

RAISBECK, LARA, RODRÍGUEZ & RUEDA
MIEMBROS DE LA FIRMA
BAKER & MCKENZIE

CALLE 35 No. 7-25, Piso 4
TELÉFONO: (57-1) 332-2600
BOGOTÁ, D.C. COLOMBIA
WWW.BAKERINFO.COM
OFFICE.BOGOTA@BAKERNET.COM

22A
228

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00249397 0002233

Folios: 289

Fecha (AMD): 2000-11-21 17:22:38

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA

E. _____ S. _____ D. Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Re: Expediente No. 00.049.397

Solicitud de Patente de Invención titulada:

“NUEVOS COMPUESTOS FUNGICIDAS QUE
COMPRENDEN ALQUINILPIRAZOLES Y SU
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION”.

Solicitante: AVENTIS CROPSCIENCE S.A.

RESPUESTA AL AUTO NOTIFICADO POR ESTADO No. 125
DE FECHA 24 DE AGOSTO DE 2000, CONCEPTO TECNICO No. 1296

CARLOS R. OLARTE, mayor de edad y vecino de Bogotá D.C., identificado tal como aparece al pie de mi firma en mi carácter de apoderado de la sociedad en referencia, me permito manifestar lo siguiente ante el auto emanado por ese Despacho, dentro del término de prórroga solicitado en mi memorial de fecha 05 de Octubre de 2000:

1. En atención a la primera observación del Examinador Técnico, dirigida al título de la invención, este ha sido modificado de manera que lee: “NUEVOS COMPUESTOS FUNGICIDAS QUE COMPRENDEN ALQUINILPIRAZOLES Y SU PROCEDIMIENTO DE PREPARACION”. Para tal efecto, presento nuevo Extracto de

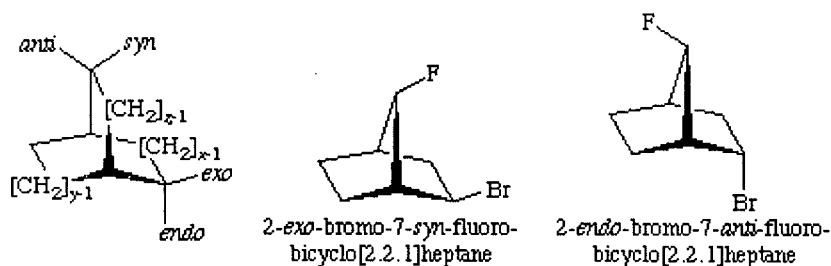
238
229
J

- 2 -

Publicación, nueva Tarjeta de Archivo Temático y nueva Tarjeta de Archivo de Propietarios, los cuales contienen el nuevo título.

2. En atención a la segunda observación hecha por el Examinador Técnico, presento un nuevo Capítulo Descriptivo, en el cual se especifican todas las tablas y fórmulas mencionadas. Así mismo, dicho Capítulo Descriptivo se presenta en papel tamaño oficio, según la exigencia del Examinador.

3. Atendiendo a la tercera observación del Examinador Técnico, dirigida a que se debe completar el párrafo en el que aparece la frase "...endo-1-(7-cloro-4-quinolinil)" en la Reivindicación 1, me permito explicar que el espacio que allí aparece se debió a un error de transcripción. Por lo tanto, el nombre químico del compuesto allí mencionado está completo. Para mayor comprensión, me permito aclarar que el término "endo" es un prefijo que indica que un sustituyente va hacia adentro de la molécula, particularmente uno de forma anular. Adjunto el siguiente dibujo para ilustrar lo anterior:



4. En respuesta a la cuarta observación del Examinador Técnico, dirigida al hecho de que la Reivindicación 1 es muy general por que presenta infinidad de sustituyentes sobre la fórmula básica estructural que además no se muestra y adicionalmente incluye unos compuestos que son excepciones, los cuales no se deben mencionar en las reivindicaciones; me permito expresar lo siguiente:

a- Ante todo, presento un nuevo Capítulo Reivindicatorio, el cual contiene todas las fórmulas estructurales mencionadas, con el fin de aclarar y precisar el concepto inventivo.

236
230
✓

- 3 -

b- En cuanto a que la Reivindicación 1 es muy general, debo disentir de la posición del Examinador dado que el conjunto de compuestos definido por la fórmula Markush no es de ninguna forma infinito ya que los posibles sustituyentes están claramente definidos dentro del Capítulo Descriptivo. Adicionalmente, con respecto a que dichos sustituyentes pueden dar como resultado un número ilimitado de compuestos y que por lo tanto se debe limitar el alcance de la invención, aclaro que al realizar todas las posibles sustituciones que se reclaman en la Reivindicación 1 y que se encuentran sustentadas en el Capítulo Descriptivo, se obtiene un número LIMITADO y FINITO de compuestos.

c- Vale la pena señalar que es práctica mundial aceptada el uso de fórmulas Markush para definir el ámbito de protección para un compuesto, aún cuando los posibles sustituyentes permitan una cantidad grande de variación. Igualmente, ese Despacho ha reconocido y aceptado esta práctica.

d- Más aún, todos los compuestos que se ajustan a la definición de la fórmula I son FUNGICIDAS, tal y como lo ilustra de manera amplia mi representación en el Capítulo Descriptivo (ver página 33 línea 10 a página 39 línea 17).

e- Con respecto a los compuestos denominados excepciones, la solicitante explica que el objeto de la inclusión de dichas excepciones dentro de la Reivindicación 1 es precisamente para evitar cualquier objeción de novedad basada en el arte existente. Por lo tanto, obedeciendo a lo expresado por el Examinador "...solo se debe reivindicar lo que corresponde verdaderamente a la invención de tal forma que se limite el alcance de la invención.", la inclusión de dichos compuestos tiene el propósito de limitar el alcance de la invención y pretende reivindicar solo los compuestos que corresponden verdaderamente a la invención.

f- En consonancia con las razones anteriormente expuestas, comedidamente insisto sobre la Reivindicación 1 en la forma en que originalmente se presentó.

5. El Examinador Técnico presenta una objeción dirigida a que las Reivindicaciones 2 y 3 no son coherentes ni claras, pues definen significados para R_1 , R_2 y

237
231
7

- 4 -

R₃ que no corresponden a los que se definieron en la Reivindicación 1. Adicionalmente, el Examinador menciona algunos ejemplos de sustituyentes que no corresponden a los de la Reivindicación 1 a saber: alcoxialquilo, alquiltioalquilo, hidroxialquilo, N,N-dialquilaminoalcoxalquilo, CH₂NR₄R₅.

a- En respuesta a la anterior observación, aclaro que los significados de R₁, R₂ y R₃ si corresponden a los que se definieron en la Reivindicación 1, más específicamente corresponden a sustituyentes preferidos para R₁, R₂ y R₃. Me permito atribuir la anterior objeción a que el Examinador no tuvo en cuenta el párrafo que se encuentra en la Reivindicación 1 (página 244, líneas 16 a 32, a página 245 líneas 1 a 9), en la Reivindicación 2 (página 247, líneas 16 a 33, a página 248, líneas 1 a 3) y en la Reivindicación 3 (página 249, líneas 11 a 21), en donde claramente se establece que los radicales alquilo, alcoxi, cicloalquilo, heterocicloalquilo, alquenilo, alquinilo, etc, pueden estar opcionalmente sustituidos por con uno o varios grupos radicales elegidos entre un grupo que se menciona allí mismo.

b- En consecuencia, haciendo las respectivas sustituciones a las que se hace referencia en la Reivindicación 1, 2 y 3, se encuentra que los significados para R₁, R₂ y R₃ definidos en las Reivindicaciones 2 y 3 están dentro de los que se definieron en la Reivindicación 1.

Con base en la anterior explicación, solicito respetuosamente que las Reivindicaciones 2 y 3 sean aceptadas de la manera en que originalmente fueron presentadas.

6. Para atender a la penúltima observación del Examinador Técnico, adjunto el arte final en tamaños 12 x 12 cm (duplicado) y 6 x 6 cm en papel mantequilla.

7. En atención a la primera observación del Examinador Jurídico, me permito presentar el documento de poder debidamente legalizado y oficialmente traducido. Adicionalmente, presento la sustitución hecha por el Dr. Alvaro Correa Ordoñez, apoderado principal, a mi favor.

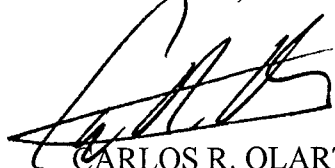
238
232

- 5 -

8. En respuesta a la segunda observación del Examinador Jurídico, aclaro que la Copia Certificada del Documento de Prioridad así como la traducción de su Capítulo Reivindicatorio fueron presentados junto con mi memorial del día 29 de septiembre de 2000.

9. Finalmente, presento el recibo de pago por concepto de excedente de palabras para la publicación.

Atentamente,



CARLOS R. OLARTE
C.C. No. 79.782.747 de Bogotá
T.P. 74.295

Anexos: Nuevo Capítulo Descriptivo Modificado.
Nuevo Capítulo Reivindicatorio Modificado.
Nuevo Extracto para Publicación.
Nueva Tarjeta para Archivo Temático.
Nueva Tarjeta de Archivo de Propietarios.
Arte Final.
Documento de Poder.
Sustitución.
Recibo.

NUEVOS PIRAZOLES FUNGICIDAS

Campo de la invención

La presente invención se refiere a nuevos compuestos que poseen un grupo pirazol, su procedimiento de preparación, su utilización como fungicidas, especialmente en forma de composiciones fungicidas, así como los procedimientos para reprimir hongos fitopatógenos de los cultivos con ayuda de estos compuestos o de estas composiciones.

Estado de la técnica

Numerosos compuestos que contienen un grupo pirazol son ya conocidos y están extensamente ilustrados en la literatura científica. A título de ejemplo, la Patente de EE.UU. 4.622.330 describe derivados de pirazol que poseen actividades antiparasitarias.

Más específicamente, las Patentes de EE.UU. 5.760.056 y WO-A-97/17064 describen derivados de quinolil-pirazoles que poseen un grupo adamantilcarboxílico y son útiles en el tratamiento terapéutico de trastornos del sistema nervioso central.

Las Solicitudes de Patentes EP-A-0703234 y DE-A-19636509 describen especialmente composiciones fungicidas que poseen una estructura quinolil-pirazólica cuyo ciclo de pirazol lleva opcionalmente un solo sustituyente.

Los derivados conocidos de quinolil-pirazoles, y especialmente aquellos conocidos por su actividad fungicida, presentan sin embargo numerosos inconvenientes, bien conocidos por el usuario de tales compuestos, es decir el que se enfrenta a los problemas de lucha contra las enfermedades fúngicas de las plantas: escasa actividad, compuestos eficaces sobre una gama relativamente escasa de enfermedades fúngicas, escasa selectividad, toxicidad, incluso ecotoxicidad.

Dicho de otro modo, los compuestos fungicidas conocidos son escasamente activos y/o poseen un espectro de actividad relativamente estrecho. A fin de erradicar todas las especies diferentes de hongos que atacan a las plantas, el usuario debe, por ejemplo, utilizar varios productos, por lo que debe conocer exactamente el espectro y las dosis de aplicación. La utilización de varios productos está además en contra de los

240
234
7

modos de tratamiento de los cultivos preconizados hoy en día, donde las dosis de aplicación deben ser las más bajas posibles, con el objeto evidente de protección del medio ambiente.

Además, el empleo de grandes cantidades de productos y/o de varios productos fungicidas diferentes es muchas veces nocivo para los cultivos (toxicidad de los productos).

El empleo de grandes cantidades de productos en el tratamiento de las enfermedades fúngicas entraña en ciertos casos la aparición de cepas fúngicas resistentes a estos productos. Esta es la razón por la cual hoy en día es necesario proponer al usuario nuevas moléculas antifúngicas.

Un objeto de la presente invención es proponer una nueva familia de compuestos que tenga un amplio espectro de acción sobre los hongos fitopatógenos de los cultivos.

Otro objeto de la presente invención es proponer una nueva familia de compuestos que tenga un amplio espectro de acción sobre los hongos fitopatógenos de los cultivos, que permita resolver los problemas específicos encontrados.

Otro objeto de la presente invención es proponer una nueva familia de compuestos activos a bajas dosis sobre los hongos fitopatógenos de los cultivos.

Otro objeto de la presente invención es proponer una nueva familia de compuestos que tenga un amplio espectro de acción mejorada sobre los hongos fitopatógenos de los cultivos.

Otro objeto de la presente invención es proponer una nueva familia de compuestos que tenga un amplio espectro de acción mejorada sobre los hongos fitopatógenos de los cultivos y que posea una toxicidad y/o una ecotoxicidad reducida.

Otro objeto de la presente invención es proponer una nueva familia de compuestos que tenga un amplio espectro de acción mejorada sobre los hongos fitopatógenos de los cultivos, como cereales, arroz, maíz, girasol, árboles frutales, árboles forestales, vid, cultivos oleaginosos, cultivos hortícolas, solanáceas, remolacha, etc.

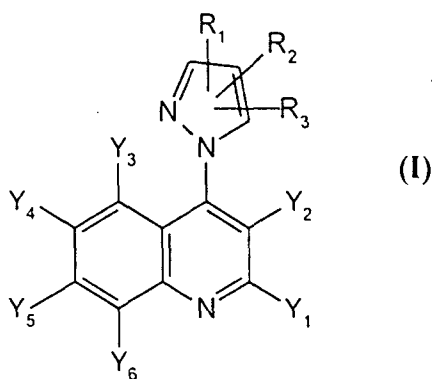
Definición general de la invención

De manera completamente sorprendente, se ha encontrado que estos objetos pueden ser realizados en su totalidad o en parte por compuestos que poseen un resto

241
235
*

quinolil-pirazol, en el cual el pirazol posee al menos dos sustituyentes diferentes.

La presente invención se refiere a compuestos de fórmula general (I):



compuestos de fórmula (I) en la cual:

- ! R_1 y R_2 son diferentes y se eligen entre un radical alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alcoxisulfonilo, alquenilo, alquinilo, alqueniloxi, alquiniloxi, alqueniltio, alquiniltio, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilalquilo, heterociclilalquilo, alquilcarbonilo, alquenilcarbonilo, alquinilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alquenilcarboniloxi, alquinilcarboniloxi, alcoxycarbonilo, alcoxialquilcarbonilo, alqueniloxycarbonilo, alquiniloxycarbonilo, cicloalquil-carbonilo, heterociclilcarbonilo, cicloalquil-oxycarbonilo, cicloalquilalquilo-oxycarbonilo, heterociclil-oxycarbonilo, heterociclilalcoxycarbonilo, tioalquiltiocarbonilo, alcoxitiocarbonilo, tioalquilo,
- un radical arilo, heteroarilo, arilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, el radical hidroxilo, el radical mercapto, el radical carboxi, el radical nitro, el radical ciano, el radical tiocianato, el radical azido, un radical NR_4R_5 , $C(=O)NR_4R_5$, $C(=S)NR_4R_5$, un radical $C(=NR_4)R_5$, un átomo de halógeno, el radical sulfonilo, el radical sulfinilo, el radical sulfanilo, el radical fosforilo y el radical fosfona,
- o bien,
- R_1 y R_2 pueden formar juntos un ciclo de 4 a 7 átomos, que contiene 2 a 3 átomos de oxígeno y/o nitrógeno, opcionalmente sustituido con uno o varios radicales elegidos entre halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, amino y

242
236
X

NR_4R_5 ;

R_3 se elige entre hidrógeno, un radical alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alcoxisulfonilo, alquenilo, alquinilo, alqueniloxi, alquiniloxi, alqueniltio, alquiniltio, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilcarbonilo, heterociclicarbonilo, cicloalquilalquilo, heterociclicilalquilo, alquilcarbonilo, alquenilcarbonilo, alquinilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alquenilcarboniloxi, alquinilcarboniloxi, alcoxycarbonilo, alqueniloxycarbonilo, alquiniloxycarbonilo, cicloalquil-oxycarbonilo, cicloalquilalquiloxycarbonilo, heterocicliciloxycarbonilo, heterociclicilalcoxycarbonilo, un radical arilo, heteroarilo, arilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, el radical hidroxilo, el radical mercapto, el radical carboxi, el radical nitro, el radical ciano, el radical tiocianato, el radical azido, un radical NR_4R_5 , $C(=O)NR_4R_5$, $C(=S)NR_4R_5$ y un radical $C(=NR_4)R_5$,

R_4 y R_5 , idénticos o diferentes, se eligen entre hidrógeno, un radical alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alcoxisulfonilo, alquenilo, alquinilo, alqueniloxi, alquiniloxi, alqueniltio, alquiniltio, cianoalquilo, alcoxialquilo, alcoxycarbonilalquilo, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilalquilo, heterociclicilalquilo, alquilcarbonilo, alquenilcarbonilo, alquinilcarbonilo, alcoxycarbonilo, alqueniloxycarbonilo, alquiniloxycarbonilo, cicloalquiloxycarbonilo, cicloalquilalquiloxycarbonilo, heterocicliciloxycarbonilo, heterociclicilalcoxycarbonilo, un radical arilo, heteroarilo, arilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, el radical mercapto, el radical carboxi, el radical nitro, el radical ciano, el radical tiocianato, el radical azido, un radical OR_6 , amino, alquilamino, dialquilamino, aminoalquilo, alquilaminoalquilo y dialquilaminoalquilo, hidrazino,

o bien,

R_4 et R_5 pueden formar juntos un ciclo de 4 a 7 átomos, que contiene de 2 a 3 átomos de oxígeno y/o nitrógeno, opcionalmente sustituido con uno o

varios radicales elegidos entre halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, amino y NR_7R_8 ;

! R_6 representa hidrógeno, un radical alquilo, arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, heterociclilo, heterociclilalquilo y alcóxicarbonilalquilo,

! R_7 y R_8 , iguales o diferentes, se eligen entre hidrógeno, un radical alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alcóxisulfonilo, alquénilo, alquínilo, alquéniloxi, alquíniloxi, alquéniltio, alquíniltio, cianoalquilo, alcóxialquilo, alcóxicarbonilalquilo, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilalquilo, heterociclilalquilo, alquilcarbonilo, alquénilcarbonilo, alquínilcarbonilo, alcóxicarbonilo, alquéniloxicarbonilo, alquíniloxicarbonilo, cicloalquiloxicarbonilo, cicloalquilalquiloxicarbonilo, heterocicliloxicarbonilo, heterociclilalcóxicarbonilo, un radical arilo, heteroarilo, arilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, el radical mercapto, el radical carboxi, el radical nitro, el radical ciano, el radical tiocianato, el radical azido, un radical OR_6 , amino, alquilamino, dialquilamino, aminoalquilo, alquilaminoalquilo, dialquilaminoalquilo, hidrazino, o bien,

R_7 y R_8 pueden formar juntos un ciclo de 4 a 7 átomos, que contiene 2 a 3 átomos de oxígeno y/o nitrógeno, opcionalmente sustituido con uno o varios radicales elegidos entre halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi y amino;

! los radicales Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 se eligen independientemente unos de otros entre el átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno; el radical hidroxilo, mercapto, nitro, tiocianato, azido, ciano o pentafluorosulfonilo, un radical alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alcóxialquilo, haloalcóxialquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, cianoalquilo, cianoalcoxi, cianoalquiltio, alquilsulfinilo, haloalquilsulfinilo, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, alcóxisulfonilo,

244
238
7

un grupo cicloalquilo, halocicloalquilo, alqueno, alquino, alquenoilo, alquinoilo, alquenoilo, alquinoilo, alquenoilo, alquinoilo, alquenoilo, alquinoilo,

un radical arilo o heteroarilo eventualmente sustituido,

un radical amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino, acilamino, aminoalquilo, N-alquilaminoalquilo, N,N-dialquilaminoalquilo, acilaminoalquilo,

el radical carboxi, el radical carbamoilo, un radical N-alquilcarbamoilo, N,N-dialquilcarbamoilo, alcocarbonilo y un radical alquilcarbonilo,

o bien

dos radicales adyacentes elegidos entre Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 también pueden formar, juntos y con los dos átomos de carbono a los que están unidos, un ciclo aromático de 6 miembros, o

dos radicales adyacentes elegidos entre Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 también pueden formar juntos un radical divalente metilen-di-oxi;

! el conjunto de los radicales definidos aquí anteriormente y que poseen una cadena hidrocarbonada (alquilo, alcoxi, cicloalquilo, heterocicloalquilo, alqueno, alquino, etc.) pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos o radicales, iguales o diferentes, elegidos entre hidroxilo, mercapto, NR_4R_5 , ciano, nitro, alquilo, alcocalquilo, arilo, heteroarilo, halógeno, alcoxi, alquilo, alquilcarbonilo, alquilcarbonilo, alquenoilcarbonilo, alquenoilcarbonilo, alquinoilcarbonilo, alquinoilcarbonilo, arilcarbonilo, arilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, ariloxi, ariloxi, heteroariloxi, heteroariloxi, halógenoalcoxi, perhalógenoalcoxi, cianoalquilcarbonilo, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilcarbonilo, cicloalquilcarbonilo, heterociclilcarbonilo, heterociclilcarbonilo, ariloxialquilcarbonilo, alquilcarbonilalquilcarbonilo, alcocarbonilalquilcarbonilo, arilcarbonilcarbonilo, heteroarilcarbonilcarbonilo, alcocalcoxialquilcarbonilo y alquiloalquilcarbonilo,

! el conjunto de los radicales arilo y heteroarilo definidos aquí anteriormente pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos o radicales,

245
239
L

iguales o diferentes, elegidos entre hidroxilo, mercapto, oxo, ciano, nitro, cianato, tiocianato, formilo, propilen-diilo, amino, alquilamino, dialquilamino, pentafluorosulfonilo, arilo, heteroarilo, halógeno, alquilo, haloalquilo, perhaloalquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, alquiltio, haloalcoxi, perhaloalcoxi, alcoxialquilo, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, alquilcarbonilo, alquenilcarbonilo, alquenilcarbonilo, alquinilcarbonilo, alquinilcarbonilo, arilcarbonilo, arilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, ariloxi, ariltio, heteroariloxi, heteroariltio, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilcarbonilo y heterociclicarbonilo, sus posibles isómeros geométricos y/u ópticos, sus posibles fórmulas tautómeras,

así como las sales, N-óxidos y complejos metálicos y metaloides de los compuestos de fórmula (I) como se acaban de definir.

En las definiciones precedentes de los radicales R_1 a R_8 e Y_1 a Y_6 , se entenderá que:

- los radicales o grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, (así como los radicales derivados, como alcoxi, alcoxycarbonilo, etc.) contienen de 1 a 6 átomos de carbono (de 2 a 6 para los radicales alquenilo y alquinilo) en cadena lineal o ramificada;
- los radicales cicloalquilo contienen de 3 a 7 átomos de carbono, estando los ciclos parcial o totalmente saturados, por ejemplo ciclopropilo, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo;
- los radicales heterociclilo contienen de 3 a 7 átomos, de los cuales 1, 2 ó 3 se eligen entre nitrógeno, oxígeno y azufre, siendo átomos de carbono los demás, estando los ciclos parcial o totalmente saturados, por ejemplo aziridilo, morfolilo, tiomorfolilo, piperidilo, piperazinilo, pirrolidinilo, imidazolidinilo, tioimidazolidinilo, isoxazolilo, isotiazolilo, tetrahidropiridinilo, 1,3-dioxolilo;
- por radical arilo, se entiende el radical fenilo o el radical naftilo;
- por radical heteroarilo, se entiende un radical heteroaromático mono o bicíclico de 3 a 10 miembros, que puede contener hasta 3 heteroátomos iguales o diferentes y elegidos entre nitrógeno, oxígeno y azufre. Ejemplos de radicales aromáticos son el radical piridilo, quinolilo, quinoxalilo, furilo,

246
240
2

tienilo, pirrolilo, pirazinilo, piridazinilo.

