico inerte tal como 1,4-dioxano, a una temperatura entre 20 °C y 110 °C tal como se describe en Org. Lett., 2014, 4296-4299 (y referencias en la misma) y se muestra en el esquema 2.



Esquema 2

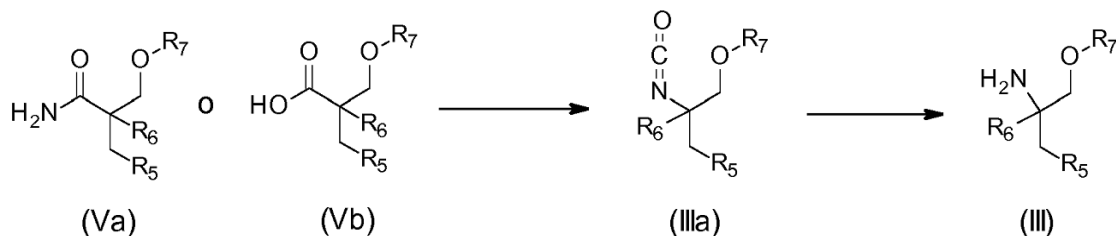
- 5 Como alternativa, compuestos de fórmula general (I-a), en donde X es O se puede preparar mediante la reacción de compuestos organometálicos de fórmula (VIa) con isocianatos de fórmula (IIIa) en un disolvente orgánico inerte tal como dietil éter o THF a temperaturas entre -78 °C y +40 °C como se describe en *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 9173-9175 y se muestra en el esquema 3.



Esquema 3

- 10 La preparación de compuestos organometálicos de fórmula (IVa) a partir de compuestos de fórmula (IV) mediante intercambio litio-halógeno con un reactivo de alquil-litio tal como s-butil-litio, inserción directa de zinc o intercambio magnesio-halógeno con magnesato de tri-n-butilo es conocida por una persona experta en la técnica, y se describe en textos de química sintética tales como *March's Advanced Organic Chemistry*.
- 15

Como se muestra en el esquema 4, compuestos de fórmula (III) y (IIIa) se pueden preparar a partir de derivados de ácido carboxílico de fórmula (Va) o (Vb).



Esquema 4

Entre los diversos protocolos reseñados para la transformación de derivados del ácido carboxílico (Va) o (Vb) en isocianato (IIIa), los siguientes han encontrado una amplia aplicación:

- 25
- 1) Tratamiento de ácido (Vb) con difenilfosforil azida y una base de amina tal como tributilamina en un disolvente orgánico inerte tal como tolueno a temperaturas entre 50 °C y 120 °C para dar isocianato (IIIa) tal como se describe en *Aust. J. Chem.*, 1973, 1591-3.
 - 2) Tratamiento de ácido (Vb) con un agente activante tal como cloruro de tionilo o anhídrido propilfosfónico en presencia de una fuente de azida tal como azida de sodio y una base de amina tal como trietilamina en un disolvente inerte tal como THF, a temperaturas entre 20 °C y 100 °C, seguido de reordenamiento térmico en un disolvente inerte tal como tolueno, tal como se describe en *Synthesis* 2011, 1477-1483.
 - 3) Tratamiento de carboxamidas (Va) con un agente oxidante tal como bromo o diacetoxiodobenceno y un ácido tal como ácido para-toluenosulfónico o una base tal como hidróxido de sodio en un disolvente tal como acetonitrilo o dioxano, a temperaturas entre 0 °C y 100 °C tal como se describe en *J. Org. Chem.* 1984, 4212-4216.
- 35

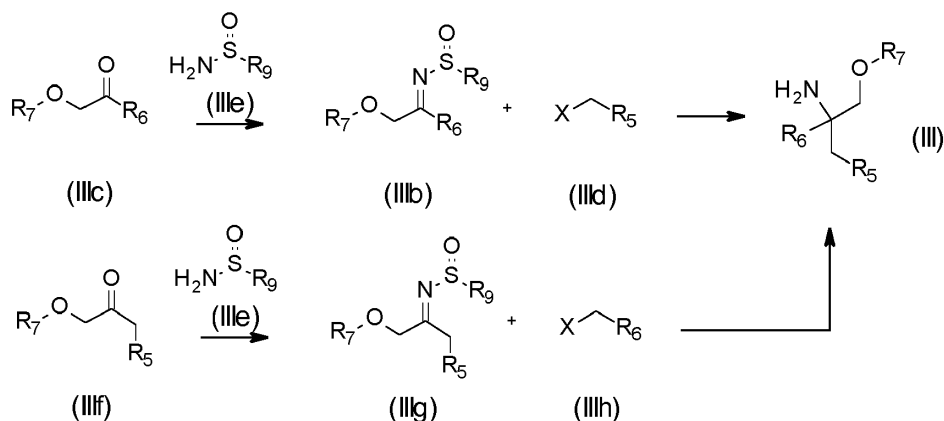
Una persona experta en la técnica apreciará que se pueden preparar ácidos carboxílicos de fórmula (Va) y (Vb) a partir de los ésteres correspondientes. De manera similar, una persona experta en la técnica apreciará que la posición *alfa* de estos ésteres se puede funcionalizar mediante desprotonación con una base fuerte tal como diisopropilamida de litio en un disolvente inerte tal como THF a temperaturas entre -78 °C y 20 °C, seguido de reacción con un reactivo

40

electrófilo tal como un haluro de alquilo como se describe en *Advanced Organic Chemistry* de March, Smith y March, 6ª edición, Wiley, 2007. Esta reacción se puede repetir y los grupos alquilo, alquenoilo y alquinilo introducidos se pueden funcionalizar adicionalmente mediante halogenación, ciclopropanación, oxidación o reducción para preparar derivados de ácidos de fórmula (Va) y (Vb) a partir de ésteres disponibles comercialmente.

5 Como se muestra en el esquema 5, aminas de fórmula (III) se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula (IIIc) por condensación con una sulfonamida (IIIe), en que R₉ es alquilo C₂-C₆ o fenilo. y el grupo fenilo puede estar sustituido con 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de alquilo C₁-C₄ y nitro, en presencia de un agente deshidratante tal como Ti(OEt)₄ para formar sulfiminas de fórmula (IIIb) que luego pueden tratarse con un reactivo organometálico de fórmula (III d), en que X es litio, una sal de aluminio o de magnesio, en un disolvente inerte tal como THF, a temperaturas entre -78 °C y + 70 °C, seguido de una hidrólisis de carácter ácido de la sulfonamida; una secuencia generalmente conocida por una persona experta en la técnica y también descrita en *Chem. Rev.* 2010, 3600-3740.

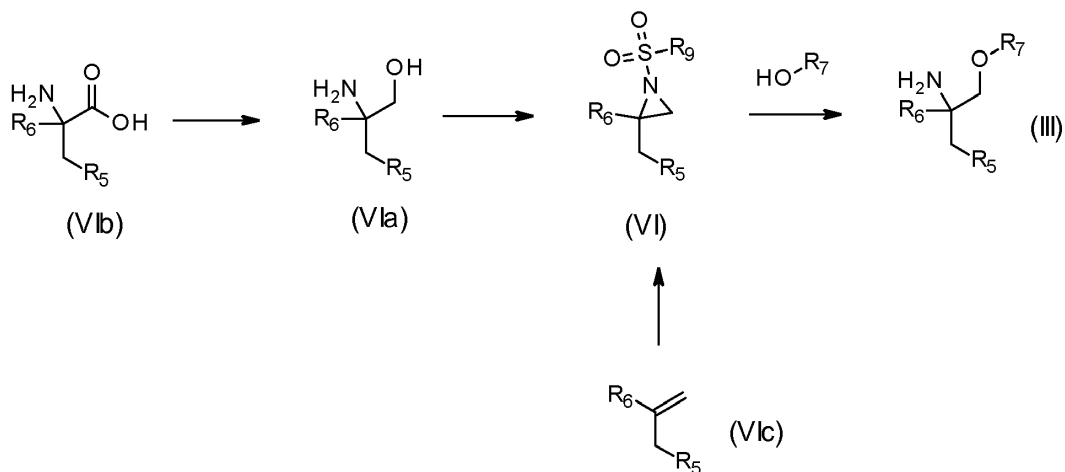
15 Como alternativa, aminas de fórmula (III) se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula (III f) por una secuencia estrechamente relacionada como se describe anteriormente y se muestra en el esquema 5.



Esquema 5

20 Como alternativa, las aminas de fórmula (III), en donde A es -CH₂- también se pueden preparar mediante las secuencias mostradas en el esquema 6:

- 25 1) Reducción de aminoácidos de fórmula (VIb) con un agente reductor tal como LiAlH₄ en un disolvente inerte tal como THF para formar aminoalcoholes de fórmula (VIa), seguido de sulfonilación, cierre de anillo en una aziridina de fórmula (VI), apertura del anillo de la aziridina con un alcohol y eliminación del grupo sulfonilo como se describe en *Eur. J. Org. Chem.* 2011, 3126-3130.
 2) Aziridinación de olefinas de fórmula (VIc) para formar aziridinas de fórmula (VI) con sulfonamidas, un agente oxidante y un catalizador de rodio tal como se describe en *Org. Lett.*, 2005, 2787-2790, seguido de la apertura del anillo de la aziridina con un alcohol y eliminación del grupo sulfonilo tal como se describe en la sección de arriba.

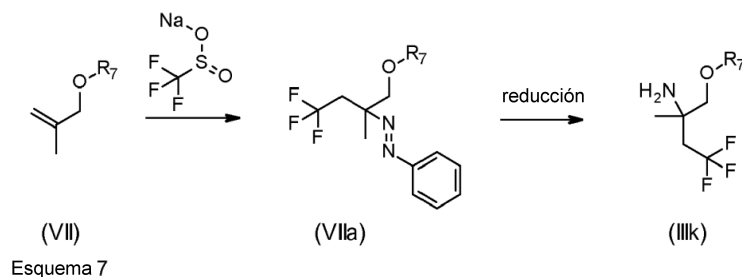


Esquema 6

Una gran selección de aminoácidos de fórmula (VIb) y olefinas de fórmula (VIc) están disponibles comercialmente y los protocolos generales para su preparación se han reseñado en la bibliografía química y son conocidos por una persona experta en la técnica.

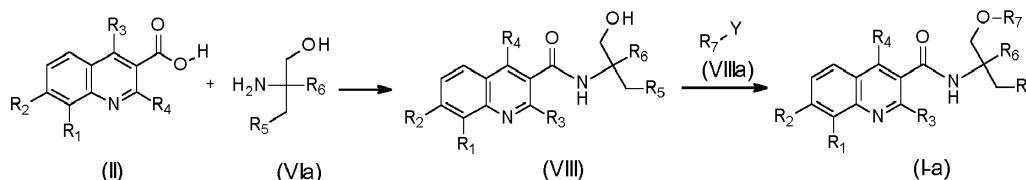
- 5 Como alternativa, ciertas aminas de fórmula (IIIk) se pueden preparar a partir de olefinas de fórmula (VII) mediante tratamiento con trifluorometilsulfinato de sodio, una sal de arildiazonio tal como fluoroborato de bencenodiazonio y un catalizador tal como nitrato de plata, seguido de la reducción de los compuestos de tipo azo resultantes de fórmula (VIIa) con níquel raney en una atmósfera de hidrógeno en un disolvente tal como etanol a temperaturas entre 0 °C y 100 °C. Esto se muestra en el esquema 7 y se describe en *Chem. Commun.* 2016, 52, 8275.

10



Como alternativa, los compuestos de fórmula (I-a) se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula (VIII) mediante tratamiento con una base tal como hidruro de sodio y un agente alquilante (VIIIa), donde Y es un grupo saliente tal como bromo, yodo o metanosulfonato, en un disolvente inerte tal como dimetilformamida. Los compuestos de fórmula (VIII) se pueden preparar fácilmente a partir de la reacción de compuestos de fórmula (VIa) y (II) en presencia de un reactivo de acoplamiento de amidas tal como anhídrido de ácido propanofosónico y una base tal como trietilamina. Esto se muestra en el esquema 8.

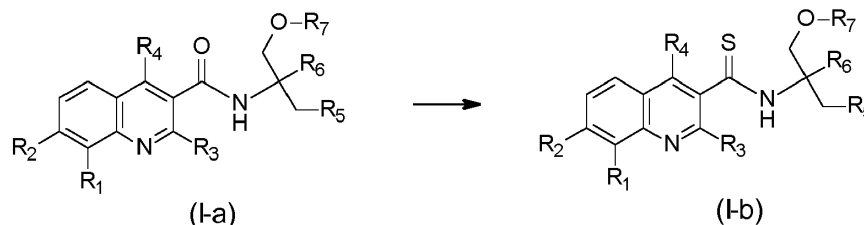
15



20

Como se muestra en el esquema 9, compuestos de fórmula general (I-b), en donde X es S se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula general (I-a), en donde X es O mediante tratamiento con un agente desoxotionante tal como P₄S₁₀ o reactivo de Lawesson en un disolvente orgánico inerte tal como tolueno a temperaturas entre 20 °C y 150 °C.

25



Como alternativa, los compuestos de fórmula (I-a), en donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son como se definen para los compuestos de fórmula (I) y X es O, se pueden obtener mediante transformación de otro compuesto de fórmula (I-a) estrechamente relacionado, utilizando técnicas de síntesis estándares conocidas por la persona experta en la técnica. Ejemplos no exhaustivos incluyen reacciones de oxidación, reacciones de reducción, reacciones de hidrólisis, reacciones de acoplamiento, reacciones de sustitución aromática nucleofílica o electrofílica, reacciones de sustitución nucleofílica, reacciones de adición nucleofílica, reacciones de cicloadición y reacciones de halogenación.

35

Determinados compuestos intermedios descritos en los esquemas anteriores son novedosos y como tal forman un aspecto adicional de la invención.

Los compuestos de fórmula (I) pueden utilizarse en el sector agrícola y campos de uso relacionados, p. ej., como ingredientes activos para controlar plagas de plantas o en materiales no vivos para el control de microorganismos de descomposición u organismos potencialmente dañinos para el hombre. Los compuestos novedosos se diferencian por su excelente actividad con tasas de aplicación bajas, por ser bien tolerados por las plantas y por ser ecológicos. Presentan unas propiedades curativas, preventivas y sistémicas muy útiles, y se pueden emplear para proteger numerosas plantas de cultivo. Los compuestos de fórmula (I) pueden utilizarse para inhibir o destruir las plagas que aparecen en plantas o partes de plantas (frutos, flores, hojas, tallos, tubérculos, raíces) de diferentes cultivos de plantas útiles, mientras que al mismo tiempo protegen también aquellas partes de las plantas que crecen más tarde, p. ej., a partir de microorganismos fitopatógenos.

También es posible utilizar compuestos de fórmula (I) como fungicida. El término "fungicida", tal como se utiliza en esta memoria, significa un compuesto que controla, modifica o previene el crecimiento de hongos. La expresión "cantidad eficaz como fungicida" significa la cantidad de dicho compuesto o combinación de dichos compuestos que puede producir un efecto sobre el crecimiento de hongos. Los efectos de control y modificación incluyen toda desviación del desarrollo natural, tal como destrucción, retardo y similares, y prevención incluye barrera u otra formación defensiva en o sobre una parte para evitar la infección fúngica.

También es posible utilizar compuestos de fórmula (I) como agentes de recubrimiento para el tratamiento de material de propagación de plantas, p. ej., semillas, tales como frutos, tubérculos o granos, o esquejes de plantas (por ejemplo, arroz), para la protección contra infecciones fúngicas. así como contra los hongos fitopatógenos presentes en el suelo. El material de propagación se puede tratar con una composición que comprende un compuesto de fórmula (I) antes de plantar: la semilla, por ejemplo, se puede recubrir antes de sembrar. Los compuestos de fórmula (I) también se pueden aplicar a granos (revestimiento), ya sea impregnando las semillas en una formulación líquida o revistiéndolas con una formulación sólida. La composición también se puede aplicar al sitio de siembra cuando el material de propagación está siendo plantado, por ejemplo, al surco de la semilla durante la siembra. La invención se refiere también a métodos de tratamiento del material de propagación vegetal y al material de propagación vegetal tratado de tal modo.

Además, los compuestos de acuerdo con la presente invención se pueden emplear para controlar hongos en áreas relacionadas, por ejemplo, en la protección de materiales técnicos, que incluyen la madera y productos técnicos relacionados con la madera, en el almacenamiento de alimentos o en la gestión sanitaria.

Además, la invención se podría emplear para proteger materiales inertes contra ataques fúngicos, p. ej., madera, paneles para tabicar y pintura.

Compuestos de fórmula (I) y composiciones fungicidas que los contienen pueden utilizarse para controlar las enfermedades de las plantas provocadas por un amplio espectro de patógenos fúngicos de las plantas. Son eficaces a la hora de controlar una amplia gama de enfermedades de las plantas tales como patógenos foliares de cultivos de plantas ornamentales, pastos, hortalizas, cereales, frutos y cultivos de campo.

Estos hongos y vectores fúngicos de enfermedades, así como también las bacterias y virus fitopatógenos que se pueden controlar son, por ejemplo:

Absidia corymbifera, *Alternaria* spp, *Aphanomyces* spp, *Ascochyta* spp, *Aspergillus* spp. incluyendo *A. flavus*, *A. fumigatus*, *A. nidulans*, *A. niger*, *A. terreus*, *Aureobasidium* spp. incluyendo *A. pullulans*, *Blastomyces dermatitidis*, *Blumeria graminis*, *Bremia lactucae*, *Botryosphaeria* spp. incluyendo *B. dothidea*, *B. obtusa*, *Botrytis* spp. incluyendo *B. cinerea*, *Candida* spp. incluyendo *C. albicans*, *C. glabrata*, *C. krusei*, *C. lusitanae*, *C. parapsilosis*, *C. tropicalis*, *Cephalosporium fragrans*, *Ceratocystis* spp, *Cercospora* spp. incluyendo *C. arachidicola*, *Cercosporidium personatum*, *Cladosporium* spp, *Claviceps purpurea*,

Coccidioides immitis, *Cochliobolus* spp, *Colletotrichum* spp. incluyendo *C. musae*,

Cryptococcus neoformans, *Diaporthe* spp, *Didymella* spp, *Drechslera* spp, *Elsinoe* spp,

Epidermophyton spp, *Erwinia amylovora*, *Erysiphe* spp. incluyendo *E. cichoracearum*,

Eutypa lata, *Fusarium* spp. incluyendo *F. culmorum*, *F. graminearum*, *F. langsethiae*, *F. moniliforme*, *F. oxysporum*, *F. proliferatum*, *F. subglutinans*, *F. solani*, *Gaeumannomyces graminis*, *Gibberella fujikuroi*, *Gloeodes pomigena*, *Gloeosporium musarum*, *Glomerella cingulate*, *Guignardia bidwellii*, *Gymnosporangium juniperi-virginianae*, *Helminthosporium* spp, *Hemileia* spp, *Histoplasma* spp. incluyendo *H. capsulatum*, *Laetisaria fuciformis*, *Leptographium lindbergi*, *Leveillula taurica*, *Lophodermium seeditiosum*, *Microdochium nivale*, *Microsporium* spp, *Monilinia* spp, *Mucor* spp, *Mycosphaerella* spp. incluyendo *M. graminicola*, *M. pomi*, *Oncobasidium theobromaeon*, *Ophiostoma piceae*, *Paracoccidioides* spp, *Penicillium* spp. incluyendo *P. digitatum*, *P. italicum*, *Petriellidium* spp, *Peronosclerospora* spp. incluyendo *P. maydis*, *P. philippinensis* y *P. sorghi*, *Peronospora* spp, *Phaeosphaeria nodorum*, *Phakopsora pachyrhizi*, *Phellinus igniarius*, *Phialophora*

spp, Phoma spp, Phomopsis viticola, Phytophthora spp. incluyendo P. infestans, Plasmopara spp. incluyendo P. halstedii, P. viticola, Pleospora spp., Podosphaera spp. incluyendo P. leucotricha, Polymyxa graminis, Polymyxa betae, Pseudocercospora herpotrichoides, Pseudomonas spp, Pseudoperonospora spp. incluyendo P. cubensis, P. humuli, Pseudopeziza tracheiphila, Puccinia Spp. incluyendo P. hordei, P. recondita, P. striiformis, P. triticina, Pyrenopeziza spp, Pyrenophora spp, Pyricularia spp. incluyendo P. oryzae, Pythium spp. incluyendo P. ultimum, Ramularia spp, Rhizoctonia spp, Rhizomucor pusillus, Rhizopus arrhizus, Rhynchosporium spp, Scedosporium spp. incluyendo S. apiospermum y S. prolificans, Schizothyrium pomi,

Sclerotinia spp, Sclerotium spp, Septoria spp, incluyendo S. nodorum, S. tritici, Sphaerotheca macularis, Sphaerotheca fusca (Sphaerotheca fuliginea), Sporothrix spp, Stagonospora nodorum, Stemphylium spp., Stereum hirsutum, Thanatephorus cucumeris, Thielaviopsis basicola, Tilletia spp, Trichoderma spp. incluyendo T. harzianum, T. pseudokoningii, T. viride,

Trichophyton spp, Typhula spp, Uncinula necator, Urocystis spp, Ustilago spp, Venturia spp. incluyendo V. inaequalis, Verticillium spp, y Xanthomonas spp.

En particular, compuestos de fórmula (I) y composiciones fungicidas que los contienen pueden utilizarse para controlar las enfermedades de las plantas provocadas por un amplio espectro de patógenos fúngicos de las plantas en las clases Basidiomycetes, Ascomycetes, Oomycetes y/o Deuteromycetes, Basocladiomycetes, Chytridiomycetes, Glomeromycetes y/o Mucoromycetes.

Estos patógenos pueden incluir:

Oomicetos, incluyendo enfermedades por Phytophthora, tales como las provocadas por *Phytophthora capsici*, *Phytophthora infestans*, *Phytophthora sojae*, *Phytophthora fragariae*, *Phytophthora nicotianae*, *Phytophthora cinnamomi*, *Phytophthora citricola*, *Phytophthora citrophthora* y *Phytophthora erythroseptica*; enfermedades de Pythium tales como las provocadas por *Pythium aphanidermatum*, *Pythium arrhenomanes*, *Pythium graminicola*, *Pythium irregulare* y *Pythium ultimum*; enfermedades provocadas por Peronosporales tales como *Peronospora destructor*, *Peronospora parasitica*, *Plasmopara viticola*, *Plasmopara halstedii*, *Pseudoperonospora cubensis*, *Albugo candida*, *Sclerophthora macrospora* y *Bremia lactucae*; y otras, tales como *Aphanomyces cochlioides*, *Labyrinthula zosteriae*, *Peronosclerospora sorghi* y *Sclerospora graminicola*.

Ascomycetos, incluyendo enfermedades de la mancha, mancha puntual, explosión o tizón y/o pudriciones, por ejemplo, las provocadas por Pleosporales, tales como *Stemphylium solani*, *Stagonospora tainanensis*, *Spilocaea oleaginea*, *Setosphaeria turcica*, *Pyrenochaeta lycopersici*, *Pleospora herbarum*, *Phoma destructiva*, *Phaeosphaeria herpotrichoides*, *Phaeocryptococcus gaeumannii*, *Ophiostoma graminicola*, *Ophiobolus graminis*, *Leptosphaeria maculans*, *Hendersonia creberrima*, *Helminthosporium tritici-repentis*, *Setosphaeria turcica*, *Drechslera glycines*, *Didymella bryoniae*, *Cycloconium oleagineum*, *Corynespora cassiicola*, *Cochliobolus sativus*, *Bipolaris cactivora*, *Venturia inaequalis*, *Pyrenophora teres*, *Pyrenophora tritici-repentis*, *Alternaria alternata*, *Alternaria brassicicola*, *Alternaria solani* y *Alternaria tomatophila*, Capnodiales, tales como *Septoria tritici*, *Septoria nodorum*, *Septoria glycines*, *Cercospora arachidicola*, *Cercospora sojina*, *Cercospora zea-maydis*, *Cercospora capsellae* y *Cercospora herpotrichoides*, *Cladosporium carophilum*, *Cladosporium effusum*, *Passalora fulva*, *Cladosporium oxysporum*, *Dothistroma septosporum*, *Isariopsis clavispora*, *Mycosphaerella fijiensis*, *Mycosphaerella graminicola*, *Mycovellosiella koepkeii*, *Phaeoisariopsis bataticola*, *Pseudocercospora vitis*, *Pseudocercospora herpotrichoides*, *Ramularia beticola*, *Ramularia collo-cygni*, Magnaporthales, tales como *Gaeumannomyces graminis*, *Magnaporthe grisea*, *Pyricularia oryzae*, Diaporthales, tales como *Anisogramma anomala*, *Apiognomonia errabunda*, *Cytospora platani*, *Diaporthe phaseolorum*, *Discula destructiva*, *Gnomonia fructicola*, *Greeneria uvicola*, *Melanconium juglandinum*, *Phomopsis viticola*, *Sirococcus clavigignenti-juglandacearum*, *Tubakia dryina*, *Dicarpella* spp., *Valsa ceratosperma*, y otras, tales como *Actinomyces graminis*, *Ascochyta pisi*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus nidulans*, *Aspergillus caricae*, *Blumeriella jaapii*, *Candida* spp., *Capnodium ramosum*, *Cephalosporium* spp., *Cephalosporium gramineum*, *Ceratocystis paradoxa*, *Chaetomium* spp., *Hymenoscyphus pseudoalbidus*, *Coccidioides* spp., *Cylindrosporium padi*, *Diplocarpon malae*, *Drepanopeziza campestris*, *Elsinoe ampelina*, *Epicoccum nigrum*, *Epidermophyton* spp., *Eutypa lata*, *Geotrichum candidum*, *Gibellina cerealis*, *Gloeocercospora sorghi*, *Gloeodes pomigena*, *Gloeosporium perennans*; *Gloeotinia temulenta*, *Griphosphaeria corticola*, *Kabatiella lini*, *Leptographium microsporium*, *Leptosphaerulina crassiasca*, *Lophodermium seditiosum*, *Marssonina graminicola*, *Microdochium nivale*, *Monilinia fructicola*, *Monographella albescens*, *Monosporascus cannonballus*, *Naemacyclus* spp., *Ophiostoma novo-ulmi*, *Paracoccidioides brasiliensis*, *Penicillium expansum*, *Pestalotia rhododendri*, *Petriellidium* spp., *Pezicula* spp., *Phialophora gregata*, *Phyllachora pomigena*, *Phymatotrichum omnivora*, *Physalospora abdita*, *Plectosporium tabacinum*, *Polyscytalum pustulans*, *Pseudopeziza medicaginis*, *Pyrenopeziza brassicae*, *Ramulispora sorghi*, *Rhabdocline pseudotsugae*, *Rhynchosporium secalis*, *Sacrocladium oryzae*, *Scedosporium* spp., *Schizothyrium pomi*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Sclerotinia minor*, *Sclerotium* spp., *Typhula ishikariensis*, *Seimatosporium mariae*, *Lepteutypa cupressi*, *Septocytura ruborum*, *Sphaeloma perseae*, *Sporonema phacidioides*, *Stigmata palmivora*, *Tapesia yallundae*, *Taphrina bullata*, *Thielviopsis basicola*, *Trichoseptoria fructigena*, *Zygothia jamaicensis*; enfermedades del mildiú