Por otro lado, los términos genéricos siguientes se utilizan con los significados siguientes:

- halógeno significa flúor, cloro, bromo o yodo;
- los radicales halogenados pueden contener uno o varios átomos de halógeno iguales o diferentes;
- el radical acilo significa alquilcarbonilo o cicloalquilcarbonilo;
- cuando un radical está disustituido, los dos sustituyentes pueden ser iguales o diferentes;
- cuando el radical amino está disustituido, los dos sustituyentes pueden constituir un heterociclo nitrogenado saturado o insaturado, de 4 ó 6 átomos;
- cuando el radical carbamoilo está disustituido, los dos sustituyentes pueden constituir un heterociclo nitrogenado saturado o insaturado de 4 ó 6 átomos.

Las realizaciones preferidas de la invención son aquellas en que los productos de fórmula (I) presentan además una y/u otra de las características siguientes, tomadas aisladamente o en combinación:

! R_1 y R_2 son diferentes y se eligen entre un radical alquilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, hidroxialquilo, aminoalcoxialquilo, N-alquilaminoalcoxialquilo, N,N-dialquilaminoalcoxialquilo, aminoalquiltioalquilo, N-alquilaminoalquil-tioalquilo, N,N-dialquilaminoalquiltioalquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquilcarbonilo, heterociclilcarbonilo, heterociclilo, cicloalquilalquilo, heterocicilalquilo, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alquilcarboniloxialquilo, alquenilcarboniloxialquilo, alquinilcarboniloxialquilo, alcóxicarbonilo, cicloalquilalcoxicarbonilo, un radical arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, ariloxialquilo, heteroariloxialquilo, arilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, arilcarboniloxi-alquilo, heteroarilcarboniloxialquilo, el radical hidroxilo, el radical carboxilo, el radical nitrilo, el radical ciano, un radical NR_4R_5 , $CH_2NR_4R_5$, $C(=O)NR_4R_5$, y un radical $C(=NR_4)R_5$.

! R_3 se elige entre hidrógeno, un radical alquilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquiltio, alquenilo, alquinito, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilalquilo.

247
241
Z

heterociclil-alquilo, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alcoxicarbonilo, el radical hidroxilo, el radical mercapto, el radical carboxi, y un radical NR_4R_5 .

! R_4 y R_5 , iguales o diferentes, se escogen entre hidrógeno, un radical alquilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquiltio, alquenilo, alquinilo, alqueniloxi, alquiniloxi, cianoalquilo, alcoxialquilo, alcoxicarbonilalquilo, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilalquilo, heterociclilalquilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, un radical arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, el radical mercapto, el radical ciano, un radical OR_6 , amino, alquilamino, dialquilamino, aminoalquilo, alquilaminoalquilo y dialquilaminoalquilo.

! R_6 representa hidrógeno, un radical alquilo, arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, heterociclilo, heterociclilalquilo y alcoxicarbonilalquilo,

! los radicales Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 se eligen independientemente unos de otros entre el átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, el radical hidroxilo, mercapto, nitro, ciano o pentafluorosulfonilo, un radical alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alcoxialquilo, haloalcoxialquilo, cianoalquilo, cianoalcoxi, cianoalquiltio,

un radical alquenilo, alquinilo, alqueniloxi, alquiniloxi, alqueniltio, alquiniltio,

un radical amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino, aminoalquilo, N-alquilaminoalquilo, N,N-dialquilaminoalquilo,

el radical carboxi, alcoxicarbonilo y un radical alquilcarbonilo,

o bien

dos radicales adyacentes elegidos entre Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 pueden formar también juntos y con los dos átomos de carbono a los que están unidos, un ciclo aromático de 6 miembros.

! el conjunto de los radicales definidos aquí anteriormente y que poseen una cadena hidrocarbonada (alquilo, alcoxi, cicloalquilo, heterocicloalquilo, alquenilo, alquinilo, etc.) pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o

248
242
X

varios grupos o radicales, iguales o diferentes, elegidos entre hidroxil, mercapto, amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino, ciano, nitro, arilo, heteroarilo, halógeno, alcoxi, alquiltio, ariloxi, ariltio, heteroariloxi, heteroariltio, halógenoalcoxi, perhalogenoalcoxi, cianoalquil-carboniloxi, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilcarbonilo, cicloalquilcarboniloxi, heterocicilcarbonilo, heterocicilcarboniloxi, ariloxialquilcarboniloxi, alquilcarbonilalquilcarboniloxi, alcoxicarbonil-alquilcarboniloxi, arilcarbonilcarboniloxi, heteroarilcarbonil-carboniloxi, alcoxialcoxialquilcarboniloxi y alquiltioalquilcarboniloxi.

! el conjunto de los radicales arilo y heteroarilo definidos aquí anteriormente pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos o radicales, iguales o diferentes, escogidos entre oxo, ciano, nitro, formilo, propilendiilo, amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino, arilo, heteroarilo, halógeno, alquilo, haloalquilo, perhaloalquilo, alcoxi, alquiltio, haloalcoxi, perhaloalcoxi, alcoxialquilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, ariloxi, cicloalquilo y heterociclilo,

sus posibles isómeros geométricos y/u ópticos, sus posibles formas tautómeras,

así como las sales, N-óxidos y complejos metálicos y metaloides de los compuestos de fórmula (I) como se acaban de definir.

De manera ventajosa, se prefieren más aún los compuestos de fórmula (I) que poseen las características siguientes, tomadas aisladamente o en combinación:

! R_1 y R_2 son diferentes y se eligen entre un radical alquilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, hidroxialquilo, aminoalc oxialquilo, N-alquilaminoalcoxi-alquilo, N,N-dialquilaminoalcoxi-alquilo, aminoalquil-tioalquilo, N-alquilaminoalquil-tioalquilo, N,N-dialquilaminoalquiltioalquilo, alquilenilo, cicloalquilcarbonilo, heterocicilcarbonilo, cicloalquilalquilo, heterocicilalquilo, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alquilcarbonil-oxialquilo, alcoxicarbonilo, cicloalquilalcoxicarbonilo, un radical arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, ariloxialquilo,

249
243
7

heteroariloxialquilo, arilcarbonilo, heteroarilcarbonilo,
el radical carboxi, un radical NR_4R_5 , $\text{CH}_2\text{NR}_4\text{R}_5$, $\text{C}(=\text{O})\text{NR}_4\text{R}_5$, y un radical
 $\text{C}(=\text{NR}_4)\text{R}_5$,

! R_3 se elige entre hidrógeno, un radical alquilo, alcoxi, alcoxialquilo,
alquiltio, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilalquilo, heterocicilalquilo,
alcoxicarbonilo,
el radical carboxi, y un radical NR_4R_5 ,

! R_4 et R_5 , iguales o diferentes, se eligen entre hidrógeno, un radical alquilo,
alcoxi, alcoxialquilo, alcoxicarbonilalquilo, cicloalquilo, heterociclilo,
cicloalquilalquilo, heterocicilalquilo,
un radical arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo,
y un radical OR_6 ,

! R_6 representa hidrógeno, un radical arilo, heteroarilo, arilalquilo,
heteroarilalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, heterociclilo y
heterocicilalquilo,

! los radicales Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 se eligen independientemente unos de
otros entre el átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, el radical hidroxil,
un radical alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alcoxialquilo y
haloalcoxialquilo,

! el conjunto de los radicales definidos aquí anteriormente y que poseen una
cadena hidrocarbonada (alquilo, alcoxi, cicloalquilo, heterocicloalquilo,
alquenilo, alquinilo, etc.) pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o
varios grupos o radicales, iguales o diferentes, elegidos entre hidroxil,
halógeno, alcoxi y halógenoalcoxi,

! el conjunto de los radicales arilo y heteroarilo definidos aquí anteriormente
pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos o radicales,
iguales o diferentes, elegidos entre oxo, halógeno, alquilo, haloalquilo,
perhaloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, perhaloalcoxi, alcoxialquilo,

250
244
X

alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo y ariloxi.

sus posibles isómeros geométricos y/u ópticos, sus posibles formas tautómeras.

así como las sales, N-óxidos y complejos metálicos y metaloides de los compuestos de fórmula (I) como se acaban de definir..

De manera particularmente ventajosa, se prefieren más aún los compuestos de fórmula (I) que poseen las características siguientes tomadas aisladamente o en combinación:

- ! R_1 y R_2 son diferentes y se eligen entre un radical alquilo, alcoxialquilo, hidroxialquilo, cicloalquilcarbonilo, heterociclicarbonilo, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alquilcarboniloxialquilo, alcoxycarbonilo, cicloalquilalcoxycarbonilo, un radical arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, ariloxialquilo, heteroariloxialquilo, el radical carboxi y un radical $C(=O)NR_4R_5$,
- ! R_3 representa hidrógeno,
- ! R_4 y R_5 , iguales o diferentes, se eligen entre hidrógeno, un radical alquilo, alcoxi y alcoxycarbonilalquilo,
- ! los radicales Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5 e Y_6 se eligen independientemente unos de otros entre el átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo, haloalquilo y alcoxi,
- ! el conjunto de los radicales definidos aquí anteriormente y que poseen una cadena hidrocarbonada (alquilo, alcoxi, cicloalquilo, heterocicloalquilo, alquenilo, alquinilo, etc.) pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos o radicales, iguales o diferentes, elegidos entre hidroxilo, halógeno, alcoxi y haloalcoxi.

251
245
70

! el conjunto de los radicales arilo y heteroarilo definidos aquí anteriormente pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos o radicales, iguales o diferentes, elegidos entre oxo, halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, perhaloalcoxi y alcoxicarbonilo,

sus posibles isómeros geométricos y/u ópticos, sus posibles formas tautómeras,

así como las sales, N-óxidos y complejos metálicos o metaloides de los compuestos de fórmula (I) como se acaban de definir..

Por último, se prefieren los compuestos de fórmula (I) elegidos entre:

- ! 1-(7-cloro-4-quinolil)-5-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- ! 3-(metoximetil)-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolil]-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolil)-5-(3-nitrofenil)-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolil)-*N,N*-dietil-5-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolil)-*N*-metoxi-5-(metoximetil)-*N*-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolil)-5-(2-metoxietil)-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- ! 5-(2-metoxietil)-1-(7-metoxi-4-quinolil)-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- ! 1-[2,8-bis(trifluorometil)-4-quinolil]-*N*-metoxi-3-(metoximetil)-*N*-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolil)-3-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- ! 1-(6-fluoro-4-quinolil)-5-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolil)-5-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-carboxilato de 2-etoxietilo;
- ! *N*-metoxi-3-(metoximetil)-*N*-metil-1-[8(trifluorometil)-4-quinolil]-1*H*-pirazol-4-carboxamida;
- ! [1-(7-cloro-4-quinolil)-5-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-il](1,3-tiazolidin-3-il)metanona;
- ! 2-[1-(7-cloro-4-quinolil)-5-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-il]-2-propanol;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolil)-*N*-metoxi-5-(metoximetil)-*N*-propil-1*H*-pirazol-4-carboxamida;
- ! 5-({4-metoxicarbonil)-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolil]-1*H*-pirazol-5-

252
246
15

- il}metoxi)-isofталato de dimetilo;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolil)-*N*-isopropil-*N*-metoxi-5-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-carboxamida;
- ! 4-[[1-(7-cloro-4-quinolil)-5-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-il]carbonil}-(metoxi)amino]butanoato de metilo;
- ! 5-[(heptanoiloxi)metil]-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolil]-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- ! 7-cloro-4-{5-metoximetil}-4-[5-trifluorometil]-1,2,4-oxadiazol-3-il]-1*H*-pirazol-1-il}-quinoleína;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[[1,1-dimetiletil)sulfanil]metil]-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1*H*-pirazol-4-carbaldehído;
- ! [1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-(1-feniletenil)-1*H*-pirazol-5-il]metil-metil-éter;
- ! 1-{3-[(metiloxi)metil]-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1*H*-pirazol-4-il}etanona;
- ! 3-[(metiloxi)metil]-5-(metilsulfanil)-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- ! 5-cloro-3-[(metiloxi)metil]-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- ! oxima de (1*E*)-1-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1*H*-pirazol-4-il}etanona;
- ! 1-(2,7-dimetil-4-quinolinil)-*N*-metil-*N*-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1*H*-pirazol-4-carboxamida;
- ! *N*-metil-1-[2-metil-8-(1-metiletil)-4-quinolinil]-*N*-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1*H*-pirazol-4-carboxamida;
- ! *N*-metil-*N*-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1-[2-metil-7-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1*H*-pirazol-4-carboxamida;
- ! *N*-metil-*N*-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1-(2,5,7-trimetil-4-quinolinil)-1*H*-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-2,8-dimetil-4-quinolinil)-*N*-metil-*N*-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1*H*-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(6,8-dicloro-2-metil-4-quinolinil)-*N*-metil-*N*-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1*H*-pirazol-4-carboxamida;

- ! N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1-(8-metil-4-quinolinil)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(2,8-dimetil-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1-[2-metil-8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(6-cloro-2,8-dimetil-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1-(2-metil-4-quinolinil)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! N-metil-1-[2-metil-8-(metiloxi)-4-quinolinil]-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1-(2,6,8-trimetil-4-quinolinil)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-[5-cloro-2-metil-8-(metiloxi)-4-quinolinil]-N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(5,7-dicloro-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 5-(hidroximetil)-N-metil-N-(metiloxi)-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(6-cloro-2,8-dimetil-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-5-[2-(metiloxi)etil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! N-metil-N-(metiloxi)-5-[2-(metiloxi)etil]-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! N-metil-N-(metiloxi)-5-[2-(metiloxi)etil]-1-[7-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! N-5-dimetil-N-(metiloxi)-1-[2-metil-8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! O-metiloxima de 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carbaldehído;
- ! 5-(bromometil)-1-(5,7-dicloro-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-3-(dibromometil)-N-metil-N-(metiloxi)-1H-pirazol-4-

2521
248
L

carboxamida;

- ! 1-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}etanol;
- ! O-(ciclopropilmetil)oxima de (1E)-1-{3-[(metiloxi)metil]-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-il}etanona;
- ! N-metil-N-(metiloxi)-3-[(metiloxi)metil]-1-[7-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! N-metil-N-(metiloxi)-3-[(metiloxi)metil]-1-[2-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-3-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-4,5-dihidro-5-isoxazol-carboxilato de metilo;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(ciclopropilcarbonil)-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-3-oxopropanoato de etilo;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-N-(metildisulfanil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(etildisulfanil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-N-[(1-metiletil)disulfanil]-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carbimidotioato de etilo;
- ! O-metiloxima de (1E)-1-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-1-propanona;
- ! (3E)-4-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-3-buten-2-ona;
- ! (2Z,4E)-5-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-3-hidroxi-2,4-pentadienoato de etilo;
- ! (2E)-3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-2-propenoato de 2-propenilo;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(etiloxi)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-

255
249
Z

carboxamida;

- ! 4-(3-[(metiloxi)metil]-4-{5-[(metiloxi)metil]-3-isoxazolil}-1H-pirazol-1-il)-8-(trifluorometil)quinolina;
- ! 7-cloro-4-{4-[(etiloxi)metil]-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-1-il}quinolina;
- ! metanosulfonato de (Z)-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}[(metiloxi)imino]metilo;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-N-(metilsulfanil)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(etilsulfanil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! {1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}acetonitrilo;
- ! 3-(hidroximetil)-N,N-dimetil-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! {1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-[3-(4-fluorofenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il]-1H-pirazol-5-il}metil-metil-éter;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(metiloxi)-N-5-bis[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! [1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-(3-fenil-1,2,4-oxadiazol-5-il)-1H-pirazol-5-il]metil-metil-éter;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboximidoato de 2-oxiranilmetilo;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N'-[(ciclopropilmetil)oxi]-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboximidamida;
- ! cloruro de 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboximidoílo;
- ! 3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-N,N-dimetil-4,5-dihidro-5-isoxazolcarboxamida;
- ! O-(2-metilpropanoil)oxima de (1Z)-1-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}etanona;
- ! O-(ciclopropilcarbonil)oxima de (1E)-1-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}etanona;
- ! 1-(8-fluoro-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-3-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;

- ! N-metil-N-(metiloxi)-3-[(metiloxi)metil]-1-(7-metil-4-quinolinil)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-5-([2-(metiloxi)-5-nitrofenil]-oxi)metil)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 5-([(2-bromo-3-piridinil)oxi]metil)-N-metil-N-(metiloxi)-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 5-([(4'-bromo[1,1'-bifenil]-4-il)oxi]metil)-N-metil-N-(metiloxi)-1-[8-(trifluoro-metil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 5-cloro-N-metil-N-(metiloxi)-3-[(metiloxi)metil]-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! {[(1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il)carbonil)-(metil)amino]oxi}(oxo)acetato de metilo;
- ! 1-{1-(7-fluoro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-1-propanona;
- ! O-[2-(metiloxi)acetil]oxima de (1E)-1-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)-metil]-1H-pirazol-4-il}etanona;
- ! 4-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}benzaldehído;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-([2-(etilsulfanil)fenil]oxi)metil)-N-metil-N-(metiloxi)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-N-(propiloxi)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-N-(2-propeniloxi)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-N-[(1-metilpropil)oxi]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-N-[(1-metiletil)oxi]-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 4-{[(1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il)carbonil)-(metil)amino]oxi}butanoato de metilo;
- ! N-(3-buteniloxi)-1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(etiloxi)metil]-N-metil-N-(metiloxi)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 4-{4-{4,5-bis[(metiloxi)metil]-3-isoxazolil}-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-1-

257
251

7

il}-7-bromoquinolina;

! acetato de (3-{1-(6-fluoro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-5-isoxazolil)metilo;

! 4-{4-{4,5-bis[(metiloxi)metil]-3-isoxazolil}-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-1-il}-6-fluoroquinolina;

! 7-etil-4-(5-[(metiloxi)metil]-4-{5-[(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)metil]-3-isoxazolil}-1H-pirazol-1-il)quinolina;

! 4-{4-{4,5-bis[(metiloxi)metil]-3-isoxazolil}-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-1-il}-7-etilquinolina;

! 3-{[(3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-5-isoxazolil)metil]oxi}propanonitrilo;

! 3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-4-metil-5-isoxazolcarboxilato de metilo;

! 3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-5-isoxazolcarboxilato de 1,1-dimetiletilo;

! 3-{[(3-{1-(7-etil-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-5-isoxazolil)-metil]oxi}propanonitrilo;

! {1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-[2-(trifluorometil)fenil]-1H-pirazol-5-il}metil-metil-éter;

! 7-cloro-4-(5-[(metiloxi)metil]-4-{4-[(trifluorometil)oxi]fenil}-1H-pirazol-1-il)quinolina;

! 5-[(metiloxi)metil]-1-(6,7,8-tricloro-4-quinolinil)-1H-pirazol-4-carboxilato de metilo;

! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-5-{[(1-metiletil)oxi]metil}-N-(metiloxi)-1H-pirazol-4-carboxamida;

! 3-[(metiloxi)metil]-5-(2-tienil)-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxilato de metilo;

! 7-cloro-4-(5-[(metiloxi)metil]-4-{3-[(metiloxi)metil]-1,2,4-oxadiazol-5-il}-1H-pirazol-1-il)quinolina;

! [1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-(1,3-tiazol-2-il)-1H-pirazol-5-il]metil-metil-éter;

! [1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-(4,5-dihidro-1,3-tiazol-2-il)-1H-pirazol-5-il]metil-metil-éter;

! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxilato de 1,1-

258
252
4

dimetiletilo;

- ! 1-(7-ciano-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! [4-[5-(bromometil)-3-isoxazolil]-1-(7-bromo-4-quinolinil)-1H-pirazol-5-il]metil-metil-éter;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N'-metil-5-[(metiloxi)metil]-N'-fenil-1H-pirazol-4-carbohidrazida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N'-(2,5-diclorofenil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carbohidrazida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N'-(1,1-dimetiletil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carbohidrazida;
- ! 2-metilpropanoato de (1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-[[metil(metiloxi)amino]-carbonil]-1H-pirazol-5-il)metilo;
- ! N-etil-1-(6-fluoro-4-quinolinil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(ciclopropilmetil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-4,6-dimetil-4H-1,2,4-oxadiazin-5(6H)-ona;
- ! N-(4-cloro-2-butilil)-1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-(metiloxi)-1H-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-(etilsulfanil)-N-metil-N-(metiloxi)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-N-(4-morfolinil)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-5-(metilsulfanil)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! ciclopropanocarboxilato de (1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-[[metil(metiloxi)amino]-carbonil]-1H-pirazol-5-il)metilo;
- ! 2-tienilacetato de (1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-[[metil(metiloxi)amino]carbonil]-1H-pirazol-5-il)metilo;
- ! 7-cloro-4-(5-[(metiloxi)metil]-4-{1-[3-(metiloxi)propil]-1H-imidazol-5-il})-

259
253

8

- 1H-pirazol-1-il)quinolina;
- ! [1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-(1-metil-1H-imidazol-5-il)-1H-pirazol-5-il]metil-
metil-éter;
- ! {1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-
il}[(trimetilsilil)oxi]-acetonitrilo;
- ! [1-(7-bromo-4-quinolinil)-4-(1-piperidinilcarbonil)-1H-pirazol-5-il]metil-
metil-éter;
- ! {4-(1-piperidinilcarbonil)-1-[7-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-5-il}-
metil-metil-éter;
- ! 5-amino-1-(7-cloro-4-quinolinil)-1H-pirazol-4-carbonitrilo;
- ! 3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-2-
tiofenocarbaldehído;
- ! [1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-(5-etenil-1,3-oxazol-2-il)-1H-pirazol-5-il]metil-
metil-éter;
- ! acetato de 1-(2-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-
1,3-oxazol-5-il)etilo;
- ! [1-(7-bromo-4-quinolinil)-4-(2-isoxazolidinilcarbonil)-1H-pirazol-5-il]metil-
metil-éter;
- ! {4-(2-isoxazolidinilcarbonil)-1-[7-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-5-
il}metil-metil-éter;
- ! [1-(7-etil-4-quinolinil)-4-(2-isoxazolidinilcarbonil)-1H-pirazol-5-il]metil-
metil-éter;
- ! [1-(6-fluoro-4-quinolinil)-4-(2-isoxazolidinilcarbonil)-1H-pirazol-5-il]metil-
metil-éter;
- ! N'-(2-clorofenil)-1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-
carbohidrazida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N'-(2,4-diclorofenil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-
4-carbohidrazida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N'-(2,6-diclorofenil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-
4-carbohidrazida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-N'-(3-metilfenil)-1H-pirazol-4-
carbohidrazida;
- ! N'-(3-clorofenil)-1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-

260
257
X

carbohidrazida;

! N'-(3-cloro-4-metilfenil)-1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carbohidrazida;

! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N'-(3,4-diclorofenil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carbohidrazida;

! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N'-(4-cianofenil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carbohidrazida;

! (3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-5-isoxazolil)-metil-fenil-sulfona;

! (3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-5-isoxazolil)-metil-etil-sulfóxido;

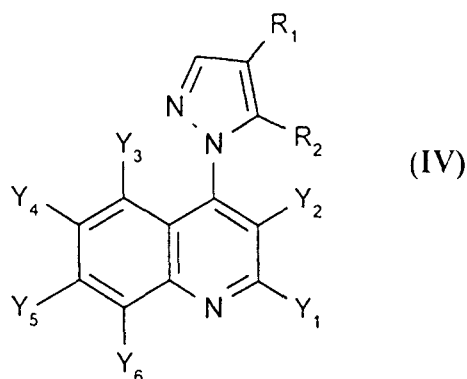
! [4-(4-clorofenil)-1-(7-cloro-4-quinolinil)-1H-pirazol-5-il]metil-metil-éter;

! 1-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-3-fenil-2-propin-1-ona;

! N-({1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}metil)-3-(metiloxi)-1-propanamina,

así como sus posibles formas tautómeras, sus sales, N-óxidos y complejos metálicos y metaloides.