pulverulento, por ejemplo las provocadas por Erysiphales, tales como *Blumeria graminis*, *Erysiphe polygoni*, *Uncinula necator*, *Sphaerotheca fuliginea*, *Podosphaera leucotricha*, *Podosphaera macularis* *Golovinomyces cichoracearum*, *Leveillula taurica*, *Microsphaera diffusa*, *Oidiopsis gossypii*, *Phyllactinia guttata* y *Oidium arachidis*; mohos, por ejemplo las provocadas por Botryosphaeriales, tales como *Dothiorella aromatica*, *Diplodia seriata*, *Guignardia bidwellii*, *Botrytis cinerea*, *Botryotinia allii*, *Botryotinia fabae*, *Fusicoccum amygdali*, *Lasiodiplodia theobromae*, *Macrophoma theicola*, *Macrophomina phaseolina*, *Phyllosticta cucurbitacearum*; antracnosis, por ejemplo for example las provocadas por Glommerelales, tales como *Colletotrichum gloeosporioides*, *Colletotrichum lagenarium*, *Colletotrichum gossypii*, *Glomerella cingulata*, y *Colletotrichum graminicola*; y marchiteces o tizones, por ejemplo las provocadas por Hypocreales, tales como *Acremonium strictum*, *Claviceps purpurea*, *Fusarium culmorum*, *Fusarium graminearum*, *Fusarium virguliforme*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium subglutinans*, *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense*, *Gerlachia nivale*, *Gibberella fujikuroi*, *Gibberella zeae*, *Gliocladium* spp., *Myrothecium verrucaria*, *Nectria ramulariae*, *Trichoderma viride*, *Trichothecium roseum*, y *Verticillium theobromae*.

Basidiomicetos, incluyendo hollines, por ejemplo, los provocados por Ustilaginales tales como *Ustilagoidea virens*, *Ustilago nuda*, *Ustilago tritici*, *Ustilago zeae*, royas, por ejemplo, las provocadas por Pucciniales such as *Cerotelium fici*, *Chrysomyxa arctostaphyli*, *Coleosporium ipomoeae*, *Hemileia vastatrix*, *Puccinia arachidis*, *Puccinia cacabata*, *Puccinia graminis*, *Puccinia recondita*, *Puccinia sorghi*, *Puccinia hordei*, *Puccinia striiformis* f.sp. *Hordei*, *Puccinia striiformis* f.sp. *Secalis*, *Pucciniastrum coryli*, o Uredinales, tales como *Cronartium ribicola*, *Gymnosporangium juniperi-viginianae*, *Melampsora medusae*, *Phakopsora pachyrhizi*, *Phragmidium mucronatum*, *Physopella ampelosisidis*, *Tranzschelia discolor* y *Uromyces viciae-fabae*; y otras pudriciones y enfermedades, tales como las provocadas por *Cryptococcus* spp., *Exobasidium vexans*, *Marasmiellus inoderma*, *Mycena* spp., *Sphacelotheca reiliana*, *Typhula ishikariensis*, *Urocystis agropyri*, *Itersonilia perplexans*, *Corticium invisum*, *Laetisaria fuciformis*, *Waitea circinata*, *Rhizoctonia solani*, *Thanetophorus cucurmeris*, *Entyloma dahliae*, *Entylomella microspora*, *Neovossia molinae* y *Tilletia caries*.

Blastocladiomycetes, tales como *Physoderma maydis*.

Mucoromycetes, tales como *Choanephora cucurbitarum*.; *Mucor* spp.; *Rhizopus arrhizus*,

Así como también enfermedades provocadas por otras especies y géneros estrechamente relacionados con los enumerados anteriormente.

Además de su actividad fungicida, los compuestos y las composiciones que los comprenden también pueden tener actividad contra bacterias, tales como *Erwinia amylovora*, *Erwinia caratovora*, *Xanthomonas campestris*, *Pseudomonas syringae*, *Strptomyces scabies* y otras especies relacionadas, así como determinados protozoos.

Dentro del alcance de la presente invención, los cultivos diana y/o las plantas útiles a proteger comprenden típicamente cultivos perennes y anuales, tales como plantas de bayas, por ejemplo, moras, arándanos, arándanos rojos, frambuesas y fresas; cereales, por ejemplo cebada, maíz (grano), mijo, avena, arroz, centeno, sorgo, triticale y trigo; plantas de fibras, por ejemplo, algodón, lino, cáñamo, yute y sisal; cultivos de campo, por ejemplo azúcar y remolacha forrajera, café, lúpulo, mostaza, colza (canola), amapola, caña de azúcar, girasol, té y tabaco; árboles frutales, por ejemplo, manzano, albaricoquero, aguacate, plátano, cerezo, cítricos, nectarino, melocotonero, peral y ciruelo; pastos, por ejemplo, pasto Bermuda, pasto azul, pasto bentgrass, pasto ciempiés, festuca, raigrás, pasto St. Augustine y pasto Zoysia; hierbas, tales como albahaca, borraja, cebollino, cilantro, lavanda, apio, menta, orégano, perejil, romero, salvia y tomillo; legumbres, por ejemplo, judías, lentejas, guisantes y habas de soja; frutos secos, por ejemplo, almendras, anacardos, cacahuetes, avellanas, cacahuetes, nueces, pistachos y nueces; palmas, por ejemplo, palma aceitera; ornamentales, por ejemplo, flores, arbustos y árboles; otros árboles, por ejemplo, cacao, coco, olivo y caucho; verduras, por ejemplo, espárragos, berenjenas, brócoli, repollo, zanahoria, pepino, ajo, lechuga, calabacín, melón, quimbombó, cebolla, pimiento, patata, calabaza, ruibarbo, espinaca y tomate; y vides, por ejemplo uvas.

Las plantas útiles y/o cultivos diana de acuerdo con la invención incluyen variedades convencionales, así como también variedades mejoradas o modificadas genéticamente tales como, por ejemplo, variedades resistentes a insectos (p. ej., variedades Bt. y VIP), así como también resistentes a enfermedades, tolerantes a herbicidas (p. ej., variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato comercializadas con los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®) y tolerantes a nematodos. A modo de ejemplo, las variedades de cultivos mejoradas o modificadas genéticamente adecuadas incluyen las variedades del algodón Stoneville 5599BR y Stoneville 4892BR.

Se debe sobreentender que la expresión "plantas útiles" y/o "cultivos diana" también incluye las plantas útiles que se han modificado para que sean tolerantes a herbicidas, tales como bromoxinilo, o a clases de herbicidas (tales como, por ejemplo, inhibidores de HPPD, inhibidores de ALS, por ejemplo, primisulfurón, prosulfurón y trifloxisulfurón, inhibidores de EPSPS (5-enolpirovil-shikimato-3-fosfato sintasa), inhibidores de GS (glutamina-sintetasa) o inhibidores de PPO (protoporfirinógeno-oxidasa)) como resultado de métodos convencionales de cultivo selectivo o de ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha vuelto tolerante a las imidazolinonas, p. ej., imazamox, mediante métodos convencionales de reproducción (mutagénesis) es la colza de verano Clearfield® (Canola). Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a los herbicidas o clases de herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen variedades de maíz resistentes al glifosato y glufosinato, comercialmente disponibles bajo los nombres comerciales RoundupReady®, Herculex I® y LibertyLink®.

Se debe sobreentender que la expresión "plantas útiles" y/o "cultivos diana" incluye aquellos que son resistentes por naturaleza o se han modificado para que sean resistentes a insectos dañinos. Esto incluye plantas transformadas mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, por ejemplo, para ser capaces de sintetizar una o más toxinas de acción selectiva, tales como las conocidas, por ejemplo, de bacterias productoras de toxinas. Ejemplos de toxinas que pueden expresarse incluyen δ -endotoxinas, proteínas insecticidas vegetativas (Vip), proteínas insecticidas de bacterias colonizadoras de nematodos, y toxinas producidas por escorpiones, arácnidos, avispas y hongos. Un ejemplo de un cultivo que se ha modificado para que exprese la toxina de *Bacillus thuringiensis* es el maíz Bt KnockOut® (Syngenta Seeds). Un ejemplo de un cultivo que comprende más de un gen que codifica resistencia insecticida y, por tanto, expresa más de una toxina es VipCot® (Syngenta Seeds). Los cultivos o material seminal de los mismos también pueden ser resistentes a múltiples tipos de plagas (los llamados acontecimientos transgénicos apilados cuando se crean por modificación genética). Por ejemplo, una planta puede tener la capacidad de expresar una proteína insecticida mientras que al mismo tiempo es tolerante a herbicidas, por ejemplo Herculex I® (Dow AgroSciences, Pioneer Hi-Bred International).

Se debe sobreentender que la expresión "plantas útiles" y/o "cultivos diana" también incluye las plantas útiles que se han transformado utilizando técnicas de ADN recombinante, las cuales son capaces de sintetizar sustancias antipatógenas con una acción selectiva tales como, por ejemplo, las denominadas "proteínas relacionadas con la patogénesis" (PRP, véase, p. ej., documento EP-A-0 392 225). Se conocen ejemplos de sustancias antipatógenas de este tipo y plantas transgénicas capaces de sintetizar sustancias antipatógenas de este tipo, por ejemplo, de los documentos EP-A-0 392 225, WO 95/33818 y EP-A-0 353 191. Los métodos para producir plantas transgénicas de este tipo son generalmente conocidos por la persona experta en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones arriba mencionadas.

Toxinas que pueden ser expresadas por plantas transgénicas incluyen, por ejemplo, proteínas insecticidas de *Bacillus cereus* o *Bacillus popilliae*; o proteínas insecticidas de *Bacillus thuringiensis*, tales como δ -endotoxinas, p. ej., Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb1 o Cry9C, o proteínas insecticidas vegetativas (Vip), p. ej., Vip1, Vip2, Vip3 o Vip3A; o proteínas insecticidas de bacterias que colonizan nematodos, por ejemplo *Photorhabdus* spp. o *Xenorhabdus* spp., tales como *Photorhabdus luminescens*, *Xenorhabdus nematophilus*; toxinas producidas por animales, tales como toxinas de escorpión, toxinas de arácnidos, toxinas de avispas y otras neurotoxinas específicas de insectos; toxinas producidas por hongos, tales como toxinas de *Streptomyces*, lectinas vegetales, tales como lectinas de guisante, lectinas de cebada o lectinas de campanilla blanca; aglutininas; inhibidores de proteinasas, tales como inhibidores de tripsina, inhibidores de serina proteasa, patatina, cistatina, inhibidores de papaína; proteínas inactivadoras de ribosomas (RIP), tales como ricina, maíz-RIP, abrina, luffin, saporina o briodina; enzimas del metabolismo de esteroides, tales como 3-hidroxiesteroxidasa, ecdiesteroido-UDP-glicosil-transferasa, colesterol oxidasa, inhibidores de ecdisona, HMG-COA-reductasa, bloqueadores de los canales de iones, tales como bloqueadores de los canales de sodio o calcio, esterasa de la hormona juvenil, receptores de hormonas diuréticas, estilbino sintasa, bibencil sintasa, quitinasas y glucanasas.

Además, en el contexto de la presente invención deben entenderse por δ -endotoxinas, por ejemplo Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb1 o Cry9C, o proteínas insecticidas vegetativas (Vip), por ejemplo Vip1, Vip2, Vip3 o Vip3A, expresamente también toxinas híbridas, toxinas truncadas y toxinas modificadas. Las toxinas híbridas se producen de forma recombinante mediante una nueva combinación de diferentes dominios de esas proteínas (véase, por ejemplo, el documento WO 02/15701). Se conocen toxinas truncadas, por ejemplo una Cry1Ab truncada. En el caso de las toxinas modificadas, se reemplazan uno o más aminoácidos de la toxina que se produce de forma natural. En estos reemplazos de aminoácidos, se insertan preferentemente en la toxina secuencias de reconocimiento de proteasas no naturales, tales como, por ejemplo, en el caso de Cry3A055, se inserta una secuencia de reconocimiento de la catepsina G en una toxina Cry3A (véase el documento WO03/018810).

Se describen más ejemplos de tales toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar tales toxinas, por ejemplo, en los documentos EP-A-0 374 753, WO93/07278, WO95/34656, EP-A-0 427 529, EP-A-451 878 y WO03/052073.

Los procedimientos para la preparación de plantas transgénicas de este tipo son generalmente conocidos por la persona experta en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones arriba mencionadas. Ácidos desoxirribonucleicos de tipo CryI y su preparación son conocidos, por ejemplo, por los documentos WO 95/34656, EP-A-0 367 474, EP-A-0 401 979 y WO 90/13651.

La toxina contenida en las plantas transgénicas imparte a las plantas tolerancia a los insectos dañinos. Insectos de este tipo pueden ocurrir en cualquier grupo taxonómico de insectos, pero se encuentran especialmente en escarabajos (Coleoptera), insectos de dos alas (Diptera) y mariposas (Lepidoptera).