Entre los compuestos de fórmula (I) como se han definido aquí anteriormente, un grupo de compuestos particularmente interesantes está constituido por los compuestos de fórmula general (IV):



caso particular de compuestos de fórmula (I) para los cuales R_3 representa hidrógeno y R_1 y R_2 están respectivamente en posición 4 y 5 del núcleo de pirazol, siendo R_2 , Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 tales como se han definido anteriormente, y R_1 representa un grupo carboxi, carbamoilo, N-alquilcarbamoilo. N,N-

dialquilcarbamoílo, N-alquilo, N-alcoxialquilcarbamoílo, N-alcoxycarbamoílo, N-alquil-N-amino-alquilcarbamoílo, N,N-diaminoalquilcarbamoílo, alcoxycarbonilo inferior; un nitrilo, o un grupo acilo inferior.

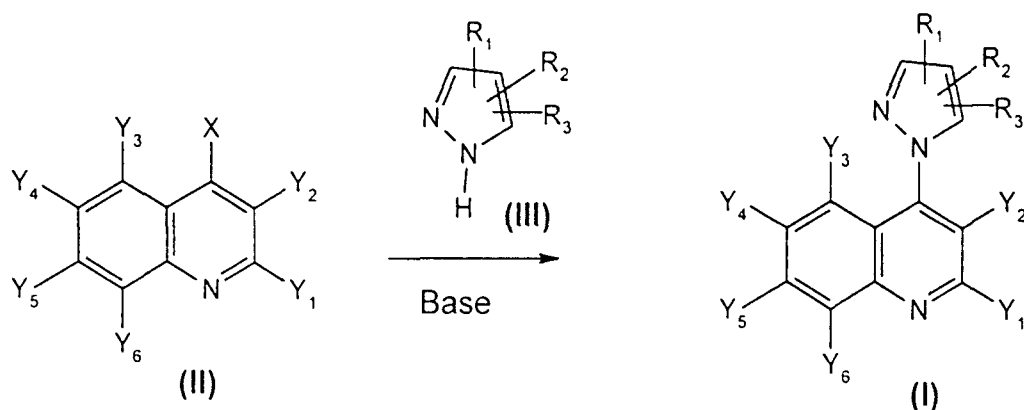
Los compuestos de fórmulas generales (I) y (IV) así como los compuestos opcionalmente utilizables como intermedios en los procedimientos de preparación y que se definirán con la ocasión de la descripción de estos procedimientos, pueden existir en una o varias formas de isómeros ópticos o quirales dependiendo del número de centros asimétricos del compuesto. Por tanto, la invención se refiere tanto a todos los isómeros ópticos como a sus mezclas racémicas o escalémicas (por escalémica se entiende una mezcla de enantiómeros en diferentes proporciones), así como las mezclas de todos los esteroisómeros posibles en todas las proporciones. La separación de los diastereoisómeros y/o isómeros ópticos se puede efectuar según métodos bien conocidos (E. Eliel *ibid.*).

La preparación de los reactivos utilizados en cualquiera de los métodos de preparación siguientes, es habitualmente bien conocida y está descrita habitualmente de modo específico en la técnica anterior o de una manera tal que el experto en la técnica puede adaptarla para el fin buscado.

La técnica anterior utilizable por el experto en la técnica para establecer las condiciones de preparación de los reactivos, se pueden encontrar en numerosas obras generales de química como "Advanced Organic Chemistry" de J. March, Ed. Wiley (1992), "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weil), Ed. Georg Thieme Verlag o los "Chemical Abstracts" Ed. American Chemical Society así como en las bases de datos informáticos accesibles al público.

Los compuestos de la presente invención de fórmulas generales (I) y (IV) así como los compuestos opcionalmente utilizables como intermedios en los procedimientos de preparación, se pueden preparar según el procedimiento siguiente:

262
256
X



compuestos de fórmulas (I), (II) y (III), en las cuales X representa un halógeno y R_1 , R_2 , R_3 , Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 son como se han definido anteriormente.

efectuándose la reacción en presencia de una base orgánica o inorgánica, en ausencia o en presencia de un disolvente.

Esta reacción se efectúa generalmente a una temperatura comprendida entre -80°C y 180°C (con preferencia entre 0°C y 150°C) o al punto de ebullición del disolvente utilizado. El disolvente apropiado para esta reacción puede ser un hidrocarburo alifático tal como pentano, hexano, heptano, octano; un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno, xilenos, halogenobenzenos; un éter tal como dietil-éter, diisopropil-éter, tetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano; un hidrocarburo halogenado tal como diclorometano, cloroformo, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano; un éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo, un nitrilo tal como acetonitrilo, propionitrilo, benzonitrilo; un disolvente aprótico dipolar tal como dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dimetilprolilenurea, dimetilsulfóxido o agua. También se pueden utilizar mezclas de estos disolventes diferentes.

La duración de la reacción depende de las condiciones utilizadas y generalmente está comprendida entre 0,1 y 48 h.

No hay ninguna limitación estricta para las proporciones relativas de los compuestos de fórmula (II) y fórmula (III). Sin embargo, es ventajoso elegir una razón molar (III)/(II) comprendida entre 0,1 y 10, con preferencia de 0,5 a 2.

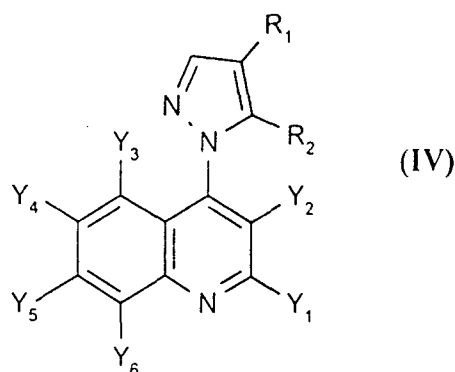
Como base orgánica o inorgánica apropiada para esta reacción, se pueden citar los hidróxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos como hidróxido de sodio, potasio, cesio o calcio; los alcóxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos como terc-

263
257
2

butóxido de potasio, los hidruros de metales alcalinos y alcalino-térreos, como hidruro de sodio, potasio o cesio; los carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalino-térreos como carbonato de sodio, potasio, calcio o bicarbonato de sodio, potasio o calcio; bases orgánicas, con preferencia nitrogenadas, como piridina, alquilpiridinas, alquilaminas como trimetilamina, trietilamina o di-isopropiletilamina, derivados azoicos como 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, fosfazenos como 1-*terc*-butil-2,2,4,4,4-pentaquis-(dimetilamino)-28⁵,48⁵-catenadi(fosfazeno).

Como referencias para esta reacción se pueden citar: Advances in Heterocyclic Chemistry, Volumen 6, páginas 414-416, para una referencia más general sobre la preparación de compuestos de fórmula (III) se puede citar Houben-Weyl, band E8b, Hetarene III, Teil 2 páginas 408-704, para los compuestos de fórmula (II) se puede citar Tetrahedron (1985) 41, 3033-3036 y Organic Synthesis, Col. Vol. 3, 272 (1955).

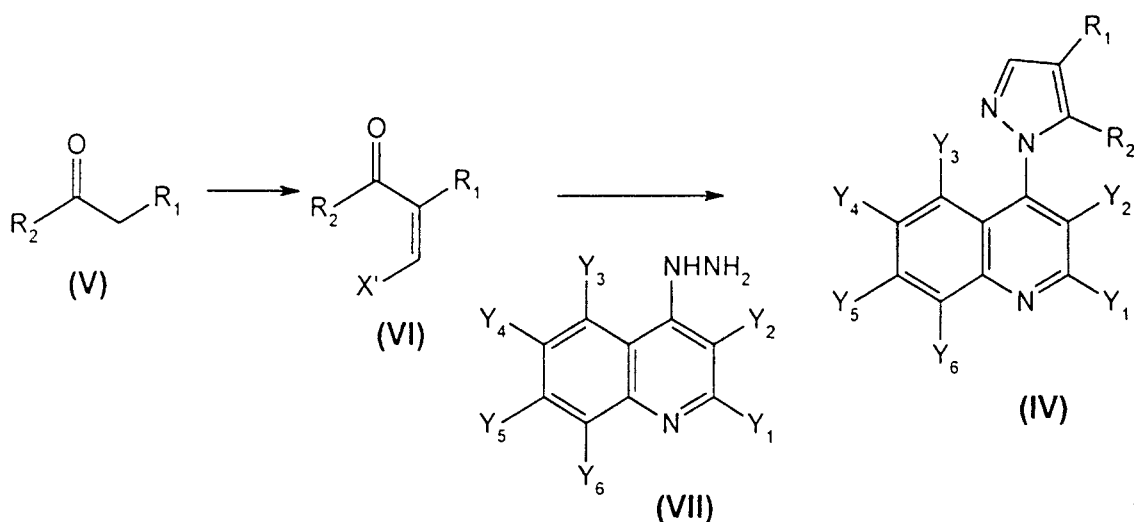
Los compuestos de fórmula (IV):



caso particular de compuestos de fórmula (I) para los cuales R_3 representa hidrógeno y R_1 y R_2 están respectivamente en posición 4 y 5 del núcleo de pirazol, siendo R_2 , Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 como se han definido anteriormente.

y R_1 representa un grupo carboxi, carbamoilo, N-alquilcarbamoilo, N,N-dialquilcarbamoilo, N-alquil,N-alcoxialquilcarbamoilo, N-alcoxycarbamoilo, N-alquil-N-amino-alquilcarbamoilo, N,N-diaminoalquilcarbamoilo, alcoxycarbonilo inferior, un nitrilo, un grupo acilo inferior,

se pueden preparar ventajosamente según la reacción siguiente (véase Houben-Weyl, band E8b, Hetarene III, Teil 2 páginas 450-472) :



donde X' representa un átomo de halógeno, N,N-dialquilamino o alcoxi, siendo R_1 , R_2 e Y_1 a Y_6 como se han definido para los compuestos de fórmula (IV) mencionada anteriormente.

Los compuestos de fórmula (VII) se pueden preparar ventajosamente a partir de los compuestos de fórmula (II) definida anteriormente por reacción con hidrazina según técnicas clásicas conocidas por el experto en la materia.

Una vez conseguida la construcción del pirazol se pueden hacer transformaciones clásicas sobre los grupos funcionales de los sustituyentes como se describe en numerosas obras generales de química como "Advanced Organic Chemistry" de J. March, Ed. Wiley (1992), "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weil), Ed. Georg Thieme Verlag o los "Chemical Abstracts" Ed. American Chemical Society así como en las bases de datos informáticos accesibles al público o de manera más precisa sobre pirazoles como los descritos en Houben-Weyl, band E8b. Hetarene III, Teil 2 páginas 580-656.

La invención se refiere igualmente a composiciones fungicidas que contienen una cantidad eficaz de al menos una materia activa de fórmula (I).

Las composiciones fungicidas según la invención comprenden un compuesto de fórmulas (I) o de fórmula (IV) o de una de sus sales aceptables en agricultura o un complejo metálico o metaloide de este compuesto, en asociación con un vehículo sólido o líquido, aceptable en agricultura y/o un agente tensioactivo también aceptable en agricultura. En particular, son utilizables los vehículos inertes y habituales y los agentes tensioactivos habituales. Estas composiciones abarcan no sólo las composiciones listas para ser aplicadas a la planta o a las semillas que hay que tratar

por medio de un dispositivo adecuado, tal como un dispositivo de pulverización o de espolvoreo, sino también las composiciones concentradas comerciales que deben ser diluidas antes de la aplicación al cultivo.

Estas composiciones fungicidas según la invención pueden contener también toda clase de ingredientes adicionales tales como, por ejemplo, coloides protectores, adhesivos, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes de penetración, estabilizantes, secuestrantes, etc. De modo más general, las materias activas pueden combinarse con cualquier aditivo sólido o líquido que corresponda a las técnicas habituales de la práctica de formulaciones.

De manera general, las composiciones según la invención contienen habitualmente de 0,05 a 95% (en peso) de materia activa, uno o varios vehículos sólidos o líquidos y, opcionalmente, uno o varios agentes tensioactivos.

Por el término "vehículo" en la presente descripción, se designa una materia orgánica o mineral, natural o sintética, con la cual se combina la materia activa para facilitar su aplicación a las partes de la planta. Este vehículo es, por tanto, generalmente inerte y debe ser aceptable en agricultura. El vehículo puede ser sólido (arcillas, silicatos naturales o sintéticos, sílice, resinas, ceras, grasas sólidas, etc.) o líquido (agua, alcoholes, especialmente butanol, etc.).

El agente tensioactivo puede ser un agente emulsionante, dispersante o humectante de tipo iónico o no iónico o una mezcla de tales agentes tensioactivos. Se pueden citar, por ejemplo, sales de ácidos poliacrílicos, sales de ácidos lignosulfónicos, sales de ácidos fenolsulfónicos o naftalenosulfónicos, policondensados de óxido de etileno con alcoholes grasos o con ácidos grasos o aminas grasas, fenoles sustituidos (especialmente alquilfenoles o arilfenoles), sales de ésteres de ácidos sulfosuccínicos, derivados de taurina (especialmente los alquiltauratos), ésteres fosfóricos de alcoholes o fenoles polioxietilados, ésteres de ácidos grasos y polioles, derivados con función sulfato, sulfonato y fosfato de los compuestos precedentes. La presencia de al menos un agente tensioactivo es generalmente indispensable cuando la materia activa y/o el vehículo inerte no son solubles en agua y el agente vector de aplicación es agua.

Así pues, las composiciones para uso agrícola según la invención pueden contener la materia activas entre límites muy amplios, que van de 0,05% a 95% (en peso). Su contenido en agente tensioactivo está comprendido ventajosamente entre 5%

266
260
J

y 40% en peso. Salvo indicación en contrario los porcentajes dados en esta descripción son porcentajes en peso.

Estas composiciones según la invención están por sí mismas en formas bastante diversas, sólidas o líquidas.

Como formas de composiciones sólidas, se pueden citar polvos para espolvorear (con un contenido en materia activa que puede ir hasta 100%) y gránulos, especialmente los obtenidos por extrusión, compactación, impregnación de un vehículo granulado, granulación a partir de un polvo (estando el contenido en materia activa de estos gránulos entre 0,5 y 80% para este último caso).

Las composiciones fungicidas según la invención también se pueden utilizar en forma de polvos para espolvorear; también se pueden utilizar composiciones que comprenden 50 g de materia activa y 950 g de talco; también se pueden utilizar composiciones que comprenden 20 g de materia activa, 10 g de sílice finamente dividida y 970 g de talco; estos constituyentes se mezclan y se muelen y se aplica la mezcla para espolvorear.

Como formas de composiciones líquidas o destinadas a constituir composiciones líquidas durante su aplicación, se pueden citar las soluciones, en particular concentrados solubles en agua, emulsiones, suspensiones, suspensiones concentradas, polvos humectables (o polvos para pulverizar).

Las suspensiones concentradas, aplicables por pulverización, se preparan de manera que se obtenga un producto fluido estable que no se deposite y contienen habitualmente de 10 a 75% de materia activa, de 0,5 a 15% de agentes tensioactivos, de 0,1 a 10% de agentes tixotrópicos, de 0 a 10% de aditivos apropiados, como antiespumantes, inhibidores de la corrosión, estabilizantes, agentes de penetración y adhesivos y, como vehículo, agua o un líquido orgánico en el que la materia activa sea poco o nada soluble: ciertas materias sólidas orgánicas o sales minerales pueden disolverse en el vehículo para ayudar a impedir la sedimentación o como anticongelantes para el agua.

A título de ejemplo, se da a continuación una composición de suspensión concentrada:

Ejemplo SC 1:

- materia activa

500 g

267
261

7

- fosfato de triestirilfenol polietoxilado	50 g
- alquilfenol polietoxilado	50 g
- policarboxilato de sodio	20 g
- etilen-glicol	50 g
- aceite organopolisiloxánico (antiespumante)	1 g
- polisacárido	1,5 g
- agua	316,5 g

Los polvos humectables (o polvos para pulverizar) se preparan habitualmente de manera que contengan 20 a 95% de materia activa y contienen habitualmente, además del vehículo sólido, de 0 a 30% de un agente humectante, de 3 a 20% de un agente dispersante, y cuando es necesario, de 0,1 a 10% de uno o varios estabilizantes y/u otros aditivos, como son los agentes de penetración, adhesivos, o agentes antiapelmazantes, colorantes, etc.

Para obtener los polvos para pulverizar o los polvos humectables, se mezclan íntimamente las materias activas en mezcladores apropiados con las sustancias adicionales y se muelen en molinos u otras trituradoras apropiadas. Así se obtienen polvos para pulverizar cuya humectabilidad y puesta en suspensión son ventajosas; pueden suspenderse en agua a cualquier concentración deseada y estas suspensiones son utilizables muy ventajosamente en particular para aplicación, por ejemplo, sobre las hojas de las plantas o las semillas.

A título de ejemplo, se dan a continuación diversas composiciones de polvos humectables (o polvos para pulverizar):

Ejemplo PH 1:

- materia activa	50%
- alcohol graso etoxilado (agente humectante)	2,5%
- feniletilfenol etoxilado (agente dispersante)	5%
- creta (vehículo inerte)	42,5%

Ejemplo PH 2:

- materia activa	10%
------------------	-----

268
262
4

- alcohol sintético oxo de tipo ramificado, de C13 etoxilado por 8 a 10 unidades de óxido de etileno (agente humectante) 0,75%
- lignosulfonato de calcio neutro (agente dispersante) 12%
- carbonato de calcio (carga inerte) c.s.p. 100%

Ejemplo PH 3:

Este polvo humectable contiene los mismos ingredientes que los del Ejemplo precedente, en las proporciones siguientes:

- materia activa 75%
- agente humectante 1,50%
- agente dispersante 8%
- carbonato de calcio (carga inerte) c.s.p. 100%

Ejemplo PH 4:

- materia activa 90%
- alcohol graso etoxilado (agente humectante) 4%
- feniletilfenol etoxilado (agente dispersante) 6%

Ejemplo PH 5:

- materia activa 50%
- mezcla de tensioactivos aniónicos y no iónicos (agente humectante) 2,5%
- lignosulfonato de sodio (agente dispersante) 5%
- arcilla caolínica (vehículo inerte) 42,5%

Las dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo las composiciones obtenidas al diluir un polvo humectable según la invención con ayuda de agua, están comprendidas dentro del alcance general de la presente invención. Las emulsiones pueden ser del tipo agua en aceite o aceite en agua y pueden tener una consistencia espesa como la de la "mayonesa".

Las composiciones fungicidas según la invención se pueden formular en forma de gránulos dispersables en agua, igualmente comprendidos dentro del alcance de la invención.

269
263
X

Estos gránulos dispersables, de densidad aparente generalmente comprendida entre aproximadamente 0,3 y 0,6, tienen un tamaño de las partículas generalmente comprendido entre aproximadamente 150 y 2.000 y con preferencia entre 300 y 1.500 micras.

El contenido de materia activa en estos gránulos está comprendido generalmente entre aproximadamente 1% y 90%, y con preferencia entre 25% y 90%.

El resto de los gránulos está compuesto esencialmente por una carga sólida y opcionalmente adyuvantes tensioactivos que confieren a los gránulos unas propiedades de dispersabilidad en agua. Estos gránulos pueden ser esencialmente de dos tipos distintos según que la carga retenida sea soluble o insoluble en agua. Cuando la carga es hidrosoluble, puede ser mineral o, con preferencia, orgánica. Se han obtenido excelentes resultados con urea. En el caso de una carga insoluble, dicha carga es con preferencia mineral, como por ejemplo caolín o bentonita. En este caso está acompañada ventajosamente por agentes tensioactivos (a razón de 2 a 20% en peso de gránulos) donde más de la mitad está, por ejemplo, constituida por al menos un agente dispersante, esencialmente aniónico, tal como un polinaftaleno-sulfonato de metal alcalino o alcalino-térreo o un lignosulfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, estando constituido el resto por agentes humectantes no iónicos o aniónicos tales como un alcanoil-naftaleno-sulfonato de metal alcalino o alcalino-térreo. Por lo demás, si bien no es indispensable, se pueden añadir otros adyuvantes tales como los agentes antiespumantes.

Los gránulos según la invención se pueden preparar mezclando ingredientes necesarios y después granulando según diversas técnicas bien conocidas (grageado, lecho fluido, atomizador, extrusión, etc.). Generalmente se termina con una trituración seguida de un tamizado al tamaño de partícula elegido dentro de los límites mencionados aquí anteriormente. También se pueden utilizar gránulos obtenidos como se ha descrito anteriormente e impregnados después con una composición que contiene la materia activa.

Con preferencia, se obtienen por extrusión, al operar como se indica en los Ejemplos siguientes.

Ejemplo GD1 : Gránulos dispersables

En un mezclador se mezclan 90% en peso de materia activa y 10% en peso

270
264
X

de urea en perlas. Seguidamente la mezcla se muele en un molino de bolas. Se obtiene un polvo que se humidifica con aproximadamente 8% en peso de agua. El polvo húmedo se extrude en un extrusor con un rulo perforado. Se obtienen gránulos que se secan, y después se trituran y tamizan, de manera que sólo se guardan respectivamente los gránulos con un tamaño comprendido entre 150 y 2.000 micras.

Ejemplo GD2 : Gránulos dispersables

En un mezclador, se mezclan los constituyentes siguientes:

- materia activa	75%
- agente humectante (alquilnaftaleno-sulfonato de sodio)	2%
- agente dispersante (polinaftaleno-sulfonato de sodio)	8%
- carga inerte insoluble en agua (caolín)	15%

Esta mezcla se granula en lecho fluidizado, en presencia de agua, y después se seca, tritura y tamiza de manera que se obtienen gránulos con un tamaño comprendido entre 0,15 y 0,80 mm.

Estos gránulos pueden utilizarse a solas, en solución o dispersión en agua de manera que se obtenga la dosis deseada. También se pueden utilizar para preparar asociaciones con otras materias activas, especialmente fungicidas, estando estos últimos en forma de polvos humectables, o de gránulos o suspensiones acuosas.

Los compuestos de la invención también se pueden mezclar con uno o varios insecticidas, fungicidas, bactericidas, acaricidas, artropodocidas, nematocidas, atrayentes o feromonas u otros compuestos con actividad biológica. Las mezclas así obtenidas tienen actividad de amplio espectro. Las mezclas con otros fungicidas son particularmente ventajosas, por ejemplo las mezclas con fungicidas de la familia de los triazoles, derivados de la estrobilurina, etc. Los compuestos de la presente invención se pueden utilizar ventajosamente en asociación con azoxiestrobina, kresoxim-metilo, discoestrobina, carbendazim, tiram, dietofencarb, dodina, manebo, mancozebo, diflumetorim, etirimol, benomil, cimoxanil, fenpropidina, fenpropimorf, triadimefon, captano, captafol, folpel, tiofanato, tiabendazol, ácido fosfórico y sus derivados como fosetil-A1, clorotalonil, composiciones fungicidas a base de cobre, dicloran,

271
265
L

metalaxil, iprodiona, fenamidona, oxadixil, vinclozolina, tebuconazol, bromuconazol, triticonazol, difenconazol, diniconazol, metconazol, penconazol, propiconazol, procloraz, fenarimol, triadimenol, furalaxil, derivados de cobre como hidróxido y oxiclورو, probenazol, epoxiconazol, famoxadona, picoxiestrobina, fludioxonil, pirimetanil, mepanipirim, ciprodinil, quinoxifen, ferimzona, fluazinam, trifloxiestrobina, dimetomorf, benalaxil, blasticidin-S, fluquinconazol, triciclazol, fluzilazol, derivados de valinamida, como por ejemplo iprovalicarb, flutolanil, guazatina, hexaconazol, himexazol, isoprotiolano, cazugamicina, pencicuron, ftalida, piroquilon, tetraconazol, tifluzamida y carboxina.