Se conocen plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas, y algunas de ellas están disponibles comercialmente. Ejemplos de plantas de este tipo son: YieldGard® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry1Ab); YieldGard Rootworm® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry3Bb1); YieldGard Plus® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry1Ab y una toxina Cry3Bb1); Starlink® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry9C); Herculex I® (variedad de maíz que expresa una toxina

5 Cry1Fa2 y la enzima fosfinotricina N-acetiltransferasa (PAT) para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio); NuCOTN 33B® (variedad de algodón que expresa una toxina Cry1Ac); Bollgard I® (variedad de algodón que expresa una toxina Cry1Ac); Bollgard II® (variedad de algodón que expresa una toxina Cry1Ac y una toxina Cry2Ab); VipCot® (variedad de algodón que expresa una toxina Vip3A y una toxina Cry1Ab); NewLeaf® (variedad de patata que expresa una toxina Cry3A); NatureGard®, Agrisure® GT Advantage (GA21 rasgo tolerante a glifosato), Agrisure® CB Advantage (rasgo del barrenador del maíz Bt11 (CB)) y Protecta®.

Ejemplos adicionales de cultivos transgénicos de este tipo son:

- 10 1. **Maíz Bt11** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. *Zea mays* genéticamente modificado que se ha vuelto resistente al ataque por el barrenador europeo del maíz (*Ostrinia nubilalis* y *Sesamia nonagrioides*) mediante la expresión transgénica de una toxina Cry1Ab truncada. El maíz Bt11 también expresa transgénicamente la enzima PAT para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.
- 15 2. **Maíz Bt176** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. *Zea mays* genéticamente modificado que se ha vuelto resistente al ataque por el barrenador europeo del maíz (*Ostrinia nubilalis* y *Sesamia nonagrioides*) mediante la expresión transgénica de una toxina Cry1Ab. El maíz Bt176 también expresa transgénicamente la enzima PAT para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.
- 20 3. **Maíz MIR604** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. Maíz que se ha vuelto resistente a insectos por expresión transgénica de una toxina Cry3A modificada. Esta toxina es Cry3A055 modificada mediante la inserción de una secuencia de reconocimiento de catepsina-G-proteasa. La preparación de plantas de maíz transgénicas de este tipo se describe en el documento WO 03/018810.
- 25 4. **Maíz MON 863** de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/DE/02/9. MON 863 expresa una toxina Cry3Bb1 y tiene resistencia a determinados insectos coleópteros.
- 30 5. **Algodón IPC 531** de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/ES/96/02.
- 35 6. **Maíz 1507** de Pioneer Overseas Corporation, Avenue Tedesco, 7 B-1160 Bruselas, Bélgica, número de registro C/NL/00/10. Maíz modificado genéticamente para la expresión de la proteína Cry1F para lograr resistencia a determinados insectos lepidópteros y de la proteína PAT para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.
- 40 7. **Maíz NK603 × MON 810** de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/GB/02/M3/03. Consiste en variedades de maíz híbridas obtenidas convencionalmente mediante el cruce de las variedades genéticamente modificadas NK603 y MON 810. El maíz NK603 × MON 810 expresa transgénicamente la proteína CP4 EPSPS, obtenida de *Agrobacterium sp.* cepa CP4, que imparte tolerancia al herbicida Roundup® (contiene glifosato), y también una toxina Cry1Ab obtenida de *Bacillus thuringiensis subsp. kurstaki*, que produce tolerancia a determinados lepidópteros, incluido el barrenador europeo del maíz.

45 El término "emplazamiento", tal como se utiliza en esta memoria, se refiere a campos en los cuales o sobre los cuales crecen las plantas, o donde se siembran semillas de plantas cultivadas o donde se colocarán semillas en el suelo. Este término incluye la tierra, las semillas y las plántulas, así como también la vegetación establecida.

El término "plantas" se refiere a todas las partes físicas de una planta, incluidas las semillas, plántulas, briznas, raíces, tubérculos, tallos, espigas, follaje y frutos.

50 Se sobreentiende que la expresión "material de propagación vegetal" se refiere a partes generativas de la planta, tales como las semillas, las cuales se pueden emplear para la multiplicación de esta última, y a material vegetativo, tal como esquejes o tubérculos, por ejemplo, patatas. Se pueden mencionar, por ejemplo, semillas (en el sentido estricto), raíces, frutos, tubérculos, bulbos, rizomas y partes de plantas. También se pueden mencionar plantas germinadas y plantas jóvenes que se van a trasplantar después de que germinen o después de que emerjan del suelo. Estas plantas jóvenes se pueden proteger antes de trasplantarlas mediante un tratamiento total o parcial de inmersión. Preferiblemente, se entiende que "material de propagación vegetal" designa semillas.

Los agentes plaguicidas a los que se hace referencia en esta memoria utilizando su nombre común se conocen, por ejemplo, de "The Pesticide Manual", 15ª edición, British Crop Protection Council 2009.

60 Los compuestos de fórmula (I) pueden utilizarse en forma no modificada o, preferiblemente, junto con los adyuvantes empleados convencionalmente en la técnica de formulación. Con este fin, se pueden formular convenientemente de una forma conocida para obtener concentrados emulsionables, pastas que se pueden aplicar como recubrimiento, soluciones o suspensiones diluibles o que se pueden pulverizar directamente, emulsiones diluidas, polvos humectables, polvos solubles, polvos finos, materiales granulados y también encapsulaciones, p. ej., en sustancias poliméricas. Al igual que para el tipo de composiciones, los métodos de aplicación, tales como pulverización, atomización, espolvoreo, dispersión, recubrimiento o vertido, se seleccionan de acuerdo con los objetivos deseados y

las circunstancias predominantes. Las composiciones también pueden contener otros adyuvantes tales como estabilizantes, antiespumantes, reguladores de la viscosidad, aglutinantes o adherentes, así como fertilizantes, dadores de micronutrientes u otras formulaciones para obtener efectos especiales.

5 Los adyuvantes y portadores adecuados, p. ej., para uso agrícola, pueden ser sólidos o líquidos y son sustancias útiles en la tecnología de la formulación, p. ej., sustancias minerales naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, agentes humectantes, adherentes, espesantes, aglutinantes o fertilizantes. Estos portadores se describen, por ejemplo, en el documento WO 97/33890.

10 Los concentrados en suspensión son formulaciones acuosas en las que se suspenden partículas sólidas finamente divididas del compuesto activo. Formulaciones de este tipo incluyen agentes antisedimentación y agentes dispersantes y pueden incluir, además, un agente humectante para mejorar la actividad, así como también un antiespumante y un inhibidor del crecimiento cristalino. Cuando se utilizan, estos concentrados se diluyen en agua y se aplican normalmente como un aerosol a la zona que se desee tratar. La cantidad de principio activo puede variar entre un 0.5%
15 y un 95% del concentrado.

Los polvos humectables se presentan en forma de partículas finamente divididas que se dispersan fácilmente en agua u otros portadores líquidos. Las partículas contienen el principio activo retenido en una matriz sólida. Las matrices sólidas típicas incluyen tierra de fuller, arcillas caoliníticas, sílices y otros sólidos orgánicos o inorgánicos fácilmente
20 humectables. Los polvos humectables normalmente contienen del 5% a 95% del ingrediente activo más una pequeña cantidad de agente humectante, dispersante o emulsionante.

Los concentrados emulsionables son composiciones líquidas homogéneas dispersables en agua u otro líquido, y pueden constar únicamente del compuesto activo con un agente emulsionante líquido o sólido, o también pueden
25 contener un portador líquido, tal como xileno, naftas aromáticas pesadas, isoforona y otros disolventes orgánicos no volátiles. Cuando se utilizan, estos concentrados se dispersan en agua u otro líquido y se aplican normalmente como un aerosol a la zona que se desee tratar. La cantidad de principio activo puede variar entre un 0.5% y un 95% del concentrado.

30 Las formulaciones granulares incluyen tanto extrudados como partículas relativamente gruesas y se aplican comúnmente sin dilución a la zona en la que se requiere el tratamiento. Los vehículos típicos para formulaciones granulares incluyen arena, tierra de fuller, arcilla atapulgítica, arcillas bentoníticas, arcilla montmorillonítica, vermiculita, perlita, carbonato de calcio, ladrillo, piedra pómez, pirofillita, caolín, dolomita, escayola, harina de madera, mazorcas de maíz molidas, cáscara de cacahuete molida, azúcares, cloruro de sodio, sulfato de sodio, silicato de sodio, borato
35 de sodio, magnesia, mica, óxido de hierro, óxido de cinc, óxido de titanio, óxido de antimonio, criolita, yeso, tierra de diatomeas, sulfato de calcio y otros materiales orgánicos o inorgánicos que absorben el compuesto activo o que pueden recubrirse con éste. Las formulaciones granulares contienen normalmente 5% a 25% de principios activos que pueden incluir agentes tensioactivos, tales como naftas aromáticas pesadas, queroseno y otras fracciones de petróleo o aceites vegetales; y/o adhesivos, tales como dextrinas, pegamentos o resinas sintéticas.

40 Los polvos finos son mezclas no aglomeradas del principio activo con sólidos finamente divididos tales como talco, arcillas, harinas y otros sólidos orgánicos e inorgánicos que actúan como agentes dispersantes y portadores.

45 Las microcápsulas son normalmente microgotas o gránulos del principio activo envueltos en una carcasa porosa inerte que permite la salida del material envuelto hacia su entorno en tasas controladas. Las microgotas encapsuladas tienen normalmente un diámetro de entre 1 y 50 micrómetros. El líquido envuelto normalmente constituye entre un 50 y un 95% del peso de la cápsula y puede incluir disolvente además del compuesto activo. Los gránulos encapsulados son generalmente gránulos porosos con membranas porosas que sellan las aberturas de los poros de los gránulos, de este modo se retienen las especies activas en forma líquida dentro de los poros de los gránulos. Los gránulos tienen
50 normalmente un diámetro de entre 1 milímetro y 1 centímetro y, preferentemente, de entre 1 y 2 milímetros. Los gránulos se forman por extrusión, aglomeración o perlado, o son de origen natural. Son ejemplos de tales materiales vermiculita, arcilla sinterizada, caolín, arcilla atapulgítica, serrín y carbón granular. Los materiales de cubierta o membrana incluyen cauchos naturales y sintéticos, materiales celulósicos, copolímeros de estireno-butadieno, poliacrilonitrilos, poliacrilatos, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretanos y xantatos de almidón.

55 Otras formulaciones útiles para aplicaciones agroquímicas incluyen simples soluciones del principio activo en un disolvente en el que sea completamente soluble para la concentración deseada, tal como acetona, naftalenos alquilados, xileno y otros disolventes orgánicos. Se pueden utilizar también pulverizadores presurizados, en los que el principio activo se dispersa de forma finamente dividida como resultado de la vaporización de un portador del disolvente dispersante de bajo punto de ebullición.
60

Los expertos en la técnica estarán familiarizados con los adyuvantes y portadores agrícolas adecuados que son útiles para formular las composiciones de la invención en los tipos de formulaciones descritos anteriormente.

65 Portadores líquidos que se pueden emplear incluyen, por ejemplo, agua, tolueno, xileno, nafta de petróleo, aceite de cultivo, acetona, metil etil cetona, ciclohexanona, anhídrido acético, acetoniitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-

butanona, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, acetatos de alquilo, alcohol diacetónico, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, p-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, dietilenglicol butil éter, dietilenglicol etil éter, dietilenglicol metil éter, N,N-dimetil formamida, dimetilsulfóxido, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, dipropilenglicol metil éter, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, alquil pirrolidinona, acetato de etilo, 2-etil hexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfa-pineno, d-limoneno, etilenglicol, etilenglicol butil éter, etilenglicol metil éter, gamma-butirolactona, glicerol, diacetato de glicerol, monoacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexadecano, hexilenglicol, acetato de isoamilo, acetato de isobornilo, isooctano, isoforona, isopropilbenceno, miristato de isopropilo, ácido láctico, laurilamina, óxido de mesitilo, metoxi-propanol, metil isoamil cetona, metil isobutil cetona, laurato de metilo, octanoato de metilo, oleato de metilo, cloruro de metileno, m-xileno, n-hexano, n-octilamina, ácido octadecanoico, acetato de octilamina, ácido oleico, oleilamina, o-xileno, fenol, polietilenglicol (PEG400), ácido propiónico, propilenglicol, propilenglicol monometil éter, p-xileno, tolueno, fosfato de trietilo, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, metanol, etanol, isopropanol y alcoholes de elevado peso molecular, tal como alcohol amílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, hexanol, octanol, etc., etilenglicol, propilenglicol, glicerina y N-metil-2-pirrolidinona. Por lo general, el portador elegido para la dilución de los concentrados es el agua.

Portadores sólidos adecuados incluyen, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilitica, sílice, arcilla atapulgítica, kieselguhr, tiza, tierra de diatomeas, cal, carbonato de calcio, arcilla bentonítica, tierra de fuller, cáscaras de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, harina de cáscara de nuez y lignina.

Se emplea convenientemente una amplia gama de agentes tensioactivos tanto en dichas composiciones líquidas como sólidas, especialmente en las diseñadas para ser diluidas con un portador antes de su aplicación. Estos agentes, cuando se utilizan, normalmente comprenden entre un 0.1% y un 15% en peso de la formulación. Estos pueden ser de naturaleza aniónica, catiónica, no iónica o polimérica y se pueden emplear como agentes emulsionantes, agentes humectantes, agentes de suspensión o con otros fines. Los agentes tensioactivos habituales incluyen sales de alquilsulfatos tales como laurilsulfato de dietanolamónio; sales de alquilarilsulfonato tales como dodecilmecenosulfonato de calcio; productos de adición de alquilfenol y óxido de alquileo, tales como nonilfenol C₁₈ etoxilado; productos de adición de alcohol y óxido de alquileo, tales como alcohol tridecílico C₁₆ etoxilado; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonato, tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; ésteres dialquílicos de sales de sulfosuccinato, tales como sulfosuccinato sódico de di(2-etilhexilo); ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauriltrimetilamónio; ésteres polietilenglicólicos de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de fosfato mono- y dialquílicos.

Otros adyuvantes utilizados comúnmente en composiciones agrícolas incluyen inhibidores de la cristalización, modificadores de la viscosidad, agentes de suspensión, modificadores de las microgotas de los aerosoles, pigmentos, antioxidantes, agentes espumantes, agentes antiespumantes, agentes bloqueadores de la luz, agentes compatibilizantes, agentes antiespuma, agentes secuestrantes, tampones y agentes neutralizantes, inhibidores de la corrosión, tintes, odorizantes, agentes de dispersión, potenciadores de la penetración, micronutrientes, emolientes, lubricantes y agentes adhesivos.

Asimismo, pueden combinarse otras composiciones o ingredientes activos como biocidas adicionales con las composiciones de la invención, utilizarse en los métodos de la invención y aplicarse simultánea o secuencialmente con las composiciones de la invención. Cuando se aplican simultáneamente, estos ingredientes activos adicionales pueden formularse junto con las composiciones de la invención o mezclarse, por ejemplo, en el tanque de pulverización. Estos ingredientes activos como biocidas adicionales pueden ser fungicidas, herbicidas, insecticidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas y/o reguladores del crecimiento vegetal.

Además, las composiciones de la invención también se pueden aplicar con uno o más inductores de resistencia adquirida sistémicamente (inductores "SAR"). Los inductores SAR son conocidos y se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N.º US 6 919 298 e incluyen, por ejemplo, salicilatos y el inductor SAR comercializado acibenzolar-S-metilo.

Los compuestos de fórmula (I) se utilizan normalmente en forma de composiciones y se pueden aplicar al área de cultivo o planta a tratar, simultáneamente o en sucesión con compuestos adicionales. Estos otros compuestos pueden ser, p. ej., fertilizantes o donantes de micronutrientes u otros preparados que influyan sobre el crecimiento de las plantas. También pueden ser herbicidas selectivos o herbicidas no selectivos, así como también insecticidas, fungicidas, bactericidas, nematocidas, molusquicidas o mezclas de varios de estos preparados, si se desea junto con otros portadores, tensioactivos o adyuvantes que faciliten la aplicación empleados habitualmente en la técnica de la formulación.

Los compuestos de fórmula (I) pueden utilizarse en forma de composiciones (fungicidas) para controlar o proteger contra microorganismos fitopatógenos, que comprenden como ingrediente activo al menos un compuesto de fórmula (I) o de al menos un compuesto individual preferido como el arriba definido, en forma libre o en forma de sal utilizable agroquímicamente, y al menos uno de los adyuvantes arriba mencionados.

Por lo tanto, la invención proporciona una composición, preferiblemente una composición fungicida, que comprende al menos un compuesto de fórmula (I), un portador agrícola aceptable y opcionalmente un adyuvante. Un portador agrícola aceptable es, por ejemplo, un portador que sea adecuado para el uso agrícola. Los portadores agrícolas son muy conocidos en la técnica. Preferiblemente, dicha composición puede comprender al menos uno o más compuestos plaguicidamente activos, por ejemplo, un ingrediente activo fungicida adicional además del compuesto de fórmula (I).

El compuesto de fórmula (I) puede ser el único ingrediente activo de una composición o puede estar mezclado con uno o más ingredientes activos adicionales tales como un plaguicida, fungicida, compuesto sinérgico, herbicida o regulador del crecimiento vegetal, cuando proceda. En algunos casos, un ingrediente activo adicional puede producir actividades sinérgicas inesperadas.

Ejemplos de ingredientes activos adicionales adecuados incluyen los siguientes: 1,2,4-tiadiazoles, 2,6-dinitroanilinas, acilalaninas, compuestos nitrogenados alifáticos, amidinas, aminopirimidinoles, anilidas, anilino-pirimidinas, antraquinonas, antibióticos, aril-fenilcetonas, benzamidas, benceno-sulfonamidas, bencimidazoles, benzotiazoles, benzotiodiazoles, benzotiofenos, benzoilpiridinas, benztiadiazoles, bencilcarbamatos, butilaminas, carbamatos, carboxamidas, carpropamidas, cloronitrilos, amidas del ácido cinámico, compuestos con contenido en cobre, cianoacetamidaoximas, cianoacrilatos, cianoimidazoles, cianometileno-tiazolidinas, dicarbonitrilos, dicarboxamidas, dicarboximidias, dimetilsulfamatos, carbonatos de dinitrofenol, dinitrofenilo, crotonatos de dinitrofenilo, fosfatos de difenilo, compuestos de ditiino, ditiocarbamatos, ditióéteres, ditiolanos, etil-amino-tiazol carboxamidas, fosfonatos de etilo, furan carboxamidas, glucopiranosilos, glucopiranosilos, glutaronitrilos, guanidinas, herbicidas/reguladores del crecimiento de plantas, antibióticos de hexopiranosilo, hidroxil(2-amino)pirimidinas, hidroxianilidas, hidroxisoxazoles, imidazoles, imidazolinonas, insecticidas/reguladores del crecimiento de plantas, isobenzofuranonas, isoxazolidinil-piridinas, isoxazolininas, maleimidias, amidas del ácido mandélico, derivados de mectina, morfolininas, norfolinas, carbamatos de n-fenilo, compuestos de organoestaño, oxatiin carboxamidas, oxazoles, oxazolidino-dionas, fenoles, fenoxi quinolininas, fenil-acetamidias, fenilamidias, fenilbenzamidas, fenil-oxo-etil-tiofeno amidas, fenilpirroles, fenilureas, fosfortiolatos, ácidos fosforosos, ácidos ftalámicos, ftalimidias, picolinamidias, piperazinas, piperidinas, extractos vegetales, polioxinas, propionamidias, ftalimidias, pirazol-4-carboxamidias, pirazolinonas, piridazinonas, piridinas, piridina carboxamidias, piridinil-etil benzamidias, pirimidinaminas, pirimidinas, pirimidino-aminas, pirimidino-hidrazona, pirrolidinas, pirrolquinolinonas, quinazolinonas, quinolininas, derivados de quinolina, ácidos quinolino-7-carboxílicos, quinoxalinas, espirocetalaminas, estrobilurinas, sulfamoil triazoles, sulfamidias, tetrazoliloximas, tiadiazinas, tiadiazol carboxamidias, tiazol carboxamidias, tiocianatos, tiofeno carboxamidias, toluamidias, triazinas, triazobenzotiazoles, triazoles, triazol-tionas, triazolo-pirimidilamina, carbamatos de valinamida, metil fosfonatos de amonio, compuestos con contenido en arsénico, carbamatos de benciimidazolilo, carbonitrilos, carboxanilidas, carboximidamidias, fenilamidias carboxílicas, difenil piridinas, furanilidas, hidrazina carboxamidias, acetatos de imidazolina, isofalatos, isoxazolonas, sales de mercurio, compuestos de organomercurio, organofosfatos, oxazolidinadionas, pentilsulfonil bencenos, fenil benzamidias, fosfonotioatos, fosfortioatos, piridil carboxamidias, piridil furfuril éteres, piridil metil éteres, SDHIs, tiadiazinanotionas, tiazolidinas.

Un aspecto adicional de la invención está relacionado con un método para controlar o prevenir una infestación de plantas, p. ej., plantas útiles, tales como plantas de cultivo, material de propagación de las mismas, p. ej., semillas, cultivos recolectados, p. ej., cultivos alimenticios recolectados, o de materiales no vivos por microorganismos fitopatógenos o de descomposición u organismos potencialmente dañinos para el hombre, especialmente organismos fúngicos, que comprende la aplicación de un compuesto de fórmula (I) o de un compuesto individual preferido como se definió arriba como ingrediente activo a las plantas, a partes de las plantas o al lugar de las mismas, al material de propagación de las mismas o a cualquier parte de los materiales no vivos.

El término "controlar" o "prevenir" se refiere a reducir la infestación por parte de insectos o microorganismos fitopatógenos o responsables de la descomposición, u organismos potencialmente dañinos para el ser humano, especialmente organismos fúngicos, hasta un nivel tal que se demuestra una mejora.

Un método preferido para controlar o prevenir una infestación de plantas de cultivo por parte de microorganismos fitopatógenos, especialmente organismos fúngicos o insectos, que comprende la aplicación de un compuesto de fórmula (I), o una composición agroquímica que contiene al menos uno de dichos compuestos, es la aplicación foliar. La frecuencia de aplicación y la tasa de aplicación dependerán del riesgo de infestación por parte del patógeno o insecto correspondiente. Sin embargo, los compuestos de fórmula (I) también pueden penetrar en la planta a través de las raíces a través del suelo (acción sistémica) empapando el emplazamiento de la planta con una formulación líquida, o aplicando los compuestos en forma sólida al suelo, p. ej., en forma granular (aplicación al suelo). En cultivos de arrozales, estos granulados se pueden aplicar al campo de arroz inundado. Los compuestos de fórmula (I) también se pueden aplicar a las semillas (revestimiento) impregnando las semillas o los tubérculos con una formulación líquida del fungicida o revistiéndolos con una formulación sólida

Una formulación, p. ej., una composición que contiene el compuesto de fórmula (I) y, si se desea, un adyuvante sólido o líquido o monómeros para encapsular el compuesto de fórmula (I), se puede preparar de una manera conocida,

típicamente mezclando íntimamente y/o triturando el compuesto con diluyentes, por ejemplo disolventes, portadores sólidos y, opcionalmente, compuestos tensioactivos (surfactantes).

Los métodos de aplicación de las composiciones, es decir, los métodos para controlar plagas del tipo arriba mencionado, tales como rociar, atomizar, espolvorear, cepillar, recubrir, esparcir o verter - que se han de seleccionar para adaptarse a los objetivos previstos de las circunstancias predominantes - y el uso de las composiciones para el control de plagas del tipo mencionado anteriormente son otros objetos de la invención. Tasas típicas de concentración están entre 0,1 y 1000 ppm, preferiblemente entre 0,1 y 500 ppm, de ingrediente activo. La tasa de aplicación por hectárea es preferiblemente de 1 g a 2000 g de ingrediente activo por hectárea, más preferiblemente de 10 a 1000 g/ha, lo más preferiblemente de 10 a 600 g/ha. Cuando se emplea como un agente para empapar las semillas, las dosis convenientes son de 10 mg a 1 g de sustancia activa por kg de semillas.

Cuando las combinaciones de la presente invención se utilizan para tratar semillas, generalmente son suficientes tasas de 0,001 a 50 g de un compuesto de fórmula (I) por kg de semilla, preferiblemente de 0,01 a 10 g por kg de semilla.

Convenientemente, una composición que comprende un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención se aplica ya sea de manera preventiva, que se refiere a antes del desarrollo de la enfermedad, o curativa, que se refiere a después del desarrollo de la enfermedad.

Las composiciones de la invención pueden emplearse en cualquier forma convencional, por ejemplo en forma de un paquete doble, un polvo para el tratamiento de semillas en seco (DS), una emulsión para el tratamiento de semillas (ES), un concentrado fluido para el tratamiento de semillas (FS), una solución para el tratamiento de semillas (LS), un polvo dispersable en agua para el tratamiento de semillas (WS), una suspensión de cápsulas para el tratamiento de semillas (CF), un gel para el tratamiento de semillas (GF), un concentrado en emulsión (EC), un concentrado en suspensión (SC), una suspo-emulsión (SE), una suspensión de cápsulas (CS), un gránulo dispersable en agua (WG), un gránulo emulsionable (EG), una emulsión, agua en aceite (EO), una emulsión, aceite en agua (EW), una micro-emulsión (ME), una dispersión de aceite (OD), un fluido miscible en aceite (OF), un líquido miscible en aceite (OL), un concentrado soluble (SL), una suspensión de volumen ultrabajo (SU), un líquido de volumen ultrabajo (UL), un concentrado técnico (TK), un concentrado dispersable (DC), un polvo humectable (WP) o cualquier formulación técnicamente factible en combinación con adyuvantes aceptables en agricultura.

Composiciones de este tipo se pueden producir de manera convencional, p. ej., mezclando los ingredientes activos con formulaciones inertes apropiadas (diluyentes, disolventes, cargas y opcionalmente otros ingredientes de formulación, tales como tensioactivos, biocidas, anticongelantes, adhesivos, espesantes y compuestos que proporcionan efectos coadyuvantes). También se pueden emplear formulaciones convencionales de liberación lenta cuando se pretende una eficacia duradera. En particular, las formulaciones que se van a aplicar en formas de pulverización, tales como los concentrados dispersables en agua (p. ej., EC, SC, DC, OD, SE, EW, EO y similares), gránulos y polvos humectables, pueden contener surfactantes tales como agentes humectantes y dispersantes y otros compuestos que proporcionen efectos adyuvantes, p. ej., el producto de condensación del formaldehído con naftalenosulfonato, un alquiláril sulfonato, un ligninosulfonato, un sulfato de alquilo graso, alquilfenol etoxilado y un alcohol graso etoxilado.