Las composiciones según la invención son igualmente útiles para tratar las semillas, por ejemplo de cereales (trigo, centeno, variedades triguales y cebada especialmente), patata, algodón, guisantes, colza, maíz, lino o también semillas de árboles forestales (especialmente resinosos). Se entenderá a este respecto que en el argot del experto en la materia, el término tratamiento de semillas se refiere en realidad al tratamiento de los granos. Las técnicas de aplicación son bien conocidas por el experto en la materia y se pueden utilizar sin inconveniente dentro del alcance de la presente invención. Se podrá citar por ejemplo la aplicación de películas o de revestimientos.

Se ha descubierto de manera totalmente sorprendente que los compuestos de fórmula (I) según la invención son compuestos fungicidas activos sobre una gama muy amplia de hongos fitopatógenos de los cultivos. Esta actividad se revela durante tratamientos preventivos, pero también durante tratamientos curativos. Además, esta actividad se manifiesta muy interesante incluso al emplear dosis bajas de compuestos de fórmula (I).

De manera totalmente sorprendente para compuestos que poseen tal actividad (amplio espectro de acción y bajas dosis empleadas), estos compuestos de fórmula (I) son muy débilmente fitotóxicos o no lo son en absoluto. Es decir poseen una selectividad muy buena frente a las plantas tratadas.

Por último, los compuestos de fórmula (I) tienen un comportamiento muy favorable en relación con el medio ambiente en el sentido de que son muy débilmente ecotóxicos o no lo son en absoluto.

Así, la invención tiene por objeto adicional un procedimiento de lucha, a título curativo o preventivo, contra los hongos fitopatógenos de los cultivos.

222
266
Z

caracterizado porque las semillas, las hojas o los troncos de las plantas o el suelo donde brotan o son susceptibles de brotar estas plantas, se tratan por aplicación, pulverización o inyección de una cantidad eficaz (agronómicamente eficaz) y no fitotóxica de una materia activa de fórmulas (I) o una de sus sales aceptables en agricultura o un complejo metálico o metaloide de este compuesto igualmente aceptable en agricultura, con preferencia en forma de una composición fungicida según la invención.

Por "cantidad eficaz y no fitotóxica", se entiende una cantidad de composición según la invención suficiente para permitir la represión o la destrucción de los hongos presentes o susceptibles de aparecer en los cultivos, y que no entrañan para los cultivos mencionados ningún síntoma notable de fitotoxicidad. Tal cantidad es susceptible de variar dentro de amplios límites dependiendo del hongo que haya de combatir, el tipo de cultivo, las condiciones climáticas y los compuestos comprendidos en la composición fungicida según la invención. Esta cantidad puede ser determinada por ensayos sistemáticos en campo, a la disposición del experto en la materia.

La dosis de composición aplicada es, por lo general, de manera ventajosa tal que la dosis de materia activa esté comprendida entre 2 y 200 g de materia activa por 100 kg de semillas, con preferencia entre 3 y 150 g por 100 kg en el caso de los tratamientos de semillas.

En el caso de los tratamientos de plantas, generalmente se aplican dosis de 10 a 800 g/ha, con preferencia 50 a 300 g/ha en tratamiento foliar. Se entenderá que estas dosis se dan a título puramente ilustrativo para las necesidades de la presente invención.

Así, el experto en la materia podrá evaluar por sí mismo las dosis precisas de materias activas que hay que aplicar, según la naturaleza y el grado de desarrollo de los cultivos, según la naturaleza de las enfermedades que hay que erradicar y su estado de infestación, así como de las condiciones edáficas y climáticas presentes en el terreno en el momento o antes o después del o de los tratamientos.

Igualmente, el número y la frecuencia de los tratamientos podrá variar en función de los mismos criterios señalados anteriormente. Así, el experto en la materia juzgará oportuno efectuar uno o varios tratamientos de manera preventiva, es decir antes de la aparición de las enfermedades, asociados o no asociados con uno o varios tratamientos curativos, destinados a erradicar las enfermedades que ya han aparecido.

273
267
D

La invención se refiere por último a un método de protección a título preventivo o curativo de los productos de multiplicación de las plantas, así como de las plantas resultantes, contra las enfermedades fúngicas, caracterizado porque dichos productos se recubren con una dosis eficaz y no fitotóxica de una composición según la invención.

Entre los productos de las multiplicaciones de las plantas referidos, se pueden citar especialmente las semillas o granos, y los tubérculos.

Como se ha indicado aquí anteriormente, las modalidades de recubrimiento de los productos de multiplicación de las plantas, especialmente de las semillas, son bien conocidas en la técnica y se recurre en particular a las técnicas de aplicación de película o revestimiento.

Los productos y las composiciones según la invención se pueden aplicar también en aplicación foliar a los cultivos vegetales.

Entre las plantas consideradas por el método según la invención se pueden citar a título de ejemplos no limitativos:

- el trigo, en lo que concierne a la lucha contra las siguientes enfermedades de las semillas: las fusariosis (*Microdochium nivale* y *Fusarium roseum*), los tizones (*Tilletia caries*, *Tilletia controversa* o *Tilletia indica*), la septoriosis (*Septoria nodorum*);

- el trigo, en lo que concierne a la lucha contra las siguientes enfermedades de las partes aéreas de las plantas: cercosporiosis (*Pseudocercospora herpotrichoides*), pietín (*Gaeumannomyces graminis*), fusariosis del pie (*F. culmorum*, *F. graminearum*), fusariosis de las espigas (*F. culmorum*, *F. graminearum*, *Microdochium nivale*), helmintosporiosis (*Pyrenophora tritici-repentis*) viruela (*Rhizoctonia cerealis*), oídio (*Erysiphe graminis forma specie tritici*), rollas (*Puccinia striiformis* y *Puccinia recondita*) y septoriosis (*Septoria tritici* y *Septoria nodorum*);

- trigo y cebada, en lo que concierne a la lucha contra las enfermedades bacterianas y virales, por ejemplo clorosis nanisante de la cebadas.

- cebada, en lo que concierne a la lucha contra las siguientes enfermedades de las semillas: helmintosporiosis (*Pyrenophora graminea*, *Pyrenophora teres* y *Cochliobolus sativus*), carbón desnudo (*Ustilago nuda*) y fusariosis (*Microdochium nivale* y *Fusarium roseum*),

- cebada, en lo que concierne a la lucha contra las siguientes enfermedades

27A
268
E

de las plantas aéreas de las plantas: cercosporiosis (*Pseudocercospora herpotrichoïdes*), helmintosporiosis (*Pyrenophora teres* y *Cochliobolus sativus*), oídio (*Erysiphe graminis forma specie hordei*), rolla enana (*Puccinia hordei*) y rincosporiosis (*Rhynchosporium secalis*);

- patata, en lo que concierne a la lucha contra las enfermedades de los tubérculos, (especialmente *Helminthosporium solani*, *Phoma tuberosa*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium solani*), mildíu (*Phytophthora infestans*) y ciertas virosis (virus Y);

- patata, en lo que concierne a la lucha contra las siguientes enfermedades de las hojas: alternariosis (*Alternaria solani*), mildíu (*Phytophthora infestans*);

- algodón, en lo que concierne a la lucha contra las siguientes enfermedades de las plantas jóvenes obtenidas a partir de semillas: enfermedades de los semilleros y necrosis del cuello (*Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*), la podredumbre negra de las raíces (*Thielaviopsis basicola*);

- cultivos proteaginosos, por ejemplo el guisante, en lo que concierne a la lucha contra las siguientes enfermedades de las semillas: antracnosis (*Ascochyta pisi*, *Mycosphaerella pinodes*), fusariosis (*Fusarium oxysporum*), podredumbre gris (*Botrytis cinerea*), mildíu (*Peronospora pisi*);

- cultivos oleaginosos, por ejemplo colza, en lo que concierne a la lucha contra las siguientes enfermedades de las semillas: *Phoma lingam*, *Alternaria brassicae*, *Sclerotinia sclerotiorum*;

- maíz, en lo que concierne a la lucha contra las enfermedades de las semillas: (*Rhizopus* sp., *Penicillium* sp., *Trichoderma* sp., *Aspergillus* sp. y *Gibberella fujikuroi*);

- lino, en lo que concierne a la lucha contra la enfermedad de las semillas: *Alternaria linicola*;

- árboles forestales, en lo que concierne a la lucha contra las enfermedades de los semilleros (*Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani*).

- cultivos de leguminosas, en lo que concierne a la lucha contra las siguientes enfermedades de las semillas o de las plantas jóvenes obtenidas a partir de semillas: enfermedad de los semilleros y necrosis del cuello (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium roseum*, *Rhizoctonia solani*, *Pythium* sp).

- cultivos de leguminosas, en lo que concierne a la lucha contra las siguientes enfermedades de las partes aéreas: la podredumbre gris (*Botrytis* sp.), oídio

275
209
E

(especialmente *Erysiphe cichoracearum*, *Sphaerotheca fuliginea*, *Leveillula taurica*), fusariosis (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium roseum*), cladosporiosis (*Cladosporium sp.*), alternariosis (*Alternaria sp.*), antracnosis (*Colletotrichum sp.*), septoriosis (*Septoria sp.*), viruela (*Rhizoctonia solani*), mildiu (por ejemplo *Bremia lactucae*, *Peronospora sp.*, *Pseudoperonospora sp.*, *Phytophthora sp.*).

- árboles frutales, en lo que concierne a enfermedades de las partes aéreas: moniliosis (*Monilia fructigena*), roña (*Venturia inaequalis*), oídio (*Sphaerotheca fructigena*).

- vid, en lo que concierne a las enfermedades de las hojas: especialmente la podredumbre gris (*Botrytis cinerea*), oídio (*Uncinula necator*), roña negra (*Guignardia biwelli*), mildiu (*Plasmopara viticola*)

- remolacha, en lo que concierne a las siguientes enfermedades de las partes aéreas: cercosporiosis (*Cercospora beticola*), oídio (*Erysiphe beticola*), ramulariosis (*Ramularia beticola*).

El trigo y la cebada son los vegetales preferidos para poner en práctica el método según la invención.

La presente invención se refiere igualmente al tratamiento de plantas genéticamente modificadas con los compuestos según la invención o las composiciones agroquímicas según la invención. Las plantas genéticamente modificadas son plantas en cuyo genoma se ha integrado de manera estable un gen heterólogo que codifica una proteína de interés.

Por gen heterólogo que codifica una proteína de interés, se entiende esencialmente según la invención los genes que confieren nuevas propiedades agronómicas a la planta transformada, o los genes que mejoran la calidad agronómica de la planta transformada.

Entre los genes que confieren nuevas propiedades agronómicas a las plantas transformadas, se pueden citar los genes que confieren tolerancia a ciertos herbicidas, los que confieren resistencia a ciertos insectos, los que confieren tolerancia a ciertas enfermedades, etc. Tales genes están descritos especialmente en las Solicitudes de Patente WO 91/02071 y WO 95/06128.

Entre los genes que confieren tolerancia a ciertos herbicidas, se pueden citar el gen *Bar* que confiere tolerancia a bialafos, el gen que codifica una EPSPS apropiada que confiere resistencia a herbicidas que tienen EPSPS como blanco, como

276
270

2

el glifosato y sus sales (documentos US 4.535.060, US 4.769.061, US 5.094.945, US 4.940.835, US 5.188.642, US 4.971.908, US 5.145.783, US 5.310.667, US 5.312.910, US 5.627.061, US 5.633.435, FR 2 736 926), el gen que codifica glifosato-óxido-reductasa (US 5.463.175), o también un gen que codifica una HPPD que confiere tolerancia a los herbicidas que tiene por blanco HPPD como los isoxazoles, especialmente isoxafutol (documentos FR 95 06800, FR 95 13570), dicetonitrilos (documentos EP 496 630, EP 496 631) o tricetonas, especialmente sulcotriona (documentos EP 625 505, EP 625 508, US 5.506.195). Tales genes que codifican una HPPD que confiere tolerancia a los herbicidas que tienen por blanco HPPD están descritos en la Solicitud de Patente WO 96/38567.

En el caso de los genes que codifican EPSPS o HPPD, y más particularmente para los genes mencionados anteriormente, la secuencia que codifica estas enzimas está precedida ventajosamente por una secuencia que codifica un péptido de tránsito, en particular el péptido de tránsito llamado péptido de tránsito optimizado, descrito en los documentos US 5.510.471 o US 5.633.448.

Entre los genes que confieren nuevas propiedades de resistencia a los insectos, se citarán más particularmente los genes que codifican proteínas *Bt* ampliamente descritas en la bibliografía y bien conocidas por los expertos en la materia. También se citarán los genes que codifican proteínas extraídas de bacterias como *Photobacterium* (documentos WO 97/17432 y WO 98/08932).

Entre los genes que confieren nuevas propiedades de resistencia a enfermedades se citarán especialmente los genes que codifican quitinasas, glucanasas, oxalato-oxidasa, estando todas estas proteínas y sus secuencias codificantes ampliamente descritas en la bibliografía, o también los genes que codifican péptidos antibacterianos y/o antifúngicos, en particular péptidos de menos de 100 aminoácidos ricos en cisteínas, como las tioninas o defensinas de las plantas, y más particularmente los péptidos líticos de cualquier origen que comprenden uno o varios puentes disulfuro entre las cisteínas y regiones que comprenden aminoácidos básicos, especialmente los péptidos líticos siguientes: androctonina (documentos WO 97/30082 y PCT/FR98/01814, presentado el 18 de Agosto de 1998) o drosomicina (documento PCT/FR98/01462, presentado el 8 de Julio de 1998). Igualmente se citarán los genes que codifican péptidos incitadores fúngicos, en particular las elicinas (Kamoun y col., 1993; Panabières y col., 1995).

277
271

#

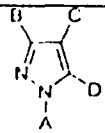
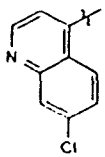
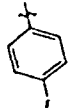
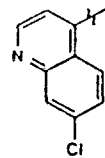
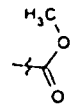
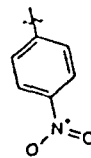
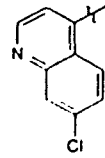
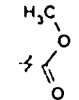
Entre los genes que modifican la constitución de las plantas modificadas, se pueden citar en particular los genes que modifican el contenido y la calidad de ciertos ácidos grasos esenciales (documento EP 666 918) o también el contenido y la calidad de proteínas, en particular en las hojas y/o los granos de dichas plantas. Se citarán en particular los genes que codifican proteínas enriquecidas en aminoácidos sulfurados (Korit, A.A. y col., Eur. J. Biochem. (1991) 195, 329-334; documentos WO 98/20133; WO 97/41239; WO 95/31554; WO 94/20828; WO 92/14822).

La presente invención se refiere muy particularmente al tratamiento de las plantas genéticamente modificadas que comprenden un gen heterólogo que confiere a la planta propiedades de resistencia a las enfermedades. De manera preferente, el gen heterólogo confiere a la planta genéticamente modificada un espectro de actividad complementario del espectro de actividad de los compuestos según la invención.

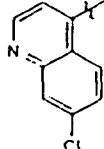
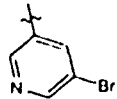
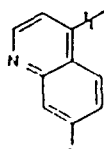
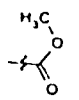
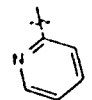
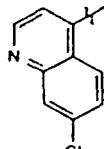
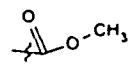
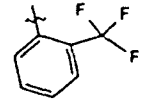
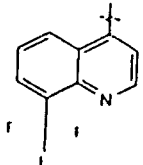
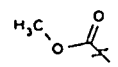
Por espectro complementario, se entiende, según la invención, un espectro de actividad para el gen heterólogo distinto del espectro de actividad de los compuestos según la invención, o un espectro de actividad referido a agentes infecciosos idénticos, pero que permite una represión idéntica o mejorada con menores dosis de aplicación de los compuestos según la invención.

La Tabla siguiente ilustra de manera no limitativa los ejemplos de compuestos fungicidas según la invención (los diferentes compuestos han sido analizados por espectrometría de masas; la columna « Masa observada » facilita la masa +1 o la masa -1 del pico molecular observado):

(Masse théorique = Masa teorica / Masse observée = Masa observada)

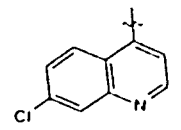
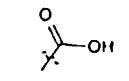
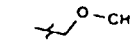
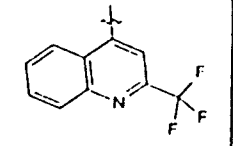
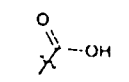
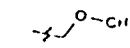
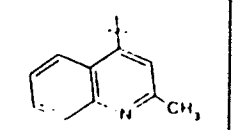
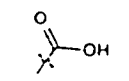
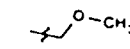
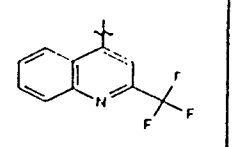
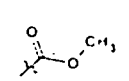
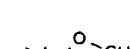
						
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
1		H			381	
2		H			408	
3		H			301	

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
4		H			363	
5		H			329	
6		H			331	332 (M+1)
7		H			453	

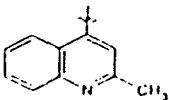
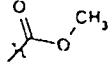
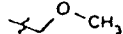
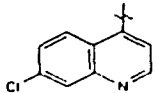
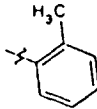
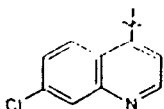
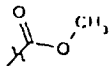
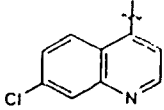
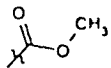
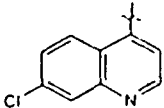
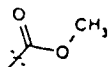
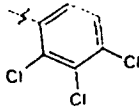
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
8		H			442	
9		H			364	
10		H			431	
11				H	365	366 (M+1)

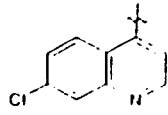
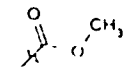
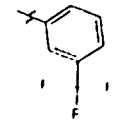
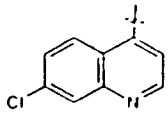
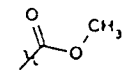
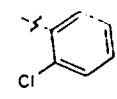
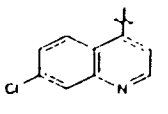
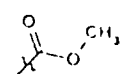
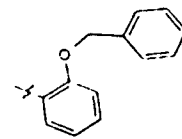
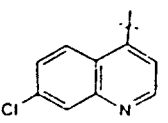
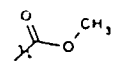
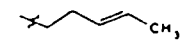
247

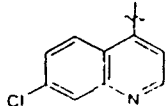
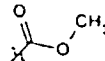
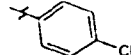
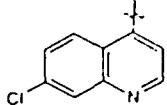
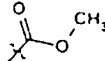
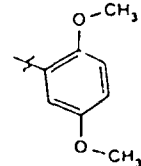
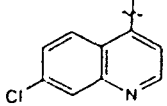
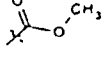
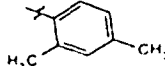
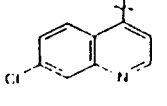
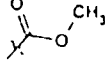
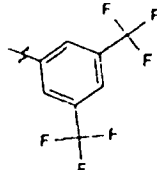
280

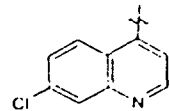
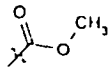
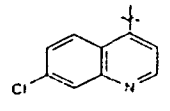
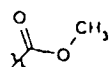
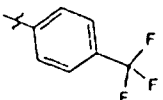
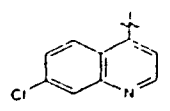
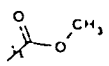
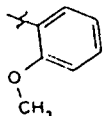
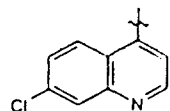
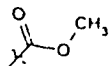
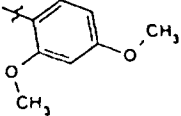
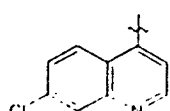
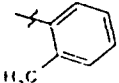
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
12		H			317	
13		H			351	
14		H			297	
15		H			365	

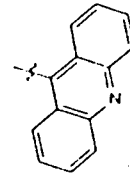
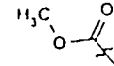
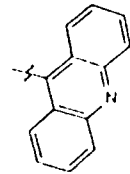
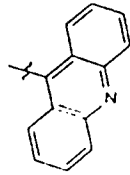
13

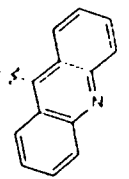
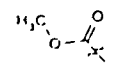
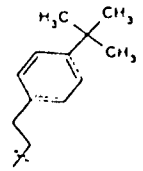
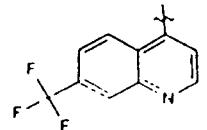
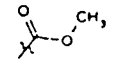
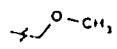
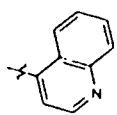
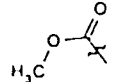
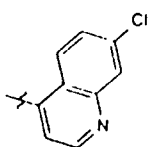
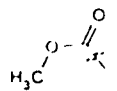
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
16		H			311	
17		H			377	
18		H			381	
19		H			315	
20		H			465	

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
21		H			431	
22		H			397	
23		H			469	
24		H			355	

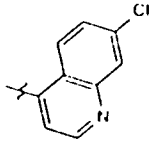
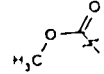
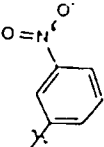
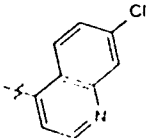
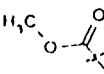
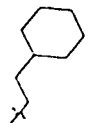
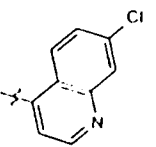
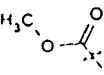
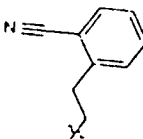
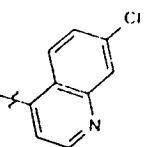
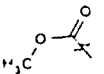
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
25		H			397	
26		H			423	
27		H			391	
28		H			499	

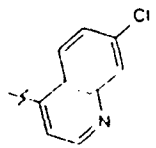
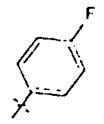
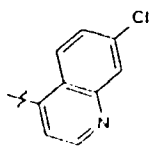
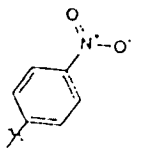
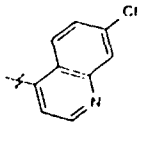
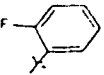
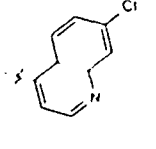
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
29		H			329	
30		H			431	
31		H			393	
32		H			423	
33		H			363	

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
34		H			331	
35		H			373	
36		H			399	

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
37		H			463	
38		H			365	366 (M+1)
39		H			297	
40		H			364	

Handwritten marks and signatures at the bottom right of the page.

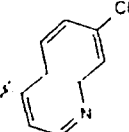
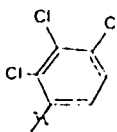
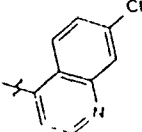
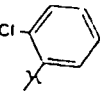
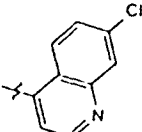
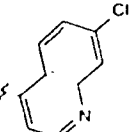
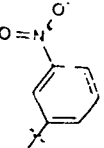
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
41		H			408	
42		H			397	
43		H			416	
44		H			357	

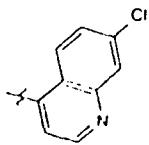
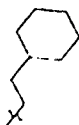
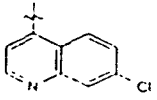
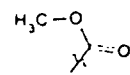
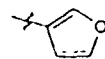
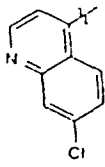
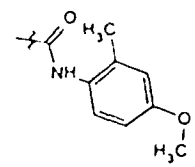
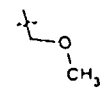
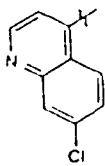
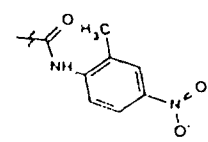
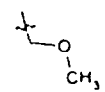
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
45		H			367	368 (M+1)
46		H			394	393 (M-1)
47		H			367	368 (M+1)
48		H			301	300 (M-1)

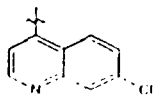
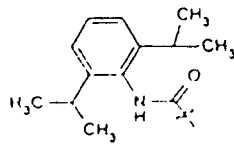
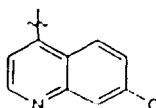
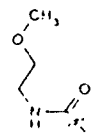
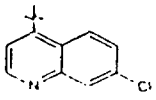
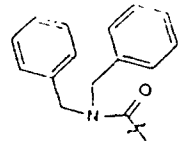
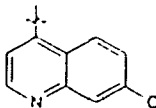
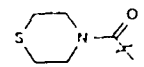
51

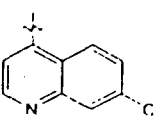
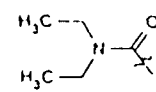
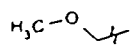
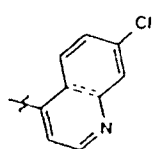
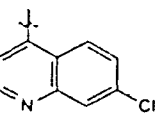
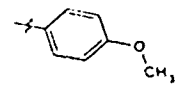
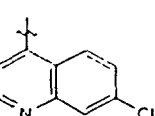
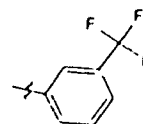
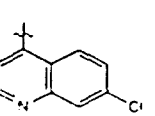
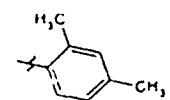
38

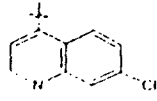
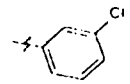
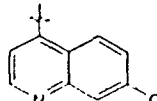
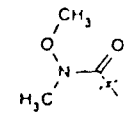
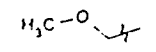
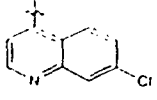
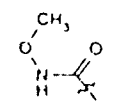
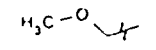
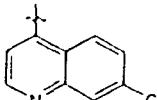
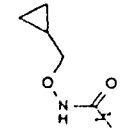
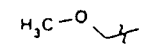
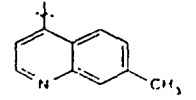
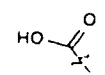
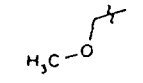
38

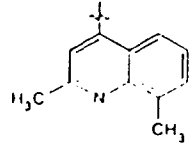
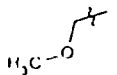
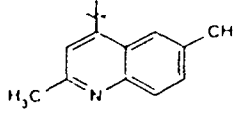
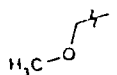
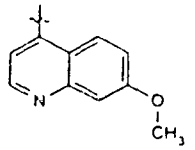
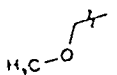
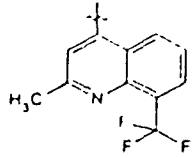
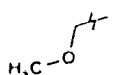
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
49		H			451	452 (M+1)
50		H			383	384 (M+1)
51		H			315	316 (M+1)
52		H			394	395 (M+1)

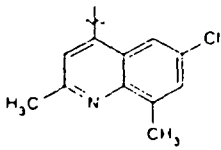
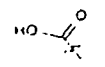
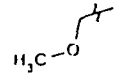
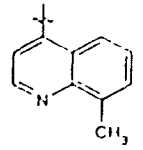
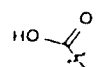
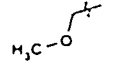
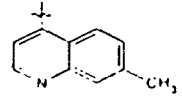
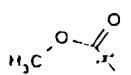
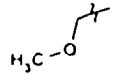
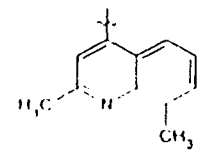
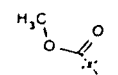
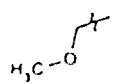
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
53		H			383	384 (M+1)
54		H			353	
55		H			436	
56		H			451	

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
57		H		$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$	476	
58		H		$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$	374	
59		H		$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$	496	
60		H		$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$	402	

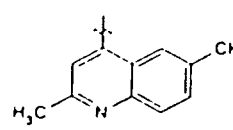
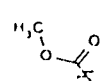
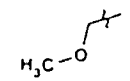
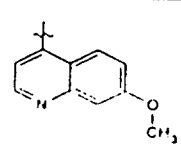
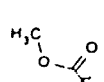
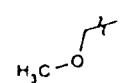
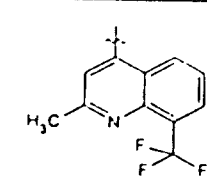
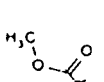
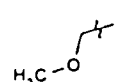
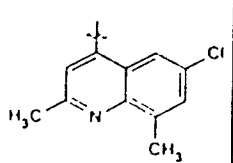
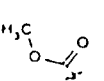
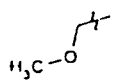
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
61		H			372	373 (M+1)
62		H			349	350 (M+1)
63		H			379	380 (M+1)
64		H			417	418 (M+1)
65		H			377	376 (M-1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
66		H			383	384 (M+1)
67		H			360	361 (M+1)
68		H			346	347 (M+1)
69		H			386	387 (M+1)
70		H			297	

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
71		H			311	
72		H			311	
73		H			313	
74		H			365	

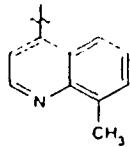
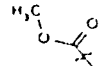
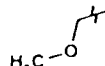
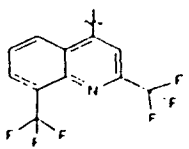
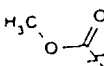
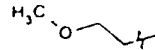
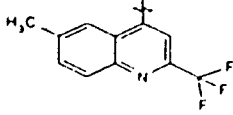
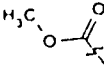
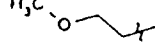
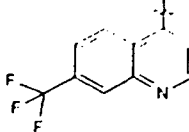
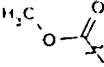
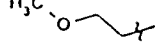
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
75		H			345	
76		H			297	
77		H			311	
78		H			325	

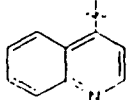
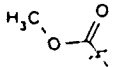
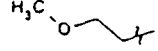
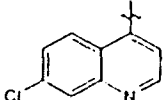
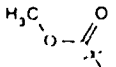
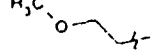
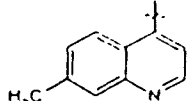
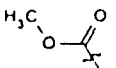
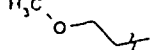
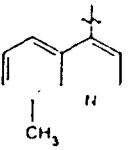
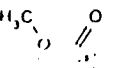
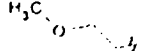
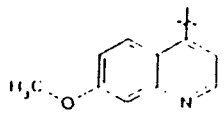
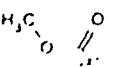
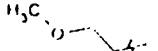
296

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
79		H			325	
80		H			327	
81		H			379	
82		H			359	

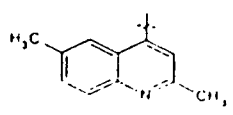
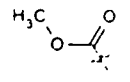
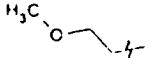
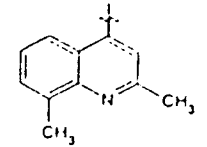
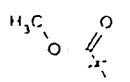
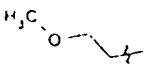
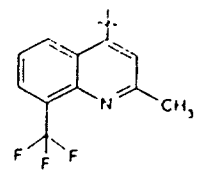
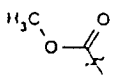
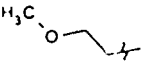
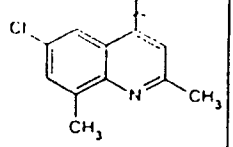
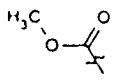
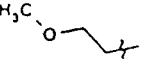
77

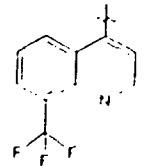
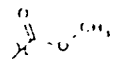
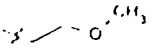
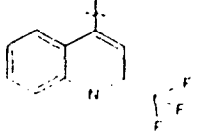
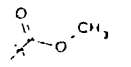
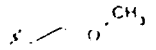
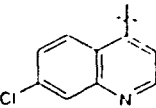
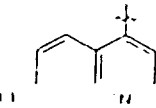
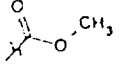
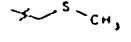
t. 50

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
83		H			311	
84		H			447	448 (M+1)
85		H			393	394 (M+1)
86		H			379	380 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
87		H			311	312 (M+1)
88		H			345	
89		H			325	
90		H			325	
91		H			341	

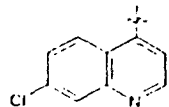
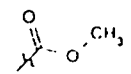
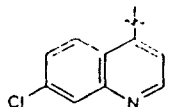
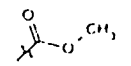
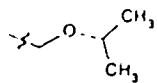
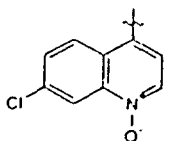
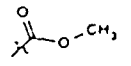
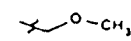
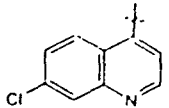
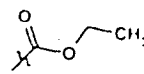
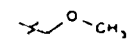
26 28

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
92		H			339	
93		H			339	
94		H			393	
95		H			373	

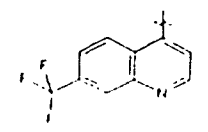
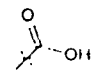
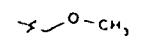
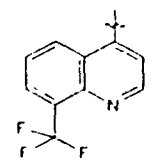
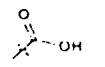
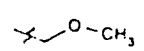
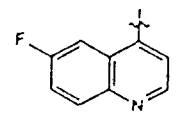
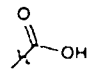
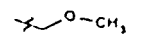
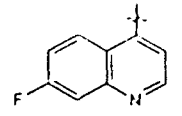
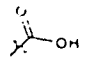
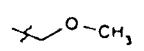
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
96		H			379	380 (M+1)
97		H			379	380 (M+1)
98		H ₂ N ⁺		H	269	
99		H			347	

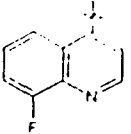
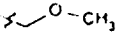
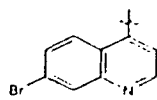
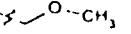
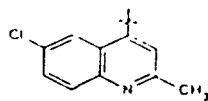
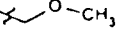
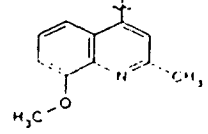
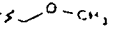
12

121

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
100		H			379	380 (M+1)
101		H			359	360 (M+1)
102		H			347	
103		H			345	346 (M+1)

302

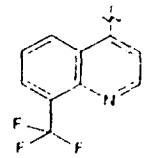
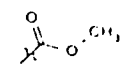
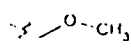
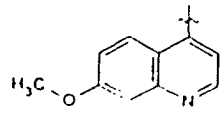
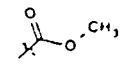
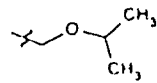
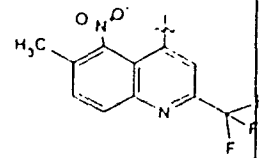
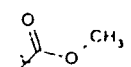
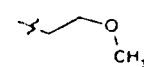
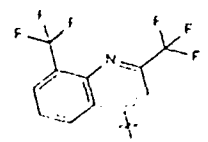
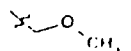
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
104		H			351	
105		H			351	
106		H			301	
107		H			301	

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
108		H			301	
109		H			361	
110		H			331	
111		H			327	

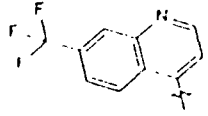
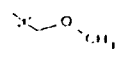
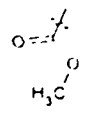
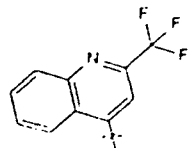
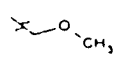
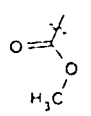
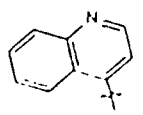
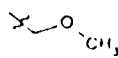
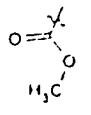
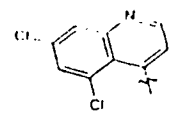
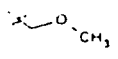
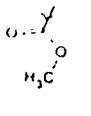
2X

364

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
112		H			331	
113		H			325	
114		H			361	
115			H		315	

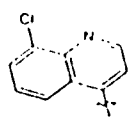
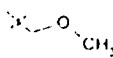
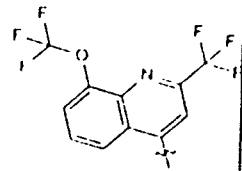
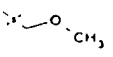
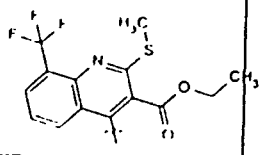
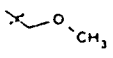
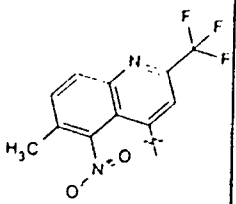
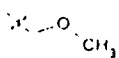
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
116		H			365	
117		H			355	356 (M+1)
118		H			438	439 (M+1)
119				H	433	434 (M+1)

22 356

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
120				H	365	366 (M+1)
121				H	365	366 (M+1)
122				H	297	298 (M+1)
123				H	365	366 (M+1)

77

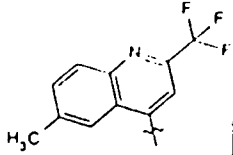
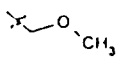
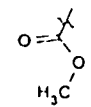
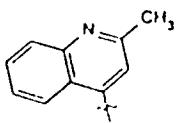
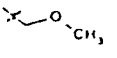
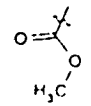
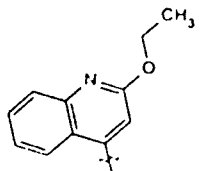
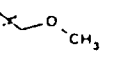
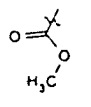
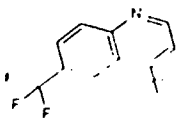
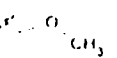
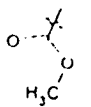
202

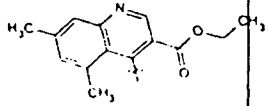
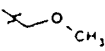
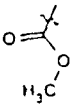
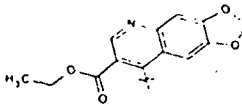
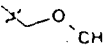
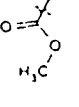
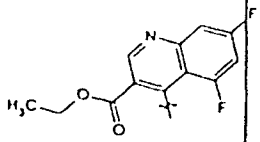
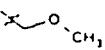
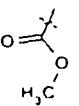
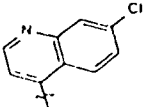
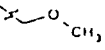
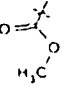
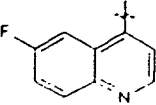
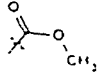
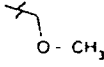
n°	A	B
124		
125		
126		
127		

C	D	Masa teórica	Masa observada
	H	331	330 (M-1)
	H	449	450 (M+1)
	H	483	484 (M+1)
	H	424	425 (M+1)

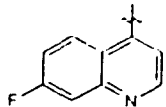
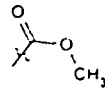
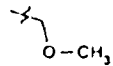
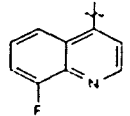
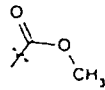
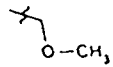
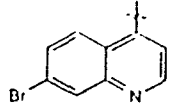
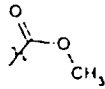
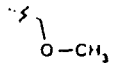
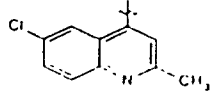
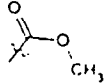
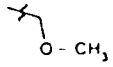
302

302

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
128				H	379	380 (M+1)
129				H	311	312 (M+1)
130				H	341	340 (M-1)
131				H	365	366 (M+1)

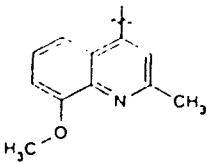
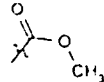
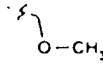
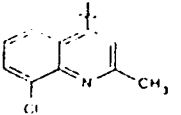
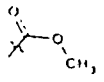
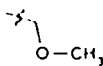
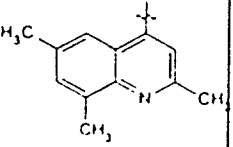
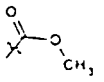
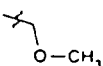
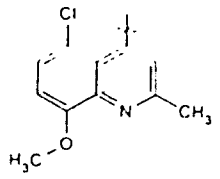
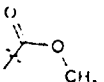
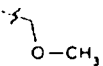
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
132				H	397	398 (M+1)
133				H	413	414 (M+1)
134				H	405	406 (M+1)
135				H	331	
136		H			315	316 (M+1)

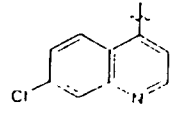
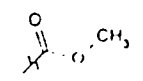
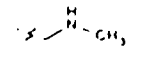
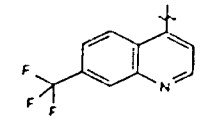
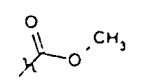
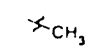
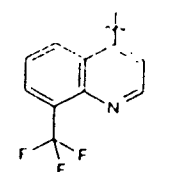
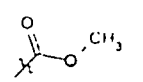
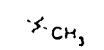
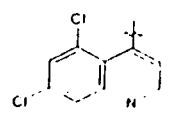
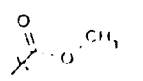
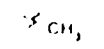
Handwritten signature and date: 9/10

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
137		H			315	316 (M+1)
138		H			315	316 (M+1)
139		H			375	376 (M+1)
140		H			345	346 (M+1)

78

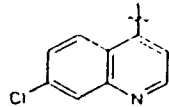
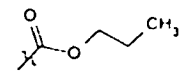
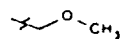
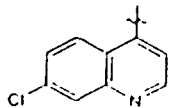
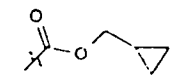
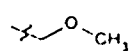
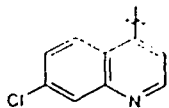
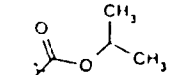
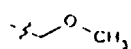
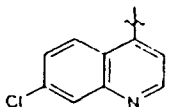
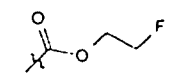
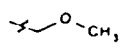
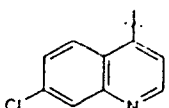
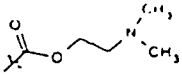
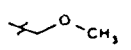
311

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
141		H			341	342 (M+1)
142		H			345	346 (M+1)
143		H			339	340 (M+1)
144		H			375	376 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
145		H			330	331 (M+1)
146		H			335	
147		H			335	
148		H			335	

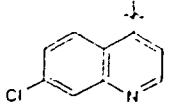
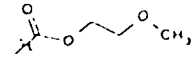
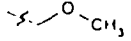
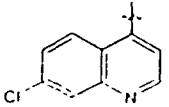
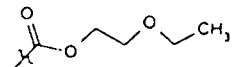
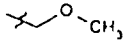
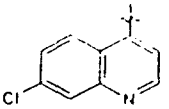
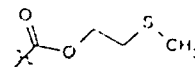
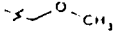
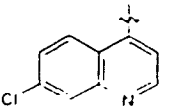
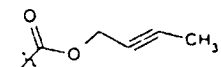
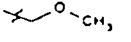
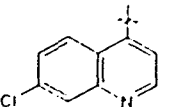
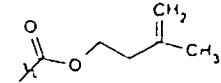
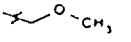
82

313

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
149		H			359	360 (M+1)
150		H			371	372 (M+1)
151		H			359	360 (M+1)
152		H			363	364 (M+1)
153		H			388	389 (M+1)

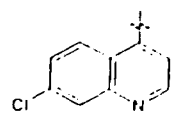
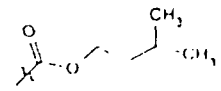
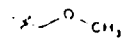
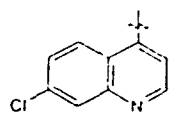
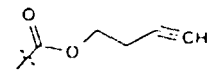
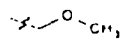
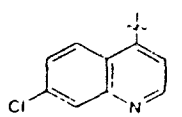
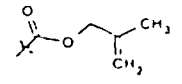
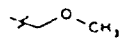
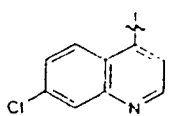
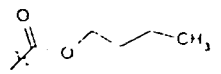
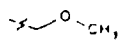
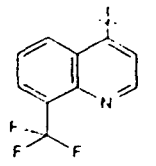
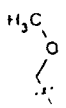
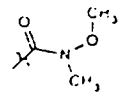
87

314

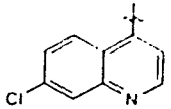
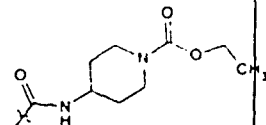
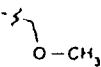
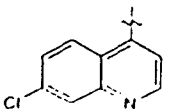
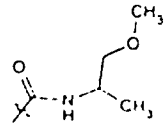
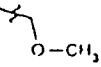
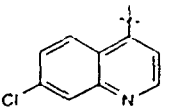
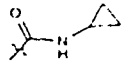
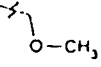
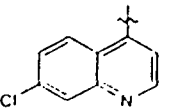
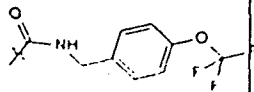
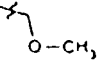
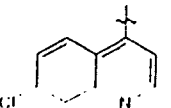
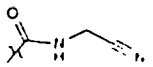
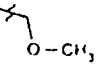
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
154		H			375	376 (M+1)
155		H			389	390 (M+1)
156		H			391	392 (M+1)
157		H			369	370 (M+1)
158		H			385	386 (M+1)

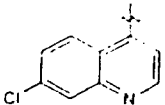
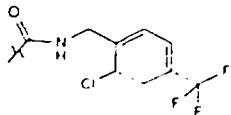
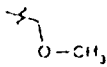
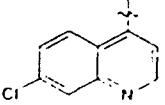
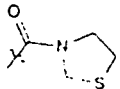
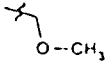
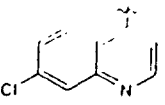
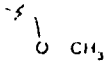
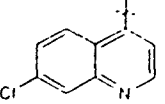
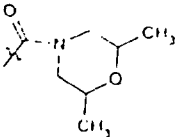
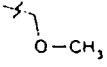
82

45

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
159		H			387	388 (M+1)
160		H			369	370 (M+1)
161		H			371	372 (M+1)
162		H			373	374 (M+1)
163				H	394	395 (M+1)

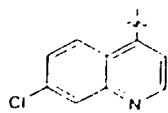
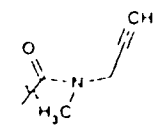
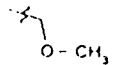
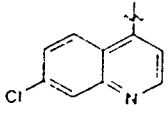
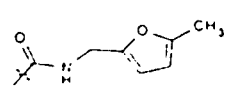
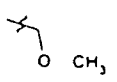
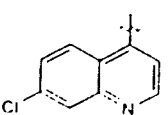
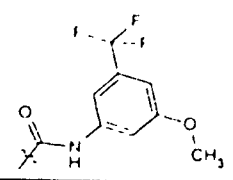
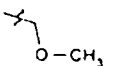
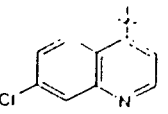
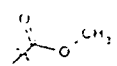
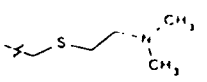
Handwritten signatures and marks at the bottom right of the page.