Una formulación para el revestimiento de semillas se aplica con métodos conocidos por sí mismos a las semillas, empleando la combinación de la invención y un diluyente en una forma de formulación para el revestimiento de semillas adecuada, por ejemplo, como una suspensión acuosa o en una forma de polvo seco que tenga una adherencia satisfactoria a las semillas. Dichas formulaciones para el revestimiento de semillas son conocidas en la técnica. Las formulaciones de recubrimiento de semillas pueden contener los ingredientes activos individuales o la combinación de ingredientes activos en forma encapsulada, p. ej., como cápsulas o microcápsulas de liberación lenta.

En general, las formulaciones incluyen de 0,01 a 90% en peso de agente activo, de 0 a 20% de tensioactivo aceptable en agricultura y de 10 a 99,99% de agentes inertes y adyuvantes de formulación sólida o líquida, consistiendo el agente activo en al menos el compuesto de fórmula (I) junto con el componente (B) y (C) y, opcionalmente, otros agentes activos, particularmente microbiocidas o conservantes o similares. Formas concentradas de composiciones contienen generalmente entre aproximadamente 2 y 80%, preferiblemente entre aproximadamente 5 y 70% en peso de agente activo. Formas de aplicación de la formulación pueden contener, por ejemplo, de 0,01 a 20% en peso, preferiblemente de 0,01 a 5% en peso de agente activo. Mientras que los productos comerciales se formularán preferiblemente en forma de concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.

Aunque se prefiere formular los productos comerciales como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.

EJEMPLOS

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención. Determinados compuestos de la invención pueden distinguirse de compuestos conocidos en virtud de su mayor eficacia a bajas tasas de aplicación, que pueden verificarse por los expertos en la materia usando los procedimientos experimentales resumidos en los ejemplos,

usando menores tasas de aplicación si fuera necesario, por ejemplo, 50 ppm, 12,5 ppm, 6 ppm, 3 ppm, 1,5 ppm, 0,8 ppm o 0,2 ppm.

5 Durante toda esta descripción, las temperaturas se dan en grados Celsius y "p.f." significa punto de fusión. CL/EM significa cromatografía de líquidos-espectroscopia de masas y la descripción del aparato y los métodos es:

Método G:

10 Los espectros se registraron en un Espectrómetro de Masas de Waters (Espectrómetro de masas de cuadrupolo simple SQD, SODII) equipado con una fuente de electropulverización (Polaridad: iones positivos y negativos), Capilar: 3,00 kV, Intervalo del cono: 30 V, Extractor: 2,00 V, Temperatura de la Fuente: 150 °C, Temperatura de Desolvatación: 350 °C, Flujo de Gas del Cono: 50 l/h, Flujo de Gas de Desolvatación: 650 l/h, Intervalo de masa: 100 a 900 Da) y un UPLC Acquity de Waters: Bomba binaria, columna calentada compartimento, detector de matriz de diodos y detector ELSD. Columna: Waters UPLC HSS T3 , 1,8 µm, 30 x 2,1 mm, Temp: 60 °C, intervalo de longitudes de onda del DAD (nm): de 210 a 500, gradiente de disolvente: A = agua + 5 % de MeOH + 0,05 % de HCOOH, B= acetonitrilo + 0,05 % de HCOOH, gradiente: 10-100 % de B en 1,2 min; flujo (ml/min) 0,85

Método H:

20 Los espectros se registraron en un Espectrómetro de Masas de Waters (Espectrómetro de masas de cuadrupolo simple SQD, SODII) equipado con una fuente de electropulverización (Polaridad: iones positivos y negativos), Capilar: 3,00 kV, Intervalo del cono: 30V, Extractor: 2,00 V, Temperatura de Fuente: 150 °C, Temperatura de Desolvatación: . 350 °C, Flujo de Gas del Cono: 50 l/h, Flujo de Gas de Desolvatación: 650 l/h, Intervalo de masa: 100 a 900 Da) y un UPLC Acquity de Waters: Bomba binaria, columna calentada compartimento, detector de matriz de diodos y detector ELSD. Columna: Waters UPLC HSS T3, 1.8 µm, 30 x 2.1 mm, temp: 60 °C, DAD Intervalo de longitudes de onda (nm): 210 a 500, Gradiente de Disolvente: A = agua + 5% de MeOH + HCOOH al 0.05%, B = Acetonitrilo + HCOOH al 0,05%, gradiente: 10-100% de B en 2,7 min; Flujo (ml/min) 0,85

Método W:

30 Los espectros se registraron en un Espectrómetro de Masas (ACQUITY UPLC) de Waters (espectrómetro de masas de cuadrupolo simple SQD, SODII) equipado con una fuente de electroproyección (Polaridad: iones positivos o negativos, Capilar: 3,0 kV, Cono: 30V, Extractor: 3,00 V, Temperatura de Fuente: 150 °C, Temperatura de Desolvatación: . 400 °C, Flujo de Gas del Cono: 60 L/H, Flujo de Gas de Desolvatación: 700 L/H, Intervalo de masas: 140 to 800 Da), Intervalo de longitudes de onda DAD (nm): 210 a 400, y una UPLC Acquity de Waters: Desgasificador de disolvente, bomba binaria, compartimento de columna calentado y detector de matriz de diodos. Columna: Waters UPLC HSS T3, 1.8 µm, 30 x 2.1 mm, temp: 60 °C, DAD Intervalo de longitudes de onda (nm): 210 a 500, Gradiente de Disolvente: A = Agua/Metanol 9:1, ácido fórmico al 0,1%, B = Acetonitrilo + ácido fórmico al 0,1%, gradiente: 0-100% de B en 2,5 min; Caudal (ml/min) 0,75

40 **Ejemplos de Formulación**

Polvos humectables

	a)	b)	c)
ingrediente activo [compuesto de fórmula (I)]	25 %	50 %	75 %
lignosulfonato de sodio	5 %	5 %	-
laurilsulfato de sodio	3 %	-	5 %
diisobutilnaftalenosulfonato de sodio	-	3 %	10 %
fenol polietilenglicol éter (7-8 moles de óxido de etileno)	-	2 %	-
ácido silícico muy dispersado	5 %	10 %	10 %
Caolín	62 %	27 %	-

45 El ingrediente activo se mezcla completamente con los adyuvantes y la mezcla se muele completamente en un molino adecuado para obtener polvos humectables que se pueden diluir con agua para obtener suspensiones de la concentración deseada.

Polvos para el tratamiento de semillas en seco

	a)	b)	c)
ingrediente activo [compuesto de fórmula (I)]	25 %	50 %	75 %
aceite mineral ligero	5 %	5 %	5 %
ácido silícico muy dispersado	5 %	5 %	-
Caolín	65 %	40 %	-
talco	-	-	20

ES 2 911 554 T3

El ingrediente activo se mezcla completamente con los adyuvantes y la mezcla se muele completamente en un molino adecuado para obtener polvos que se pueden usar directamente para el tratamiento de semillas.

Concentrado emulsionable

5	ingrediente activo [compuesto de fórmula (I)]	10 %
	octilfenol polietilenglicol éter (4-5 moles de óxido de etileno)	3 %
	dodecibencenosulfonato de calcio	3 %
	aceite de ricino poliglicol éter (35 moles de óxido de etileno)	4 %
	Ciclohexanona	30 %
	mezcla de xilenos	50 %

A partir de este concentrado se pueden obtener emulsiones de cualquier dilución requerida, que se pueden utilizar en la protección de plantas, mediante dilución con agua.

Polvos espolvoreables

	a)	b)	c)
ingrediente activo [compuesto de fórmula (I)]	5 %	6 %	4 %
talco	95 %	-	-
Caolín	-	94 %	-
relleno mineral	-	-	96 %

10 Los polvos finos listos para usar se obtienen mezclando el ingrediente activo con el vehículo y moliendo la mezcla en un molino adecuado. Dichos polvos también se pueden usar para revestimientos en seco de las semillas.

Gránulos de extrusora

15	ingrediente activo [compuesto de fórmula (I)]	15 %
	lignosulfonato de sodio	2 %
	carboximetilcelulosa	1 %
	Caolín	82 %

El ingrediente activo se mezcla y muele con los adyuvantes, y la mezcla se humedece con agua. La mezcla se extrude y luego se seca en una corriente de aire.

20

Gránulos recubiertos

ingrediente activo [compuesto de fórmula (I)]	8 %
polietilenglicol (peso molecular 200)	3 %
Caolín	89 %

25 El ingrediente activo finamente molido se aplica uniformemente, en una mezcladora, sobre el caolín humedecido con polietilenglicol. De esta forma se obtienen gránulos recubiertos que no generan polvo.

Concentrado en suspensión

ingrediente activo [compuesto de fórmula (I)]	40 %
propilenglicol	10 %
nonilfenol polietilenglicol éter (15 moles de óxido de etileno)	6 %
Lignosulfonato de sodio	10 %
carboximetilcelulosa	1 %
aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75% en agua)	1 %
Agua	32 %

30 El ingrediente activo finamente molido se mezcla íntimamente con los adyuvantes, dando un concentrado en suspensión a partir del cual se pueden obtener suspensiones de cualquier dilución deseada mediante dilución con agua. Utilizando diluciones de este tipo, las plantas vivas, así como el material de propagación de plantas, pueden tratarse y protegerse contra la infestación por microorganismos, mediante pulverización, vertido o inmersión.

Concentrado fluido para el tratamiento de semillas

ingrediente activo [compuesto de fórmula (I)]	40 %
propilenglicol	5 %
copolímero butanol PO/EO	2 %
triestirenofenol con 10-20 moles de OE	2 %
1,2-benzisotiazolin-3-ona (en forma de una solución al 20% en agua)	0,5 %
sal de calcio de pigmento monoazo	5 %
Aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75 % en agua)	0,2 %
Agua	45,3 %

5 El ingrediente activo finamente molido se mezcla íntimamente con los adyuvantes, dando un concentrado en suspensión a partir del cual se pueden obtener suspensiones de cualquier dilución deseada mediante dilución con agua. Utilizando diluciones de este tipo, las plantas vivas, así como el material de propagación de plantas, pueden tratarse y protegerse contra la infestación por microorganismos, mediante pulverización, vertido o inmersión.

Suspensión de Cápsulas de Liberación Lenta

10 Se mezclan 28 partes de una combinación del compuesto de fórmula (I) con 2 partes de un disolvente aromático y 7 partes de mezcla de diisocianato de tolueno/polifenilisocianato de polimetileno (8:1). Esta mezcla se emulsiona en una mezcla de 1,2 partes de poli(alcohol vinílico), 0,05 partes de un antiespumante y 51,6 partes de agua hasta que se alcanza el tamaño de partícula deseado. A esta emulsión se añade una mezcla de 2,8 partes de 1,6-diaminohexano en 5,3 partes de agua. La mezcla se agita hasta que se completa la reacción de polimerización.

15 La suspensión de cápsulas obtenida se estabiliza añadiendo 0,25 partes de un espesante y 3 partes de un agente dispersante. La formulación en suspensión de cápsulas contiene 28% de los ingredientes activos. El diámetro medio de la cápsula es de 8-15 micras.

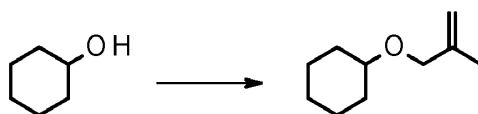
20 La formulación resultante se aplica a las semillas en forma de una suspensión acuosa en un aparato adecuado para ese fin.

Ejemplos de preparación

25

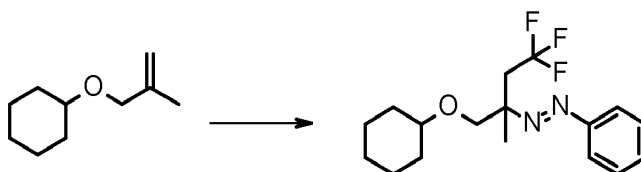
Ejemplo 1: Preparación de N-[1-(ciclohexoximetil)-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida**Paso 1, preparación de 2-metilaliloxiclohexano**

30



35 A una suspensión de hidruro de sodio (60%, 1,75 g, 43,9 mmol) en tetrahidrofurano (40 ml)/dimetilformamida (4 ml) se añadió ciclohexanol (4,0 g, 39,9 mmol) a 5-10 °C. La mezcla resultante se calentó hasta la temperatura ambiente y se agitó durante 30 minutos. Se añadió lentamente 3-bromo-2-metil-prop-1-eno (5,7 g, 41,9 mmol) y se dejó la reacción durante 24 h a 20 °C. A continuación, se añadió agua con cuidado y la mezcla se extrajo con metil *terc.*-butil éter. La capa orgánica se lavó con agua, salmuera, se secó con MgSO₄, se filtró y se concentró al vacío. El aceite residual se filtró a través de un tapón corto de sílice (lavado con ciclohexano/acetato de etilo) para dar el compuesto del título como un líquido incoloro.

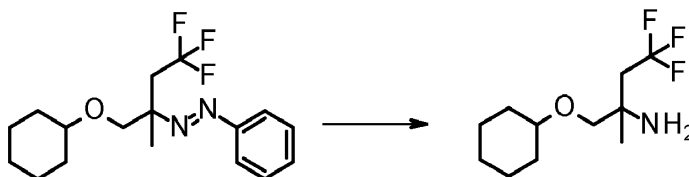
40 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 4,97-4,99 (m, 1H), 4,85-4,87 (m, 1H), 3,91 (s, 2H), 3,22-3,30 (m, 1H), 1,84-1,98 (m, 2H), 1,67-1,82 (m, 5H), 1,13-1,39 (m, 6H).