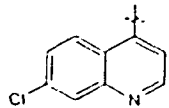
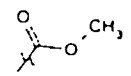
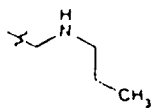
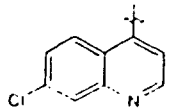
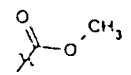
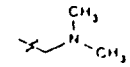
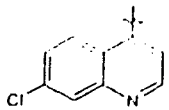
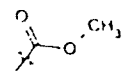
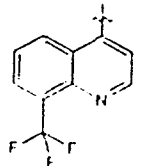
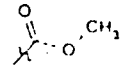
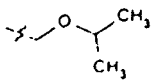
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
164		H			471	472 (M+1)
165		H			388	389 (M+1)
166		H			356	357 (M+1)
167		H			490	491 (M+1)
168		H			355	356 (M+1)

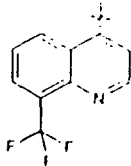
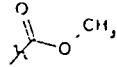
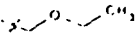
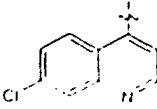
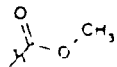
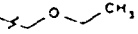
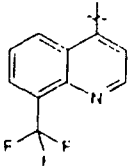
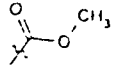
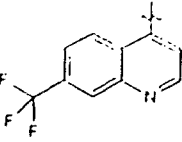
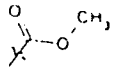
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
169		H			508	509 (M+1)
170		H			388	389 (M+1)
171		H			370	371 (M+1)
172		H			414	415 (M+1)

JSC

312

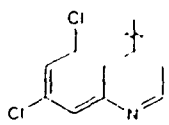
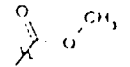
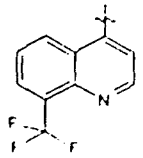
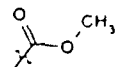
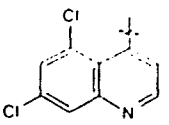
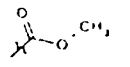
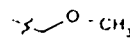
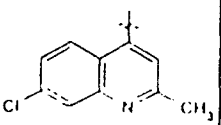
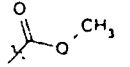
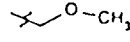
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
173		H			368	369 (M+1)
174		H			410	411 (M+1)
175		H			490	491 (M+1)
176		H			404	405 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
177		H			358	359 (M+1)
178		H			344	345 (M+1)
179		H			376	377 (M+1)
180		H			393	

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
181		H			379	
182		H			345	
183		H			413	
184		H			413	

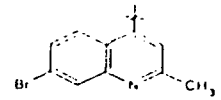
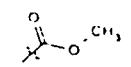
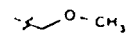
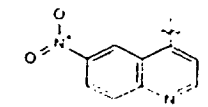
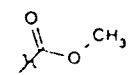
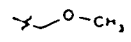
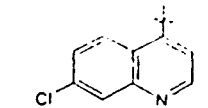
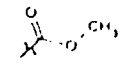
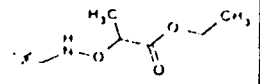
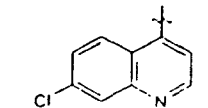
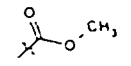
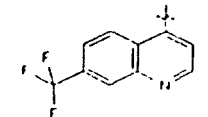
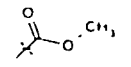
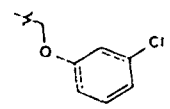
28

27

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
185		H			413	
186		H ₃ C-X		H	335	
187		H			365	366 (M+1)
188		H			345	346 (M+1)

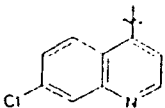
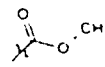
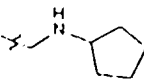
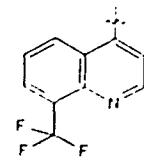
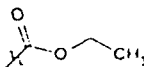
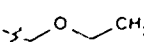
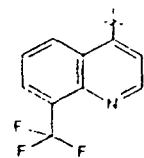
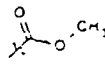
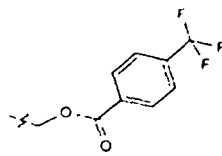
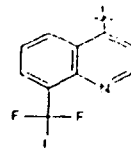
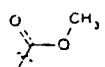
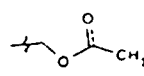
227

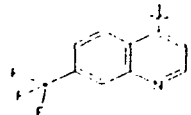
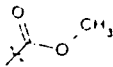
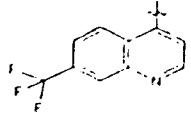
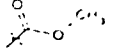
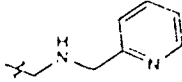
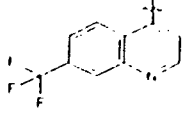
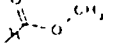
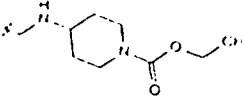
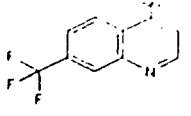
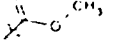
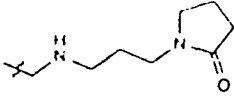
227

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
189		H			389	390 (M+1)
190		H			342	343 (M+1)
191		H			432	433 (M+1)
192		H ₃ C		H	301	
193		H			461	

22

223

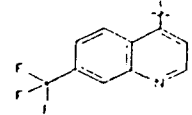
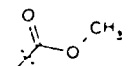
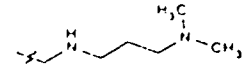
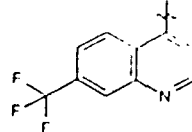
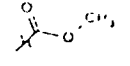
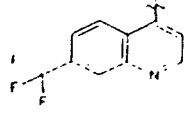
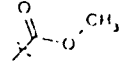
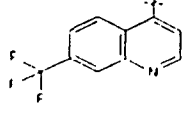
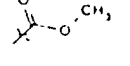
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
194		H			384	
195		H			393	
196		H			523	524 (M+1)
197		H			393	394 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
198		H			463	462 (M-1)
199		H			441	442 (M+1)
200		H			505	506 (M+1)
201		H			475	476 (M+1)

22

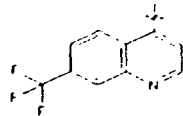
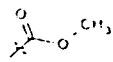
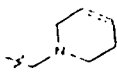
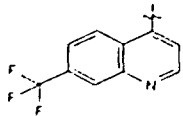
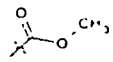
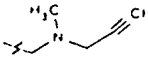
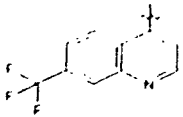
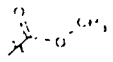
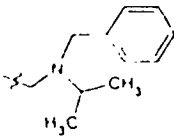
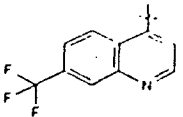
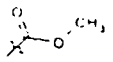
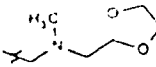
22

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
202		H			422	423 (M+1)
203		H			390	391 (M+1)
204		H			524	525 (M+1)
205		H			542	541 (M-1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
206		H			435	434 (M-1)
207		H			446	447 (M+1)
208		H			422	423 (M+1)
209		H			404	405 (M+1)

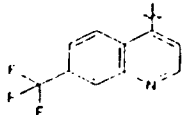
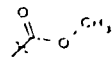
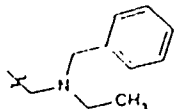
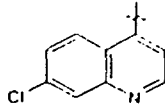
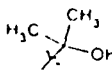
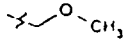
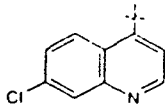
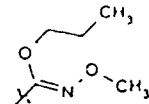
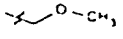
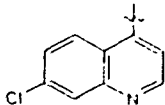
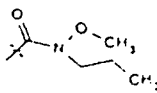
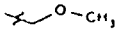
24

321

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
210		H			416	417 (M+1)
211		H			402	403 (M+1)
212		H			482	483 (M+1)
213		H			450	451 (M+1)

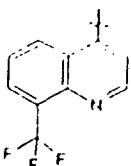
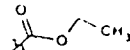
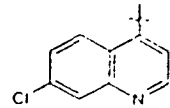
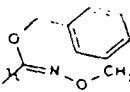
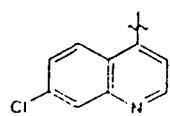
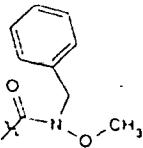
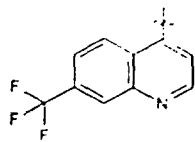
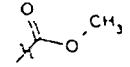
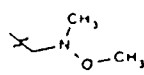
X

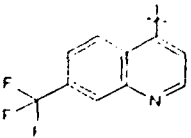
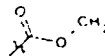
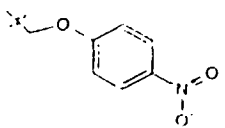
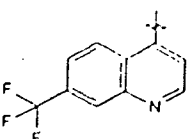
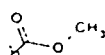
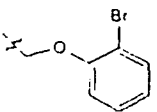
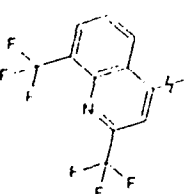
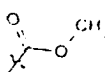
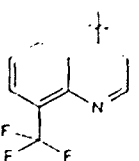
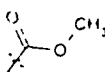
272

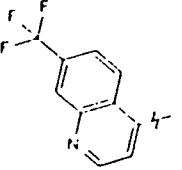
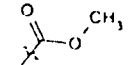
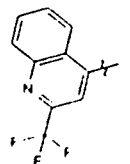
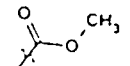
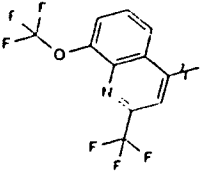
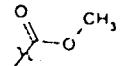
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
214		H			468	469 (M+1)
215		H			331	332 (M+1)
216		H			388	389 (M+1)
217		H			388	389 (M+1)

62

323

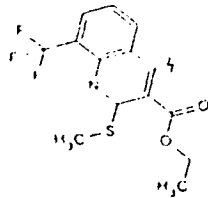
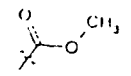
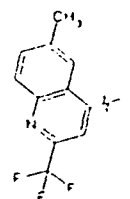
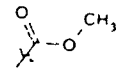
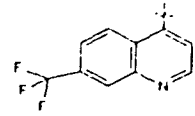
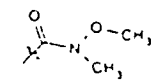
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
218		$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{X}$		H	379	380 (M+1)
219		H		$\text{X}-\text{O}-\text{CH}_3$	436	437 (M+1)
220		H		$\text{X}-\text{O}-\text{CH}_3$	436	437 (M+1)
221		H			394	395 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
222		H			472	473 (M+1)
223		H			505	506 (M+1)
224		X-CH_3		H	403	404 (M+1)
225		$\text{H}_3\text{C-X}$		H	335	336 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa	Masa
					teórica	observada
226		X-CH_3		H	335	336 (M+1)
227		X-CH_3		H	335	336 (M+1)
228		X-CH_3		H	419	420 (M+1)

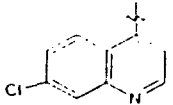
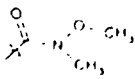
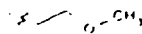
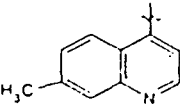
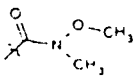
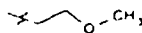
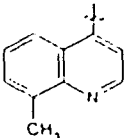
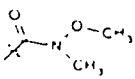
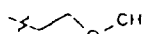
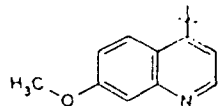
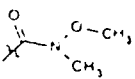
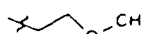
~~70~~

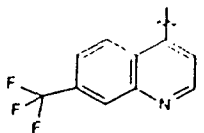
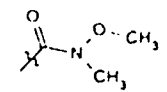
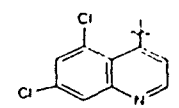
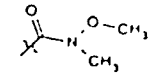
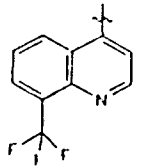
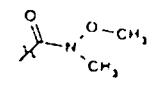
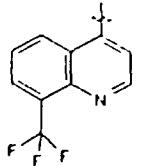
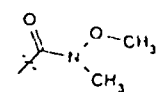
232

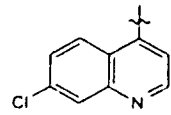
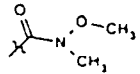
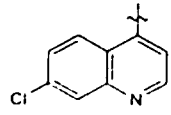
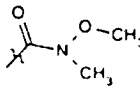
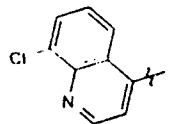
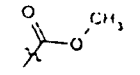
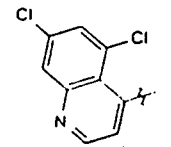
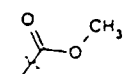
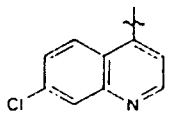
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
229		$\text{X}-\text{CH}_3$		H	453	454 (M+1)
230		$\text{X}-\text{CH}_3$		H	349	350 (M+1)
231		H		$\text{X}-\text{O}-\text{CH}_3$	394	395 (M+1)

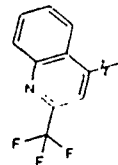
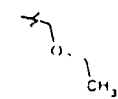
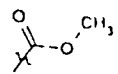
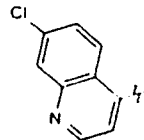
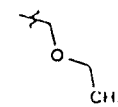
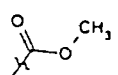
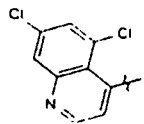
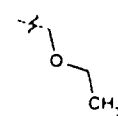
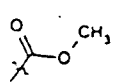
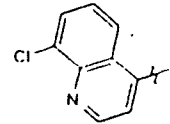
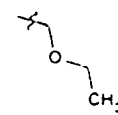
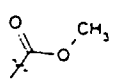
100

100

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
232		H			374	375 (M+1)
233		H			354	355 (M+1)
234		H			354	355 (M+1)
235		H			370	371 (M+1)

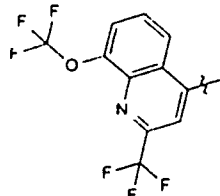
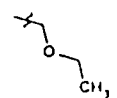
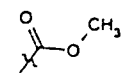
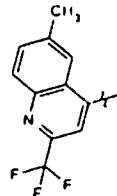
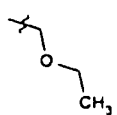
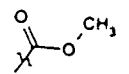
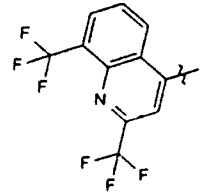
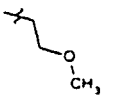
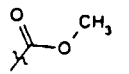
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
236		H		X-CH_3	364	365 (M+1)
237		H		X-CH_3	364	365 (M+1)
238		H		X-CH_3	364	365 (M+1)
239		$\text{H}_3\text{C-X}$		H	364	365 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
240		H		X-CH_3	330	331 (M+1)
241		$\text{H}_3\text{C-X}$		H	330	331 (M+1)
242		X-CH_3		H	301	302 (M+1)
243		X-CH_3		H	335	336 (M+1)
244		$\text{H}_3\text{C-X}$		X-NH_2	283	284 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
248				H	379	380 (M+1)
249				H	345	346 (M+1)
250				H	379	380 (M+1)
251				H	345	346 (M+1)

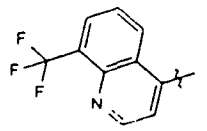
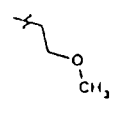
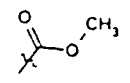
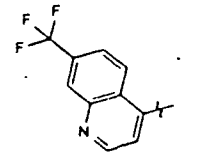
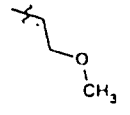
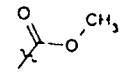
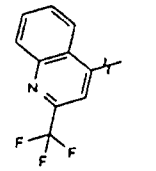
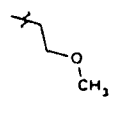
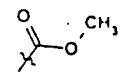
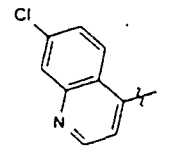
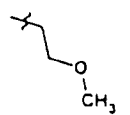
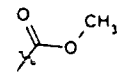
105

332

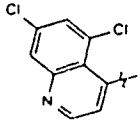
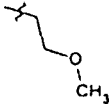
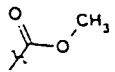
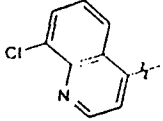
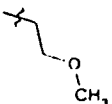
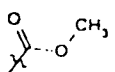
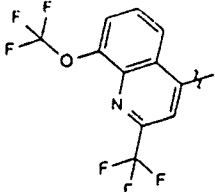
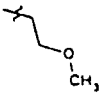
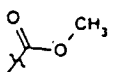
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
252				H	463	464 (M+1)
253				H	393	394 (M+1)
254				H	447	448 (M+1)

106

333

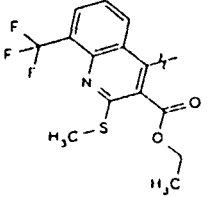
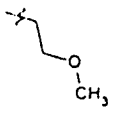
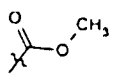
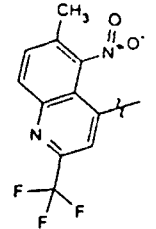
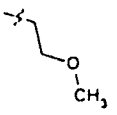
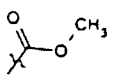
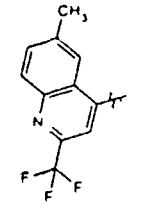
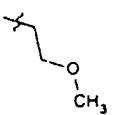
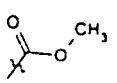
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
255				H	379	380 (M+1)
256				H	379	380 (M+1)
257				H	379	380 (M+1)
258				H	345	346 (M+1)

107
334

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
259				H	379	380 (M+1)
260				H	345	346 (M+1)
261				H	463	464 (M+1)

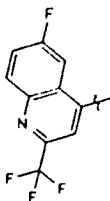
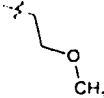
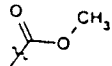
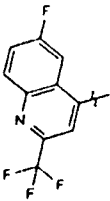
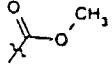
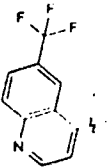
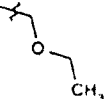
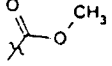
108

335

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
262				H	497	498 (M+1)
263				H	438	437 (M-1)
264				H	393	394 (M+1)

1007

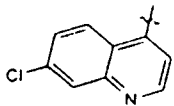
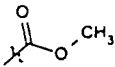
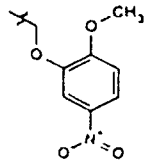
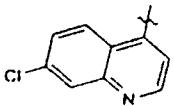
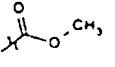
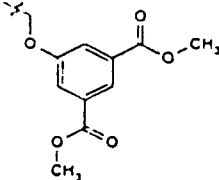
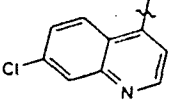
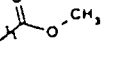
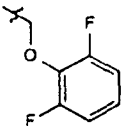
342

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
265				H	397	398 (M+1)
266				H	353	354 (M+1)
267				H	379	380 (M+1)

110

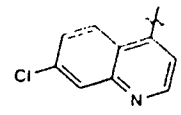
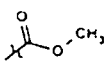
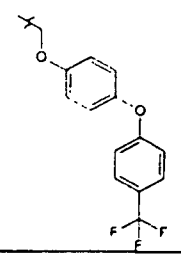
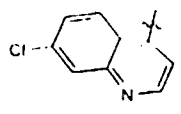
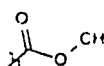
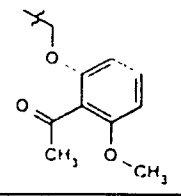
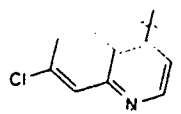
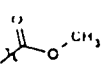
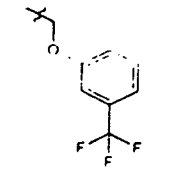
27/3

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
268				H	359	358 (M-1)
269				H	393	394 (M+1)
270				H	407	408 (M+1)
271		H			453	454 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
272		H			468	469 (M+1)
273		H			509	510 (M+1)
274		H			429	430 (M+1)

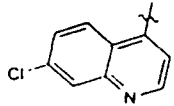
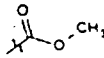
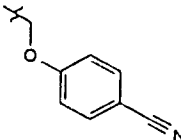
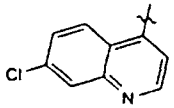
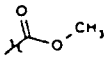
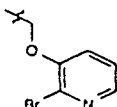
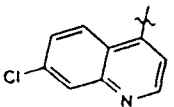
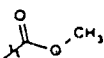
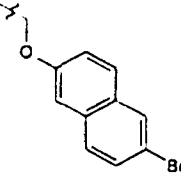
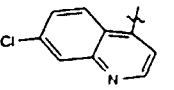
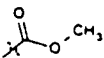
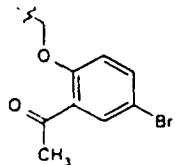
112

112

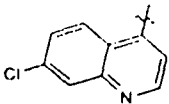
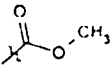
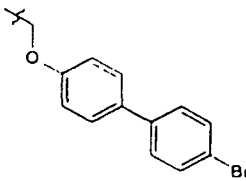
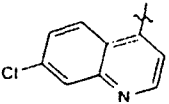
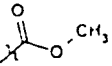
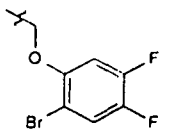
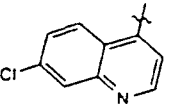
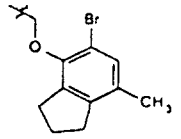
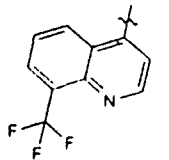
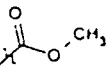
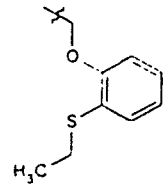
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
275		H			553	554 (M+1)
276		H			465	466 (M+1)
277		H			461	462 (M+1)

113

540

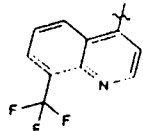
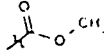
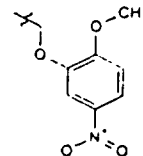
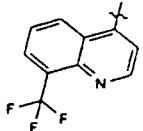
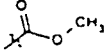
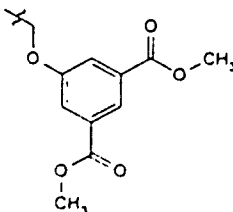
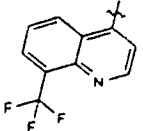
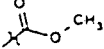
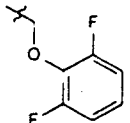
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
278		H			418	419 (M+1)
279		H			472	473 (M+1)
280		H			521	522 (M+1)
281		H			513	514 (M+1)

1127

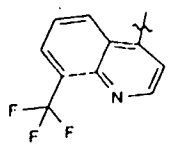
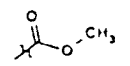
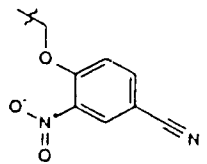
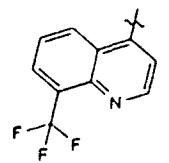
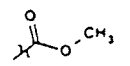
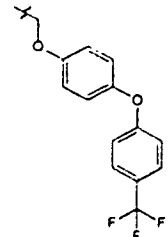
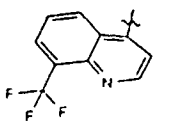
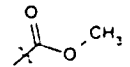
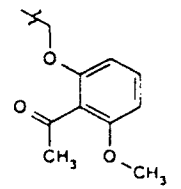
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
282		H			547	548 (M+1)
283		H			507	508 (M+1)
284		H			525	526 (M+1)
285		H			487	488 (M+1)

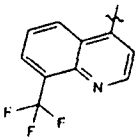
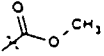
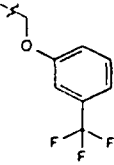
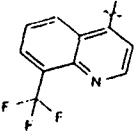
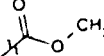
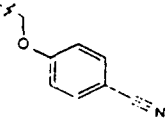
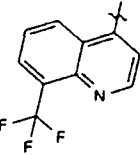
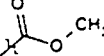
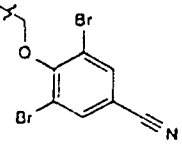
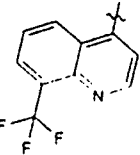
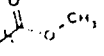
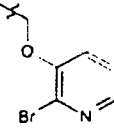
7/8

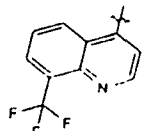
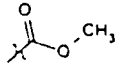
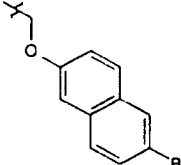
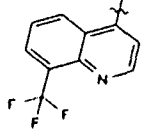
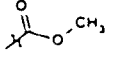
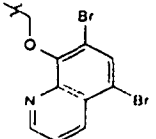
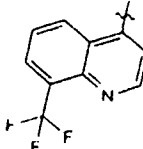
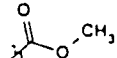
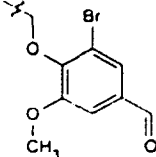
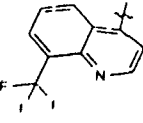
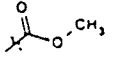
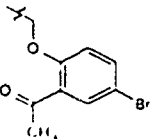
2/8

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
286		H			502	503 (M+1)
287		H			543	544 (M+1)
288		H			463	464 (M+1)

Handwritten signatures and marks at the bottom right of the page.