Paso 2. preparación de [1-(ciclohexoximetil)-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-fenil-diazeno

5 Se añadió 2-metilaliloxiciclohexano (0,8 g, 5,0 mmol) a una solución de trifluorometilsulfinato de sodio (2,0 g 10 mmol) en acetonitrilo (20 mL). A esto se añadió secuencialmente fluoroborato de bencenodiazonio (1 M en acetonitrilo, 10 ml, 10 mmol), $\text{CuBF}_4 \cdot (\text{MeCN})_4$ (0,08 g, 0,3 mmol) y H_2O_2 (ac. 30%, 0,06 g) a TA. La mezcla resultante se agitó durante 18 h a temperatura ambiente tras lo cual no se observó más desprendimiento de gas. La suspensión marrón-roja se diluyó con agua y se extrajo con ciclohexano. La capa orgánica se lavó con agua, salmuera, se secó con MgSO_4 , se filtró y se concentró al vacío. El residuo se purificó mediante cromatografía a presión media en gel de sílice (ciclohexano/acetato de etilo) para proporcionar el compuesto del título como un aceite amarillo viscoso.

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7,59-7,73 (m, 2H), 7,33-7,54 (m, 3H), 3,80 (d, 1H), 3,60 (d, 1H), 3,20-3,25 (m, 1H), 2,74-2,99 (m, 2H), 1,62-1,89 (m, 4H), 1,45 (s, 3H), 1,13-1,38 (m, 6H).

15 ^{19}F RMN (376 MHz, CDCl_3) δ -59,4.

Paso 3. preparación de 1-(ciclohexoxi)-4,4,4-trifluoro-2-metil-butan-2-amina

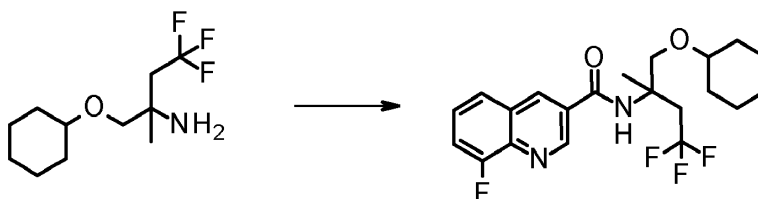
20 A una solución de [1-(ciclohexoximetil)-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-fenil-diazeno (0,32 g, 0,97 mmol) en etanol (15 mL) se añadió níquel Raney (lechada ac., aprox. 0,8 g) y la mezcla resultante se agitó durante 1 h a 65 °C en una atmósfera de hidrógeno (1 bar). La emulsión incolora resultante se enfrió hasta 20 °C, se filtró a través de Celite y el filtrado se concentró al vacío. Al residuo se añadió HCl ac. (1 M) y se lavó con ciclohexano. La capa acuosa se basificó hasta pH 12 con NaOH ac. y se extrajo con metil *terc.*-butil éter. La capa orgánica se lavó con salmuera, se secó con MgSO_4 , se filtró y se concentró al vacío para proporcionar una mezcla del compuesto del título y anilina que se utilizó tal cual en el siguiente paso. Se obtuvo una muestra analíticamente pura mediante cromatografía a presión media (gel de sílice, ciclohexano/EtOAc).

30 ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 3,23-3,34 (m, 2H), 3,21 (d, 1H), 2,31 (dc, 2H), 1,65-1,92 (m, 4H), 1,22-1,61 (m, 6H), 1,20 (s, 3H)

^{19}F RMN (376 MHz, CDCl_3) δ -59,9

Paso 4. preparación de N-[1-(ciclohexoximetil)-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida

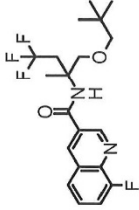
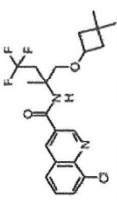
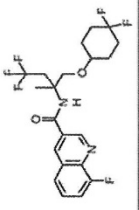
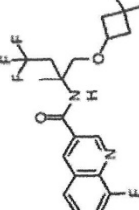
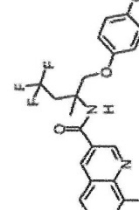
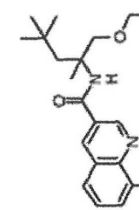
35

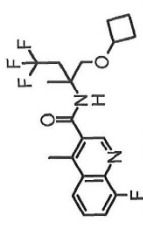
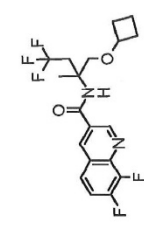
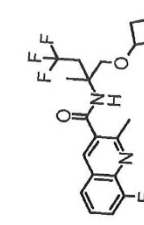
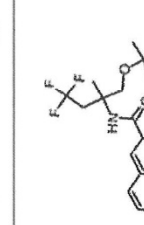
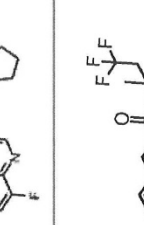
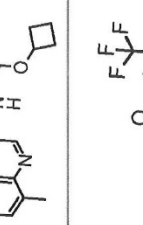


ES 2 911 554 T3

- Una suspensión de ácido 8-fluoroquinolino-3-carboxílico (0,17 g, 0,87 mmol) en acetonitrilo (1,5 ml) se trató con trietilamina (0,28 ml, 2 mmol) y anhídrido propilfosfónico (50% en acetato de etilo, 0,8 ml, 1,3 mmol) a 20 °C. La solución resultante se dejó durante 5 min antes de añadir una solución de 1-(ciclohexoxi)-4,4,4-trifluoro-2-metil-butan-2-amina (0,16 g, 0,67 mmol) en acetonitrilo (1,5 mL). La reacción se agitó durante 1 h a 20 °C, se diluyó con agua y se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con NaHCO₃ ac., NH₄Cl y salmuera y se secó con MgSO₄, se filtró y se concentró al vacío. El residuo se purificó mediante cromatografía a presión media (gel de sílice, ciclohexano/EtOAc) para proporcionar el compuesto del título como un sólido blanco.
- 5
- 10 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 9,23 (d, 1H), 8,59 (t, 1H), 7,41-7,82 (m, 3H), 6,74 (s, 1H), 3,74 (d, 1H), 3,61 (d, 1H), 3,34-3,44 (m, 1H), 3,03-3,16 (m, 1H), 2,74-2,95 (m, 1H), 1,69-1,99 (m, 4H), 1,68 (s, 3H), 1,19-1,40 (m, 6H)
- ¹⁹F RMN (376 MHz, CDCl₃) δ -60,2, -124,6

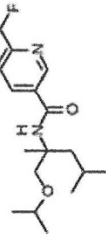
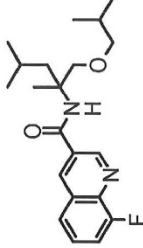
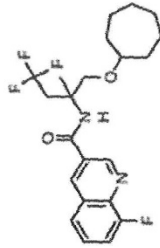
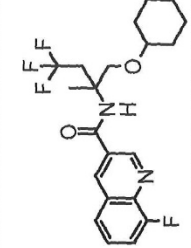
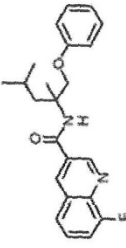
Tabla E: Datos físicos de los compuestos de fórmula (I)

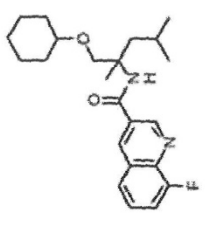
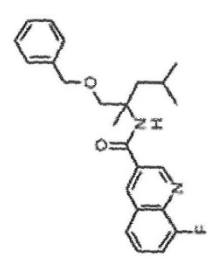
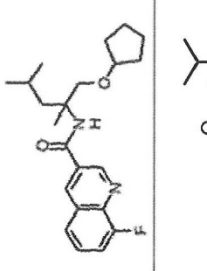
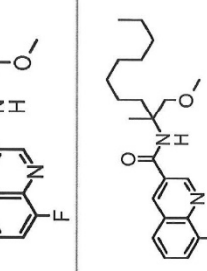
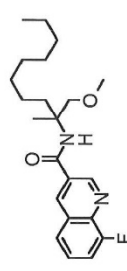
Entrada	Nombre IUPAC	Estructura	t _R (min)	[M+H] ⁺ (medida)	Método	PF °C
E.001	N-[1-(2,2-dimetilpropoximetil)-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,20	401	G	74 - 78
E.002	8-cloro-N-[1-[(3,3-dimetilciclobutoxi)m etil]-3,3,3-trifluoro-1 - metilpropil]quinolino-3-carboxamida		1,23	429	G	127 - 130
E.003	N-[1-(4,4-difluorociclohexoxi)metil]-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,11	450	G	42 - 44
E.004	N-[1-[(3,3-dimetilciclobutoxi)metil]-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,19	413	G	80 - 84
E.005	N-[1-(4-clorofenoxi)metil]-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,14	439	G	94 - 96
E.006	N-[1-(ciclopropilmetoximetil)-1,3,3-trimetilbutil]-8-fluoroquinolino-3-carboxamida		1,16	373	G	

Entrada	Nombre IUPAC	Estructura	t _R (min)	[M+H] ⁺ (medida)	Método	PF °C
E.007	N-[1-(ciclobutoximetil)-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-8-fluoro-4-metilquinolino-3-carboxamida		1,09	399	G	
E.008	N-[1-(ciclobutoximetil)-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-7,8-difluoro-quinolino-3-carboxamida		1,11	403	G	
E.009	N-[1-(ciclobutoximetil)-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-8-fluoro-2-metilquinolino-3-carboxamida		1,10	399	G	
E.010	8-fluoro-N-[3,3,3-trifluoro-1-metil-1-[(1-metilciclopentoxi)metil]propil]quinolino-3-carboxamida		1,19	413	G	
E.011	N-[1-(ciclobutoximetil)-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-8-metil-quinolino-3-carboxamida		1,17	381	G	
E.012	8-cloro-N-[1-(ciclobutoximetil)-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]quinolino-3-carboxamida		1,14	401	G	

Entrada	Nombre IUPAC	Estructura	t _R (min)	[M+H] ⁺ (medida)	Método	PF °C
E.013	N-[(1S)-1-(ciclobutoximetil)-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,09	385	G	
E.014	N-[(1S)-1-(ciclobutoximetil)-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,09	385	G	
E.015	8-fluoro-N-[3,3,3-trifluoro-1-metil-1-[(1-meticiclohexoxi)metil]propil]quinolino-3-carboxamida		1,24	427	G	
E.016	N-[(1R)-1-(ciclohexoximetil)-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,19	413	G	80 - 85
E.017	N-[(1S)-1-(ciclohexoximetil)-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,19	413	G	80 - 85
E.018	N-[1-(bencioximetil)-1-metil-2-(1-meticiclopropil)etil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,17	407	G	

Entrada	Nombre IUPAC	Estructura	t _R (min)	[M+H] ⁺ (medida)	Método	PF °C
E.019	8-fluoro-N-[3,3,3-trifluoro-1-metil-1-(fenoximetil)propil]quinolino-3-carboxamida		1,09	407	G	
E.020	N-[1,3-dimetil-1-(2-metilaliloximetil)butil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,14	360	G	
E.021	N-[1-(ciclobutoximetil)-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,09	385	G	
E.022	N-[1-(1-etilpropoximetil)-1,3-dimetil-butil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,25	375	G	
E.023	N-[1-(ciclobutoximetil)-1,3-dimetil-butil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,14	359	G	

Entrada	Nombre IUPAC	Estructura	t _R (min)	[M+H] ⁺ (medida)	Método	PF °C
E.024	8-fluoro-N-[1-(isopropoximetil)-1,3-dimetilbutil]quinolino-3-carboxamida		1,12	347	G	
E.025	8-fluoro-N-[1-(isobutoximetil)-1,3-dimetilbutil]quinolino-3-carboxamida		1,20	361	G	
E.026	N-[1-(cicloheptoximetil)-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,23	428	G	80 - 85
E.027	N-[1-(ciclohexoximetil)-3,3,3-trifluoro-1-metil-propil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,19	413	G	
E.028	N-[1,3-dimetil-1-(fenoximetil)butil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,17	395	G	120 -122

Entrada	Nombre IUPAC	Estructura	t _R (min)	[M+H] ⁺ (medida)	Método	PF °C
E.029	N-[1-(ciclohexoximetil)-1,3-dimetil-butil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,27	387	G	
E.030	N-[1-(benciloximetil)-1,3-dimetil-butil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,17	395	G	120 -122
E.031	N-[1-(ciclopentoximetil)-1,3-dimetil-butil]-8-fluoro-quinolino-3-carboxamida		1,23	373	G	
E.032	8-fluoro-N-[1-(metoximetil)-1,3-dimetilbutil]quinolino-3-carboxamida		0,98	319	G	136 - 138
E.033	8-fluoro-N-[1-(metoximetil)-1-metil-nonil]quinolino-3-carboxamida					

Ejemplos biológicos**Cultivo líquido de *Botryotinia fuckeliana* (*Botrytis cinerea*) / (moho gris)**

5 Se mezclan conidios del hongo del almacenamiento criogénico directamente en el caldo de nutrientes (caldo de Vogels). Después de colocar una solución (DMSO) de compuesto de ensayo en una placa de microvaloración (formato de 96 pocillos), se añade el caldo nutriente que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24 °C y se determina la inhibición del crecimiento de forma fotométrica 3-4 días después de la aplicación.

10 Los siguientes compuestos dieron al menos un 80% de control de *Botryotinia fuckeliana* a 20 ppm en comparación con el control no tratado bajo las mismas condiciones, que mostró un extenso desarrollo de la enfermedad:

15 E.001, E.002, E.003, E.004, E.005, E.006, E.007, E.008, E.009, E.010, E.011, E.012, E.013, E.0014, E.015, E.016, E.017, E.018, E.019, E.020, E.021, E.022, E.023, E.024, E.025, E.026, E.027, E.028, E.029, E.030, E.031, E.032, E.033

***Glomerella lagenarium* (*Colletotrichum lagenarium*) / cultivo líquido (antracnosis)**

20 Se mezclan conidios del hongo del almacenamiento criogénico directamente en caldo nutriente (caldo de dextrosa de patata PBS). Después de colocar una solución (DMSO) del compuesto de prueba en una placa de microvaloración (formato de 96 pocillos), se añade el caldo nutriente que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24 °C y se mide la inhibición del crecimiento de forma fotométrica 3-4 días después de la aplicación.

25 Los siguientes compuestos dieron al menos un 80% de control de *Glomerella lagenarium* a 20 ppm en comparación con el control no tratado bajo las mismas condiciones, que mostró un extenso desarrollo de la enfermedad:

E.001, E.002, E.003, E.004, E.005, E.006, E.007, E.008, E.009, E.010, E.011, E.012, E.013, E.014, E.015, E.016, E.017, E.019, E.020, E.021, E.022, E.023, E.024, E.025, E.026, E.027, E.0028, E.029, E.030, E.031, E.033

***Fusarium culmorum* / cultivo líquido (Tizón de la espiga)**

30 Se mezclan conidios del hongo del almacenamiento criogénico directamente en caldo nutriente (caldo de dextrosa de patata PDB). Después de colocar una solución (DMSO) del compuesto de prueba en una placa de microvaloración (formato de 96 pocillos), se añade el caldo de nutrientes que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24 °C y se mide la inhibición del crecimiento de forma fotométrica 3-4 días después de la aplicación.

35 Los siguientes compuestos dieron al menos un 80% de control de *Fusarium culmorum* a 20 ppm en comparación con el control no tratado bajo las mismas condiciones, que mostró un extenso desarrollo de la enfermedad:

40 E.001, E.002, E.003, E.004, E.005, E.006, E.007, E.008, E.009, E.010, E.011, E.012, E.013, E.014, E.015, E.016, E.017, E.018, E.019, E.020, E.021, E.022, E.023, E.024, E.025, E.026, E.027, E.028, E.029, E.030, E.031, E.032, E.033

***Fusarium culmorum* / trigo / prevención en espiguillas (Tizón de la espiga)**

45 Se colocan espiguillas de trigo cv. Monsun en agar en placas de múltiples pocillos (formato de 24 pocillos) y se pulveriza sobre ellas el compuesto de prueba formulado diluido en agua. Las espiguillas se inoculan con una suspensión de esporas del hongo 1 día después de la aplicación. Las espiguillas inoculadas se incuban a 20 °C y 60% de HR bajo un régimen de luz de 72 h de semioscuridad seguido de 12 h de luz/12 h de oscuridad en una cámara climatizada y se evalúa la actividad de un compuesto como porcentaje de control de la enfermedad en comparación con las no tratadas cuando aparece un nivel de daño por la enfermedad apropiado en las espiguillas de control no tratadas (6-8 días después de la aplicación).

50 Los siguientes compuestos dieron al menos un 80% de control de *Fusarium culmorum* a 200 ppm en comparación con el control no tratado bajo las mismas condiciones, que mostró un extenso desarrollo de la enfermedad:

55 E.001, E.002, E.003, E.004, E.005, E.006, E.007, E.008, E.010, E.011, E.012, E.013, E.014, E.016, E.017, E.019, E.020, E.022, E.023, E.024, E.025, E.026, E.027, E.028, E.029, E.031

Gibberella zeae (Fusarium graminearum) / trigo / prevención en espiguillas (Tizón de la espiga)

5 Se colocan espiguillas de trigo cv. Monsun en agar en placas de múltiples pocillos (formato de 24 pocillos) y se pulveriza sobre ellas el compuesto de prueba formulado diluido en agua. Un día después de la aplicación, las espiguillas se inoculan con una suspensión de esporas del hongo. Los discos foliares de prueba inoculados se incuban a 20 °C y 60% de HR bajo un régimen de luz de 72 h de semioscuridad seguido de 12 h de luz/12 h de oscuridad en una cámara climatizada y se evalúa la actividad de un compuesto como porcentaje de control de la enfermedad en comparación con los no tratados cuando aparece un nivel de daño por la enfermedad apropiado en las espiguillas de control no tratadas (6-8 días después de la aplicación).

10 Los siguientes compuestos dieron al menos un 80% de control de *Gibberella zeae* a 200 ppm en comparación con el control no tratado bajo las mismas condiciones, que mostró un extenso desarrollo de la enfermedad:

E.001, E.003, E.007, E.008, E.010, E.012, E.014, E.017, E.019, E.020, E.023, E.024, E.025, E.027, E.033

Monographella nivalis (Microdochium nivale) / cultivo líquido (podrición de la raíz de cereales)

15 Se mezclan conidios del hongo del almacenamiento criogénico directamente en caldo nutriente (caldo de dextrosa de patata PDB). Después de colocar una solución (DMSO) del compuesto de prueba en una placa de microvaloración (formato de 96 pocillos), se añade el caldo de nutrientes que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24 °C y se determina la inhibición del crecimiento de forma fotométrica 4-5 días después de la aplicación.

20 Los siguientes compuestos dieron al menos un 80% de control de *Monographella nivalis* a 20 ppm en comparación con el control no tratado bajo las mismas condiciones, que mostró un extenso desarrollo de la enfermedad:

E.001, E.002, E.003, E.004, E.005, E.006, E.007, E.008, E.010, E.011, E.012, E.013, E.016, E.018, E.019, E.020, E.022, E.023, E.025, E.026, E.027, E.028, E.029, E.030, E.031, E.033

25

Magnaporthe grisea (Pyricularia oryzae) / cultivo líquido (Añublo del Arroz)

30 Se mezclan conidios del hongo del almacenamiento criogénico directamente en caldo nutriente (caldo de dextrosa de patata PDB). Después de colocar una solución (DMSO) del compuesto de prueba en una placa de microvaloración (formato de 96 pocillos), se añade el caldo de nutrientes que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24 °C y se mide la inhibición del crecimiento de forma fotométrica 3-4 días después de la aplicación.

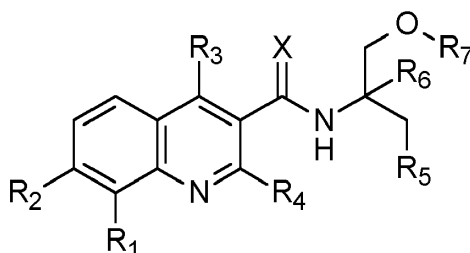
Los siguientes compuestos dieron al menos un 80% de *Magnaporthe grisea* a 20 ppm en comparación con el control no tratado bajo las mismas condiciones, que mostró un extenso desarrollo de la enfermedad:

35

E.001, E.002, E.003, E.004, E.005, E.006, E.007, E.008, E.009, E.011, E.012, E.015, E.016, E.017, E.018, E.019, E.020, E.021, E.022, E.023, E.024, E.025, E.026, E.027, E.029, E.030, E.031

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I)



(I)

5

en donde

X es O o S;

10 R₁ es hidrógeno, halógeno, metilo o ciano;

R₂ es hidrógeno, metilo o halógeno;

R₃ y R₄ se seleccionan, cada uno independientemente, de hidrógeno, halógeno y metilo;

15 R₅ es alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂, alquenilo C₂-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆, en donde los alquilo, alquenilo y cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de halógeno, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃ y alquil C₁-C₃tio;

R₆ es hidrógeno, ciano o alquilo C₁-C₄;

20 R₇ es alquilo C₁-C₅, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₃-C₅, cicloalquenilo C₃-C₆, alquinilo C₃-C₅, un carbociclo bicíclico saturado o parcialmente insaturado C₅-C₁₀, arilo, arilalquilo(C₁-C₄), un heterociclo o heteroarilo saturado o parcialmente insaturado, en donde el alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, carbociclo, alquinilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados

25 independientemente de halógeno, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃tio; haloalcoxi C₁-C₃, haloalquil C₁-C₃tio, cicloalquilo C₃-C₅ o fenilo, y en donde el arilo, heterociclo o heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de halógeno, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃tio; haloalcoxi C₁-C₃, haloalquil C₁-C₃tio o cicloalquilo C₃-C₅; o una sal o N-óxido del mismo.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R₁ es hidrógeno, fluoro, cloro, bromo o metilo.

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde R₂ es hidrógeno, metilo, cloro o fluoro.

30

4. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 3, en donde R₃ y R₄ se seleccionan, cada uno independientemente, de hidrógeno, cloro y metilo.

5. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, en donde R₅ es alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂, alquenilo C₂-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆, en donde los grupos alquilo, alquenilo y cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, ciano, metilo, metoxi y metiltio.

35

6. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 o 5, en donde R₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₃.

40

7. Un compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, o 6 en donde R₇ es alquilo C₁-C₅, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₃-C₅, cicloalquenilo C₃-C₆, alquinilo C₃-C₅, un carbociclo bicíclico saturado C₅-C₁₀, un carbociclo bicíclico parcialmente insaturado C₅-C₁₀, fenilo, fenilalquilo(C₁-C₃), oxetanilo, tetrahydrofuranilo, tetrahidropiranilo, piridinilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo o pirazolilo, en donde el alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, carbociclo y alquinilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, cloro, ciano, metilo, metoxi, metiltio; fluoroalcoxi C₁-C₂, fluoroalquil C₁-C₂tio, ciclopropilo y ciclobutilo, y en donde el fenilo, oxetanilo, tetrahydrofuranilo, tetrahidropiranilo, piridinilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo y pirazolilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, cloro, ciano, metilo, metoxi, metiltio; fluoroalcoxi C₁-C₂, fluoroalquil C₁-C₂tio, ciclopropilo y ciclobutilo.

45

50

8. Un compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6 o 7 en donde R₁ es fluoro, cloro o metilo; R₂ es hidrógeno o fluoro; R₃ y R₄ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y metilo; R₅ es alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁, alquenilo C₂-C₄ o cicloalquilo C₃-C₄, en donde el alquilo, alquenilo y cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, ciano y metilo; y R₆ es hidrógeno, metilo o etilo.

55

- 5 9. Un compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8 en donde R₇ es alquilo C₁-C₅, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₃-C₄, cicloalquenilo C₃-C₆, un carbociclo bicíclico saturado C₆-C₈, un carbociclo bicíclico parcialmente insaturado C₆-C₈, fenilo, fenilalquilo(C₁-C₃), piridinilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo y pirazolilo en donde el alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo y carbociclo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, cloro, ciano, metilo, metoxi, metiltio, ciclopropilo y ciclobutilo, y en donde el fenilo, piridinilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo y pirazolilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, cloro, ciano, metilo y ciclopropilo.
- 10 10. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en donde X es O o S; R₁ es fluoro, cloro o metilo; R₂ es hidrógeno o fluoro; R₃ y R₄ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y metilo; R₅ es alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁, alquenilo C₂-C₄ o cicloalquilo C₃-C₄, en donde el alquilo, alquenilo y cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, ciano y metilo; R₆ es hidrógeno, metilo o etilo; R₇ es alquilo C₁-C₅, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₃-C₄, cicloalquenilo C₃-C₆, un carbociclo bicíclico saturado C₆-C₈, un carbociclo bicíclico parcialmente insaturado C₆-C₈, fenilo, fenilalquilo(C₁-C₃), piridinilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo y pirazolilo, en donde el alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo y carbociclo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, cloro, ciano, metilo, metoxi, metiltio, ciclopropilo y ciclobutilo, y en donde el fenilo, piridinilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo y pirazolilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre fluoro, cloro, ciano, metilo y ciclopropilo; o una sal o N-óxido del mismo.
- 15 11. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en donde X es O o S; R₁ es fluoro, cloro o metilo; R₂ es hidrógeno; R₃ es metilo y R₄ es hidrógeno; o R₃ es hidrógeno y R₄ es metilo; o R₃ es hidrógeno y R₄ es hidrógeno; R₅ es alquilo C₁-C₄, trifluorometilo, alquenilo C₂-C₄ o cicloalquilo C₃-C₄, en donde el alquilo, alquenilo y cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 átomos de flúor o un metilo; R₆ es metilo; R₇ es alquilo C₃-C₅, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₃-C₄, un carbociclo bicíclico saturado C₆-C₈, fenilo, fenilalquilo(C₁-C₂) o piridinilo, en donde el alquilo, cicloalquilo, alquenilo y carbociclo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro y metilo o 1 o 2 sustituyentes seleccionados independientemente de ciclopropilo y ciclobutilo, y en donde el fenilo y piridinilo pueden estar opcionalmente sustituidos con 1 a 2 sustituyentes seleccionados independientemente de fluoro, cloro y metilo; o una sal o N-óxido del mismo.
- 20 12. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 u 11, en donde X es O.
- 25 13. Una composición que comprende una cantidad eficaz como fungicida de un compuesto de fórmula (I) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 - 12.
- 30 14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13, donde la composición comprende además al menos un principio activo adicional y/o un diluyente.
- 35 15. Un método para combatir, prevenir o controlar hongos fitopatógenos, que comprende aplicar a hongos fitopatógenos, al lugar de hongos fitopatógenos o a una planta susceptible de ser atacada por hongos fitopatógenos, o al material de propagación de los mismos, una cantidad eficaz como fungicida de un compuesto de fórmula (I) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 - 12 o una composición que comprende una cantidad eficaz como fungicida de un compuesto de fórmula (I) como se define en la reivindicación 13 o la reivindicación 14, con la condición de que estén excluidos métodos para el tratamiento del cuerpo humano o animal.
- 40 45