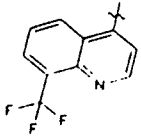
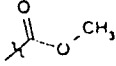
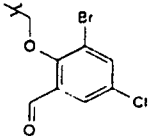
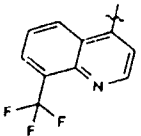
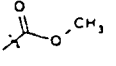
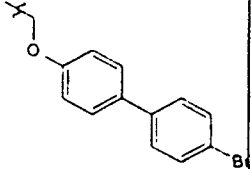
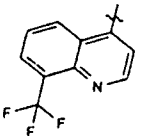
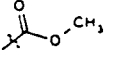
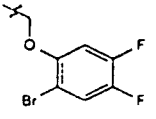
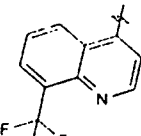
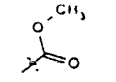
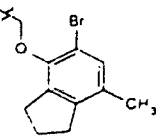
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
289		H			497	498 (M+1)
290		H			587	588 (M+1)
291		H			499	500 (M+1)

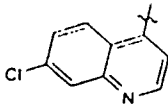
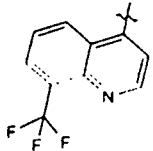
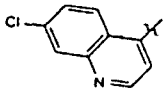
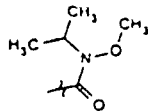
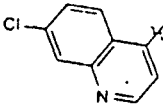
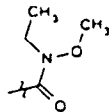
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
292		H			495	496 (M+1)
293		H			452	453 (M+1)
294		H			608	609 (M+1)
295		H			506	507 (M+1)

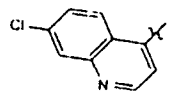
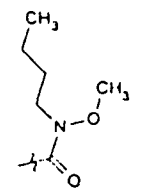
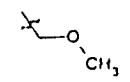
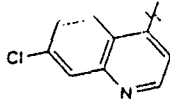
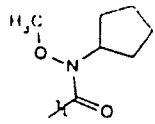
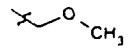
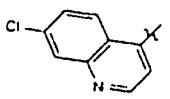
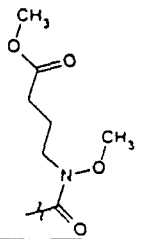
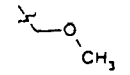
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
296		H			555	556 (M+1)
297		H			634	635 (M+1)
298		H			563	564 (M+1)
299		H			547	548 (M+1)

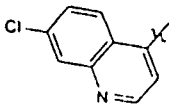
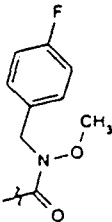
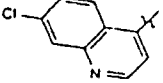
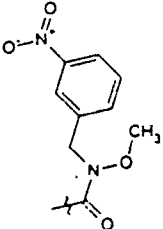
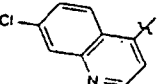
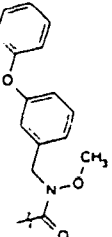
H09

346

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
300		H			567	568 (M+1)
301		H			581	582 (M+1)
302		H			541	542 (M+1)
303		H			559	560 (M+1)

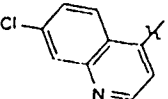
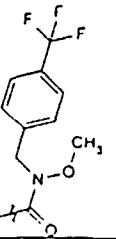
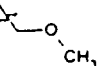
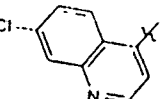
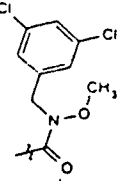
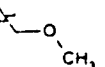
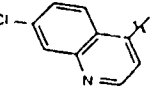
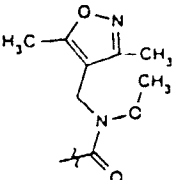
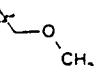
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
304		$\text{H}_3\text{C}-\text{X}$	$\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$	H	268	269 (M+1)
305		$\text{H}_3\text{C}-\text{X}$	$\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{X}-\text{NH}_2$	317	318 (M+1)
306		H		$\text{X}-\text{O}-\text{CH}_3$	388	389 (M+1)
307		H		$\text{X}-\text{O}-\text{CH}_3$	374	375 (M+1)

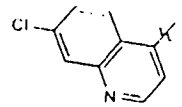
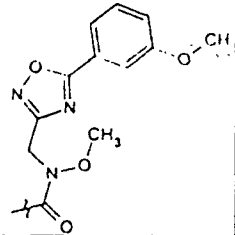
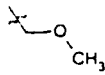
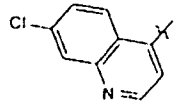
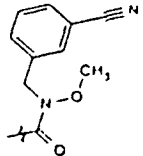
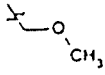
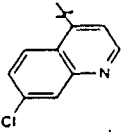
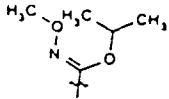
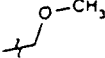
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
308		H			402	403 (M+1)
309		H			414	415 (M+1)
310		H			446	447 (M+1)

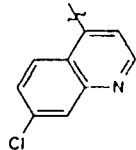
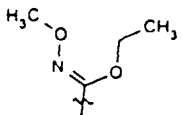
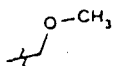
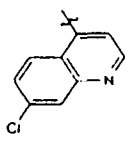
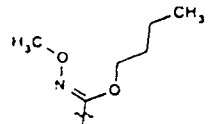
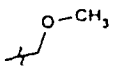
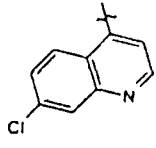
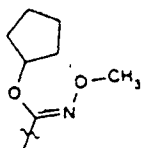
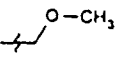
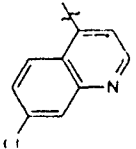
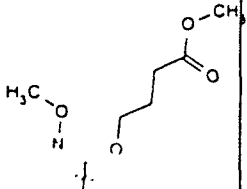
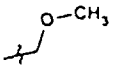
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
311		H			454	455 (M+1)
312		H			481	482 (M+1)
313		H			528	529 (M+1)

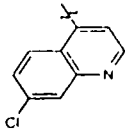
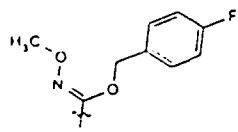
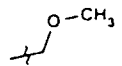
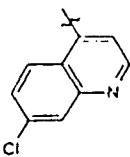
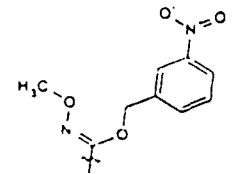
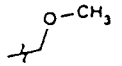
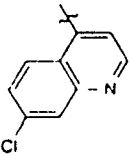
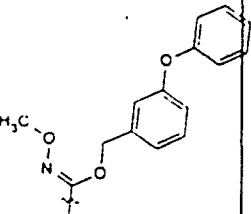
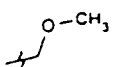
172

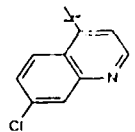
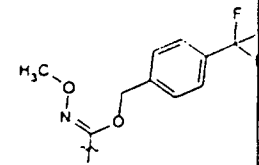
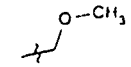
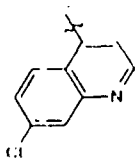
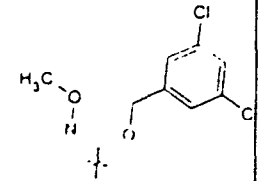
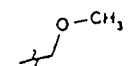
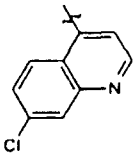
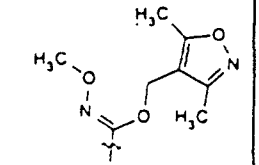
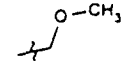
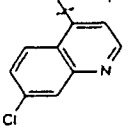
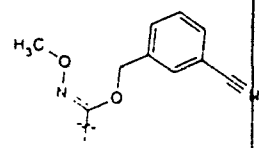
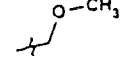
256

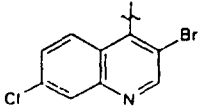
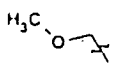
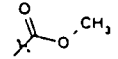
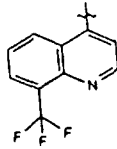
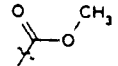
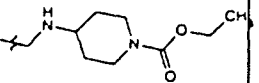
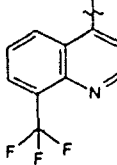
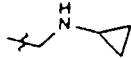
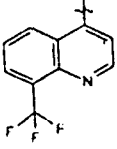
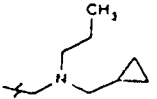
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
314		H			504	505 (M+1)
315		H			504	505 (M+1)
316		H			455	456 (M+1)

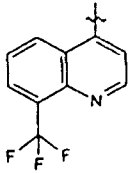
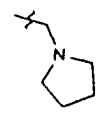
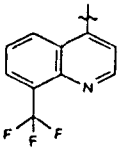
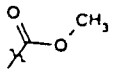
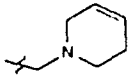
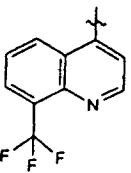
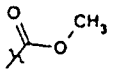
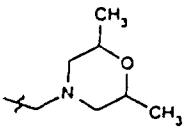
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
317		H			534	535 (M+1)
318		H			461	462 (M+1)
319		H			388	389 (M+1)

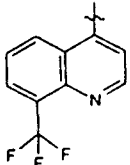
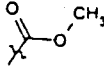
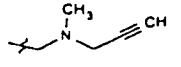
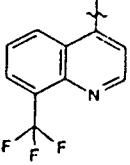
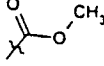
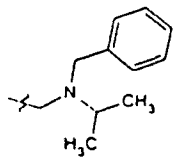
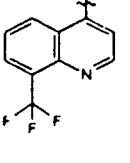
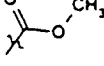
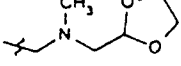
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
320		H			374	375 (M+1)
321		H			402	403 (M+1)
322		H			414	415 (M+1)
323		H			446	447 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
324		H			454	455 (M+1)
325		H			481	482 (M+1)
326		H			528	529 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
327		H			504	505 (M+1)
328		H			504	505 (M+1)
329		H			455	456 (M+1)
330		H			461	462 (M+1)

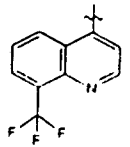
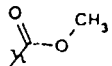
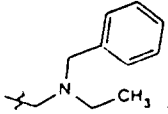
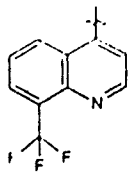
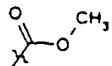
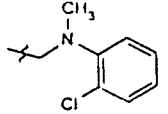
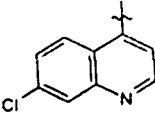
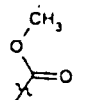
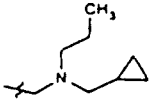
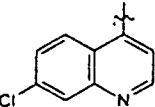
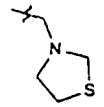
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
331				H	409	410 (M+1)
332		H			505	505 (M+1)
333		H			390	390 (M+1)
334		H			446	446 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
335		H			404	404 (M+1)
336		H			416	416 (M+1)
337		H			448	448 (M+1)

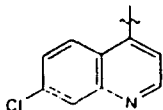
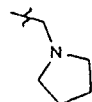
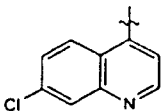
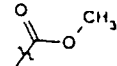
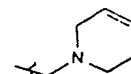
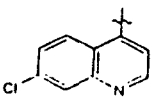
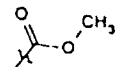
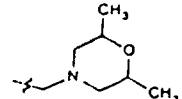
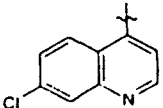
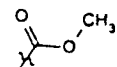
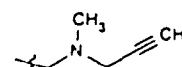
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
338		H			402	403 (M+1)
339		H			482	481 (M-1)
340		H			450	451 (M+1)

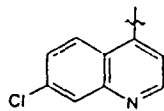
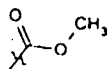
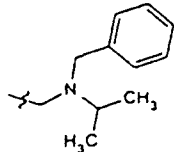
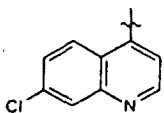
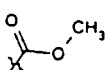
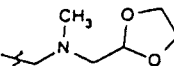
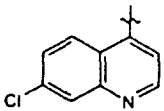
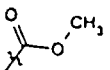
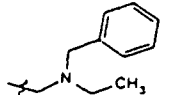
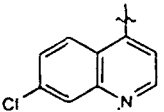
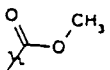
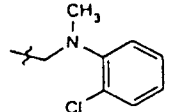
191

274

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
341		H			468	469 (M+1)
342		H			474	475 (M+1)
343		H			412	413 (M+1)
344		H			388	389 (M+1)

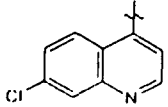
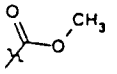
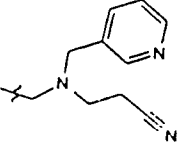
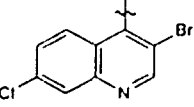
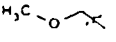
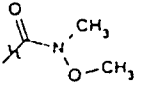
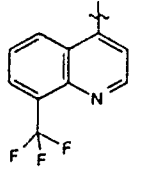
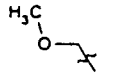
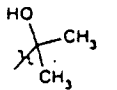
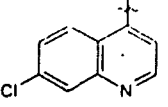
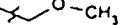
132

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
345		H			370	371 (M+1)
346		H			382	383 (M+1)
347		H			414	415 (M+1)
348		H			368	369 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
349		H			448	449 (M+1)
350		H			416	417 (M+1)
351		H			434	435 (M+1)
352		H			440	441 (M+1)

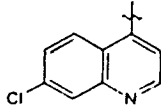
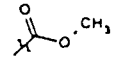
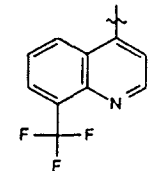
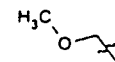
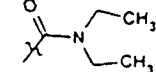
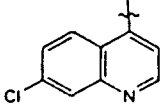
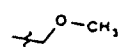
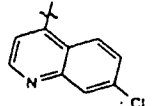
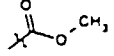
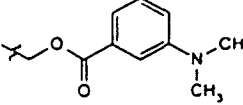
134

361

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
353		H			460	461 (M+1)
354				H	438	439 (M+1)
355				H	365	366 (M+1)
356		H			303	304 (M+1)

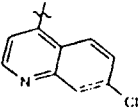
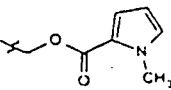
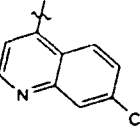
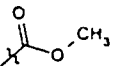
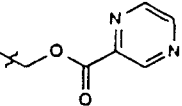
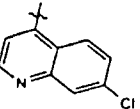
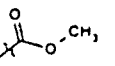
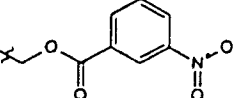
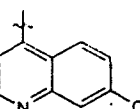
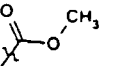
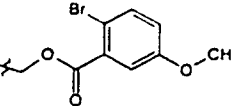
175

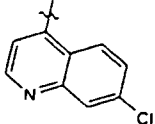
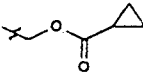
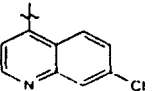
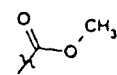
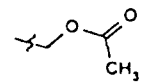
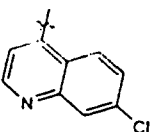
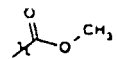
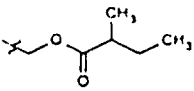
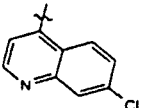
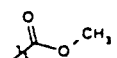
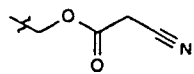
28

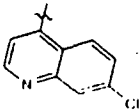
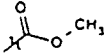
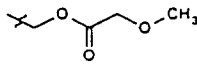
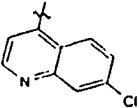
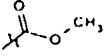
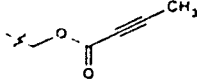
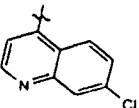
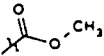
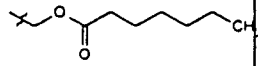
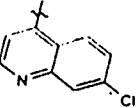
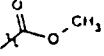
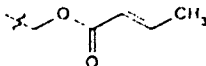
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
357				H	457	458 (M+1)
358				H	406	407 (M+1)
359		H			298	299 (M+1)
360		H			464	465 (M+1)

136

25

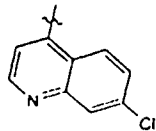
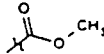
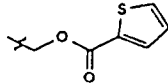
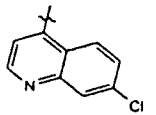
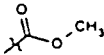
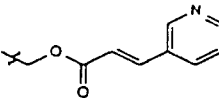
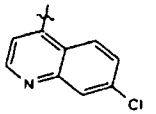
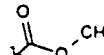
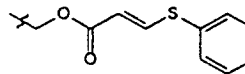
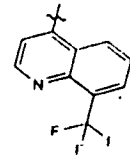
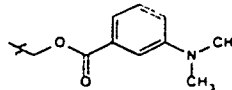
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
361		H			424	425 (M+1)
362		H			423	424 (M+1)
363		H			466	467 (M+1)
364		H			529	530 (M+1)

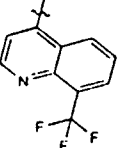
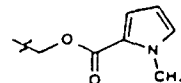
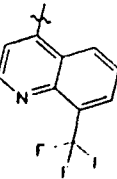
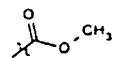
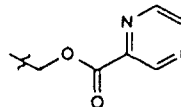
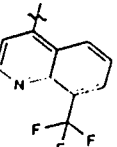
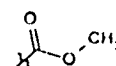
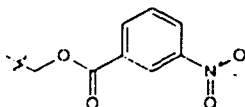
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
365		H			385	386 (M+1)
366		H			359	360 (M+1)
367		H			401	402 (M+1)
368		H			384	385 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
369		H			389	390 (M+1)
370		H			383	384 (M+1)
371		H			429	430 (M+1)
372		H			385	386 (M+1)

~~139~~

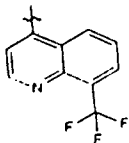
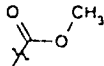
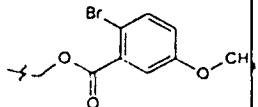
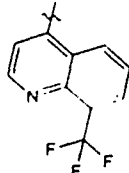
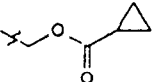
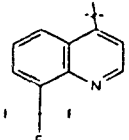
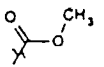
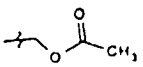
272

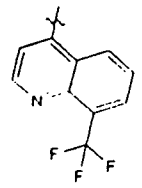
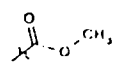
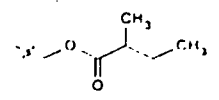
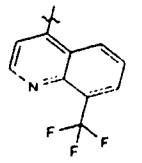
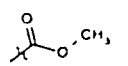
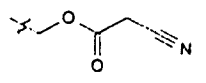
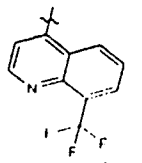
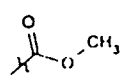
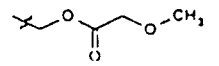
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
373		H			427	428 (M+1)
374		H			448	449 (M+1)
375		H			479	480 (M+1)
376		H			498	497 (M-1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
377		H			458	457 (M-1)
378		H			457	458 (M+1)
379		H			500	501 (M+1)

177

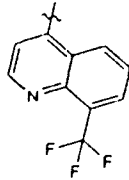
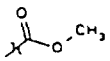
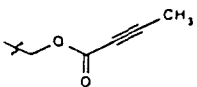
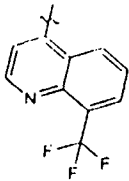
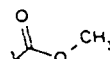
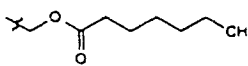
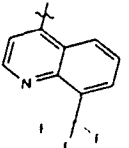
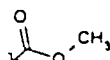
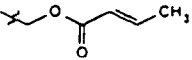
377

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
380		H			563	564 (M+1)
381		H			419	420 (M+1)
382		H			393	394 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
383		H			435	434 (M-1)
384		H			418	419 (M+1)
385		H			423	422 (M-1)

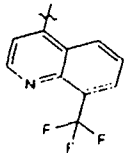
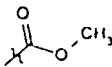
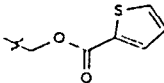
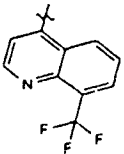
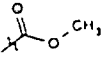
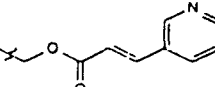
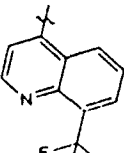
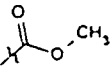
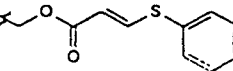
11/3

276

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
386		H			417	418 (M+1)
387		H			463	462 (M-1)
388		H			419	418 (M-1)

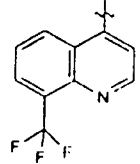
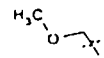
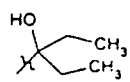
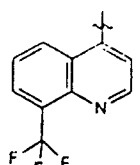
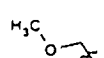
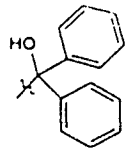
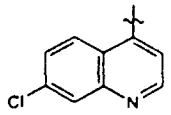
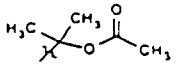
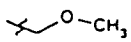
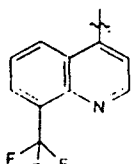
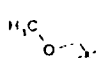
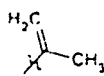
12/12

371

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
389		H			461	460 (M-1)
390		H			482	483 (M+1)
391		H			513	514 (M+1)

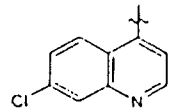
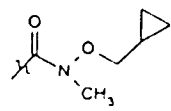
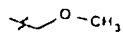
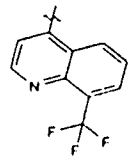
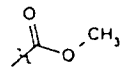
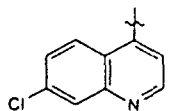
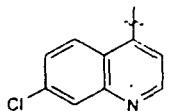
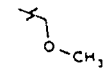
27/8

17/5

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
392				H	393	394 (M+1)
393				H	489	490 (M+1)
394		H			373	374 (M+1)
395				H	347	348 (M+1)

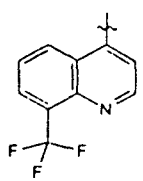
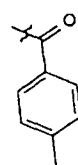
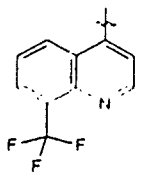
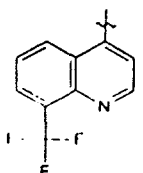
1776

373

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
396		H			400	401 (M+1)
397					379	380 (M+1)
398				H	301	302 (M+1)
399		H			315	316 (M+1)

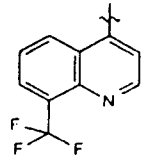
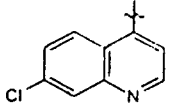
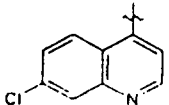
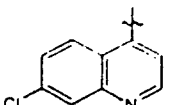
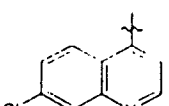
127

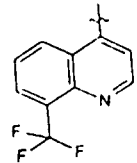
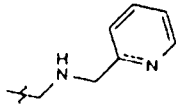
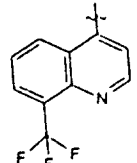
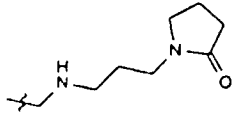
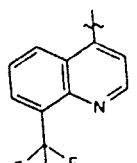
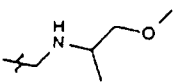
280

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
400					483	485 (M+2)
401					409	410 (M+1)
402					423	424 (M+1)

178

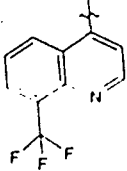
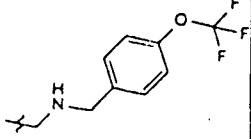
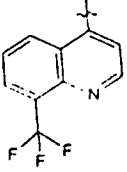
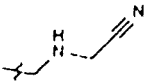
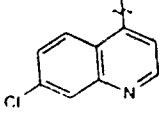
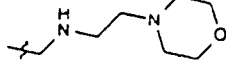
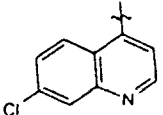
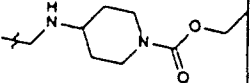
381

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
403				H	378	379 (M+1)
404				H	321	322 (M)
405		H			331	332 (M+1)
406				H	325	326 (M+1)
407		H			355	356 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
408		H			441	
409		H			475	
410		H			422	

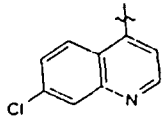
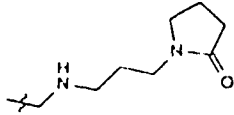
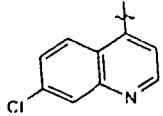
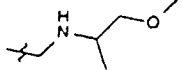
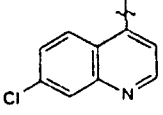
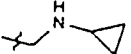
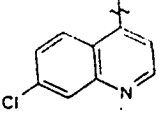
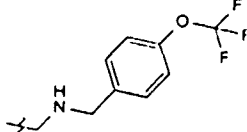
150

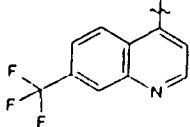
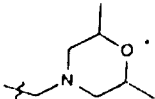
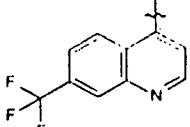
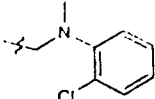
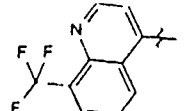
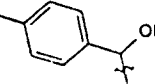
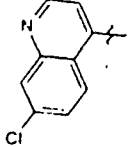
287

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
411		H			524	
412		H			389	
413		H			429	
414		H			471	

157

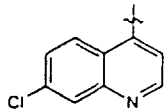
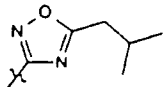
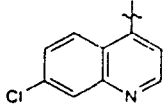
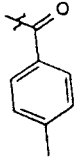
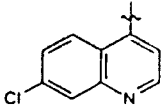
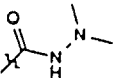
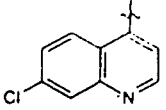
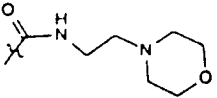
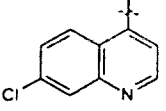
281

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
415		H			441	
416		H			388	
417		H			356	
418		H			490	

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
419		H			448	
420		H			474	
421					485	486 (M+1)
422					457	458 (M+1)

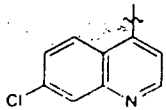
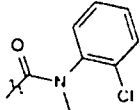
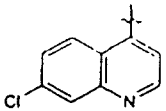
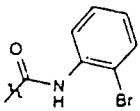
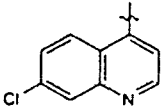
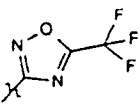
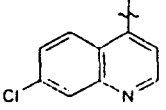
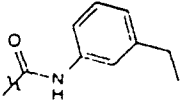
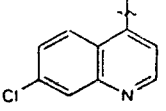
113

380

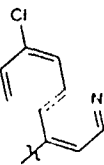
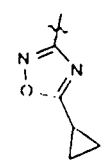
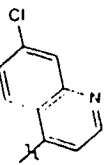
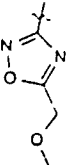
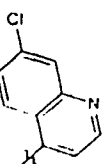
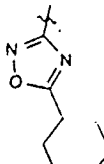
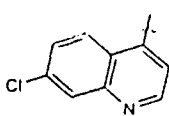
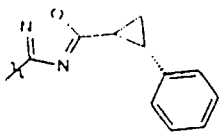
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
423		H			397	398 (M+1)
424					449	451 (M+2)
425		H			359	360 (M+1)
426		H			429	430 (M+1)
427		H			330	331 (M+1)

154

381

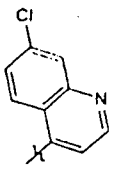
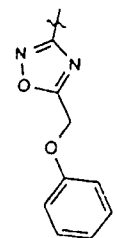
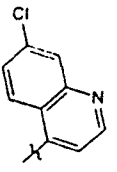
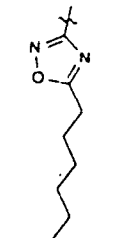
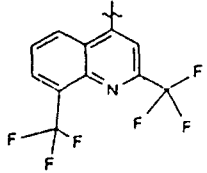
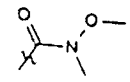
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
428		H			440	441 (M+1)
429		H			470	471 (M+1)
430		H			409	412 (M+3)
431		H			420	421 (M+1)
432					377	378 (M+1)

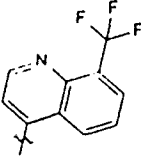
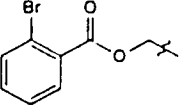
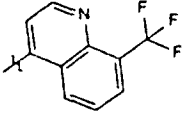
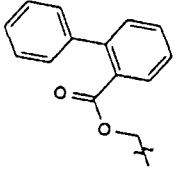
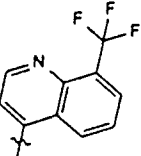
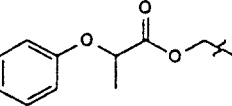
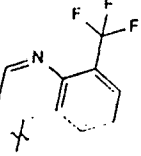
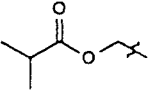
Handwritten signatures and marks at the bottom right of the page.

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
433		H			381	382 (M+1)
434		H			385	386 (M+1)
435		H			423	424 (M+1)
436		H			457	458 (M+1)

H56

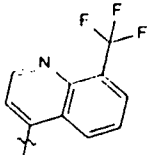
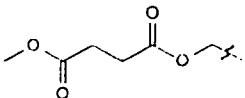
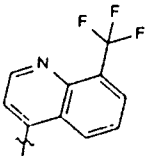
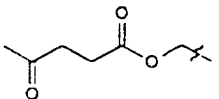
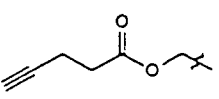
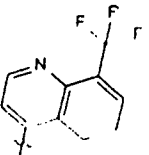
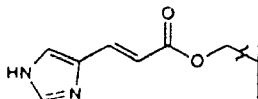
H56

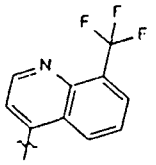
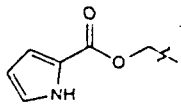
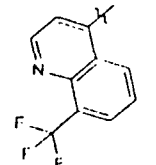
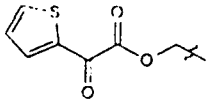
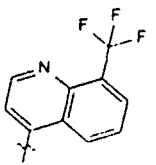
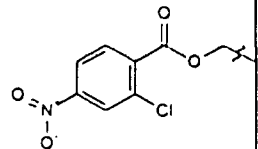
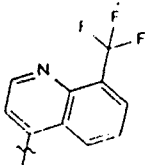
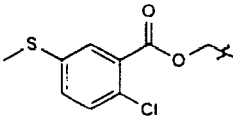
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
437		H			447	448 (M+1)
438		H			425	426 (M+1)
439				H	462	

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
440		H			533	
441		H			531	
442		H			499	
443		H			421	

158

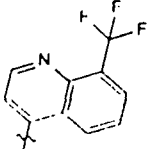
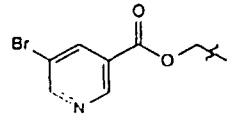
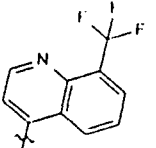
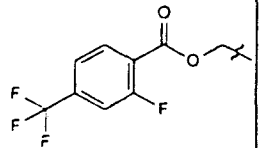
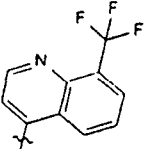
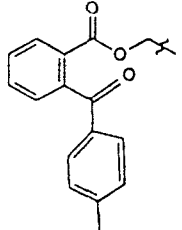
385

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
444		H			465	
445		H			449	
446		H			431	
447		H			471	

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
448		H			444	
449		H			489	
450		H			534	
451		H			535	

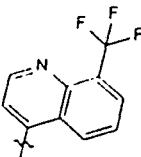
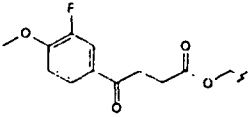
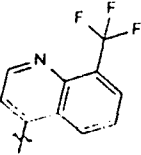
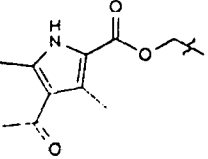
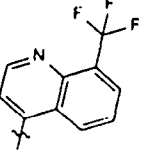
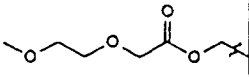
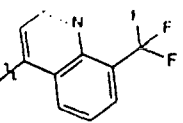
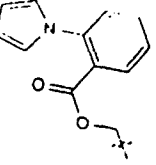
702

253

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
452		H			534	
453		H			541	
454		H			573	

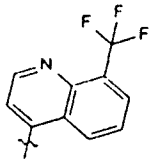
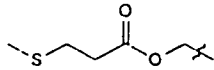
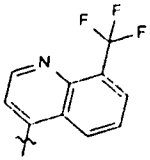
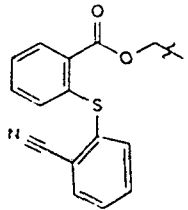
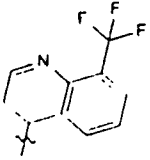
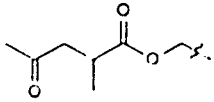
167

454

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
455		H			559	
456		H			514	
457		H			467	
458		H			520	

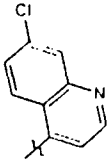
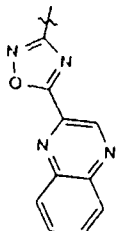
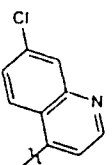
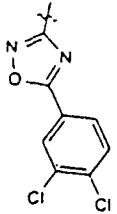
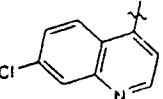
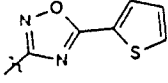
7/2

389

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
459		H			453	
460		H			588	
461		H			463	

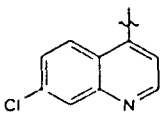
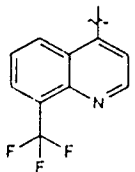
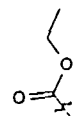
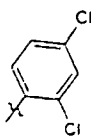
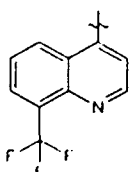
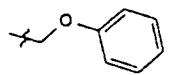
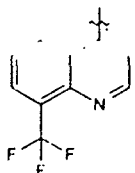
256

102

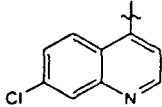
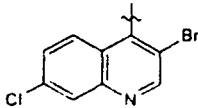
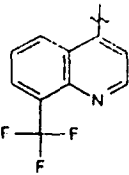
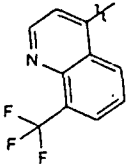
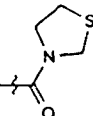
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
462		H			469	470 (M+1)
463		H			485	486 (M+1)
464		H			423	424 (M+1)

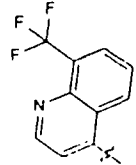
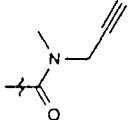
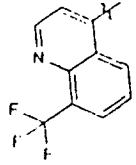
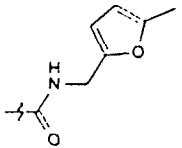
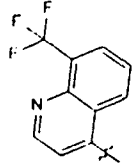
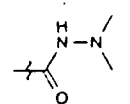
164

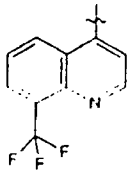
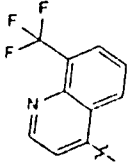
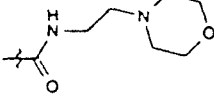
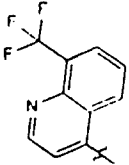
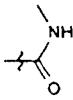
25/4

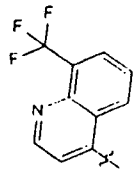
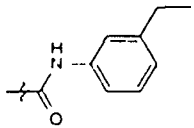
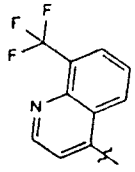
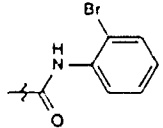
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
465					393	394 (M+1)
466				H	479	480 (M+1)
467		X			441	443 (M+2)
468				H	328	330 (M+2)

Handwritten signatures and marks at the bottom right of the page.

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
469				H	294	295 (M+1)
470		H			409	412 (M+3)
471				H	332	333 (M+1)
472				H	422	423 (M+1)

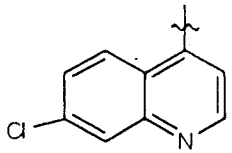
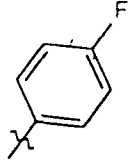
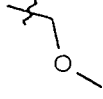
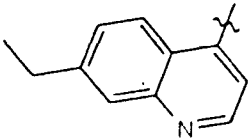
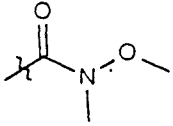
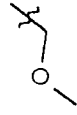
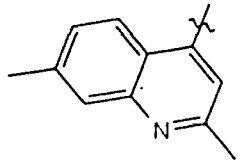
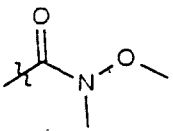
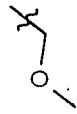
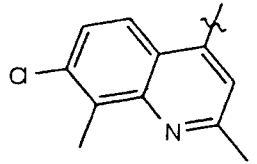
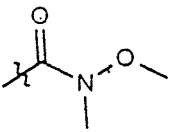
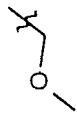
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
473				H	402	403 (M+1)
474				H	444	445 (M+1)
475				H	393	394 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
476				H	365	
477				H	463	464 (M+1)
478				H	364	365 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
479				H	454	455 (M+1)
480				H	504	503 (M-1)

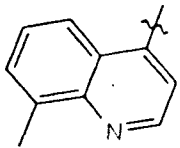
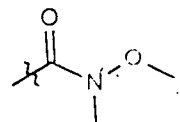
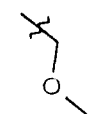
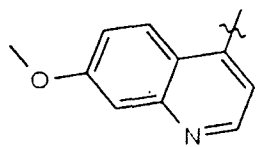
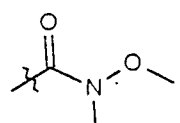
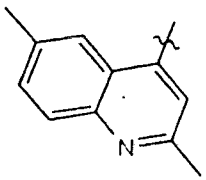
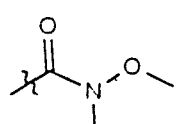
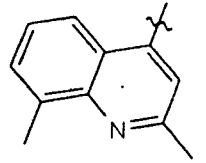
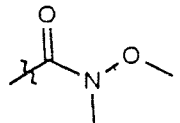
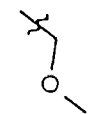
168

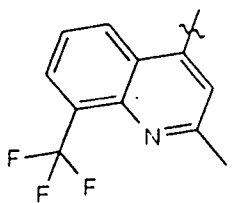
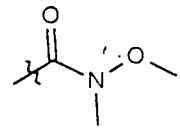
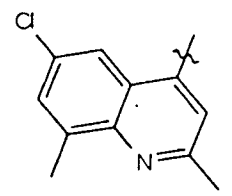
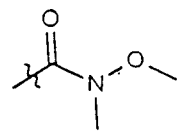
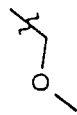
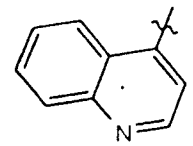
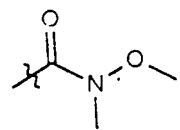
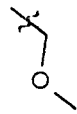
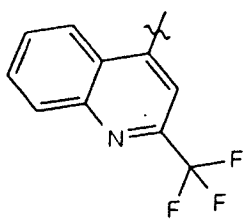
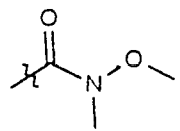
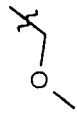
A 2

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
481		$\text{---}\text{H}$			367	
482		$\text{---}\text{H}$			354	355 (M+1)
483		$\text{---}\text{H}$			354	355 (M+1)
484		$\text{---}\text{H}$			388	389 (M+1)

170

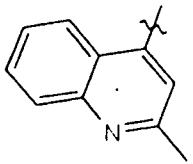
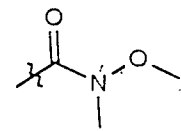
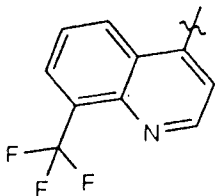
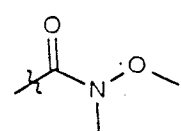
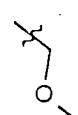
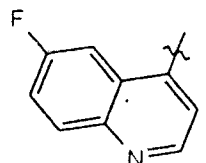
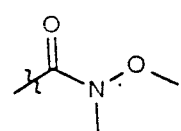
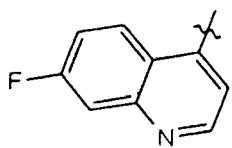
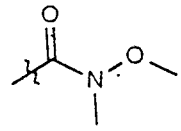
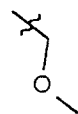
403

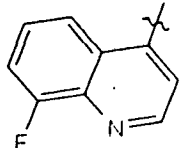
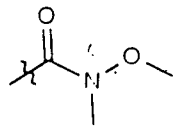
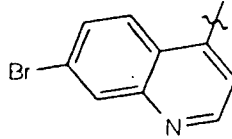
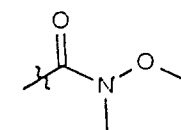
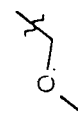
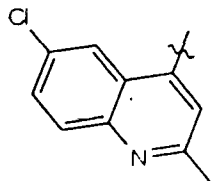
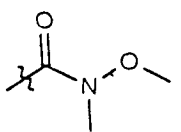
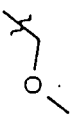
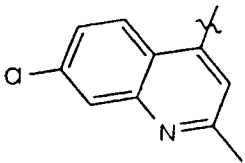
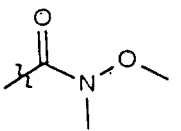
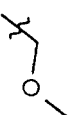
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
485		$\cdot$			340	341 (M+1)
486		$\cdot$			356	357 (M+1)
487		$\cdot$			354	355 (M+1)
488		$\cdot$			354	355 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
489		$-\frac{1}{2}H$			408	409 (M+1)
490		$-\frac{1}{2}H$			388	389 (M+1)
491		$-\frac{1}{2}H$			326	326 (M+1)
492		$-\frac{1}{2}H$			394	395 (M+1)

172

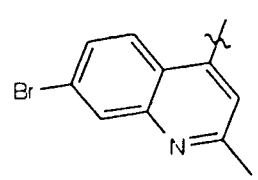
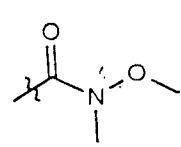
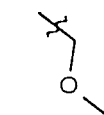
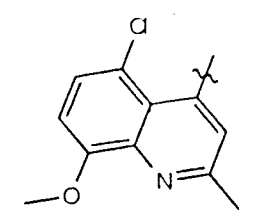
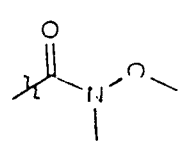
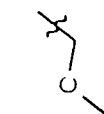
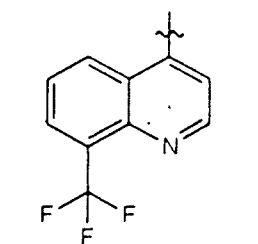
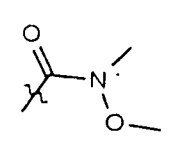
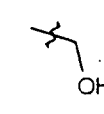
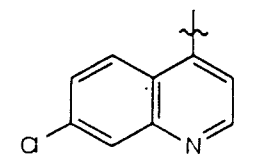
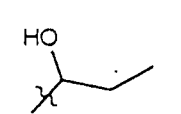
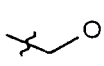
172

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
493		X-H			340	341 (M+1)
494		X-H			394	395 (M+1)
495		X-H			344	345 (M+1)
496		X-H			344	345 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
497		-H			344	345 (M+1)
498		-H			404	405 (M+1)
499		-H			374	375 (M+1)
500		-H			374	375 (M+1)

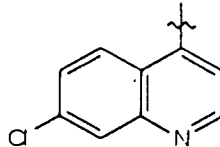
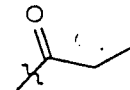
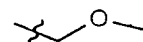
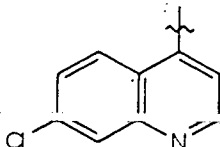
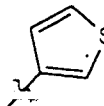
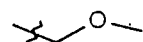
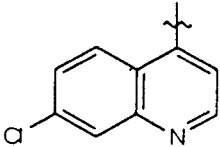
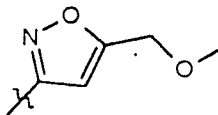
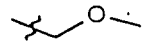
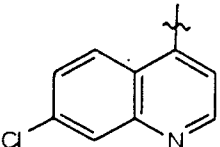
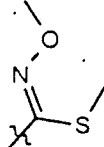
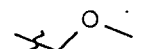
174

174

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
501		$\text{X} \cdot \text{H}$			418	419 (M+1)
502		$\text{X} \cdot \text{H}$			404	405 (M+1)
503		$\text{X} \cdot \text{H}$			380	
504		$\text{X} \cdot \text{H}$			331	332 (M+1)

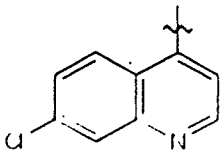
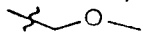
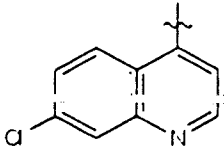
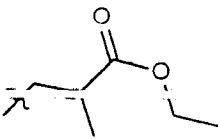
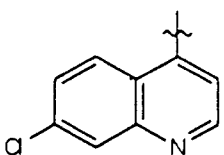
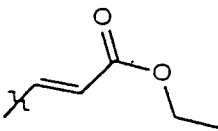
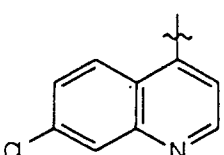
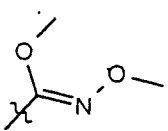
175

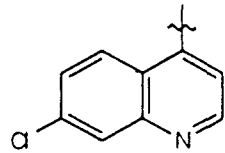
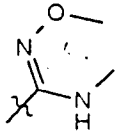
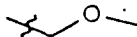
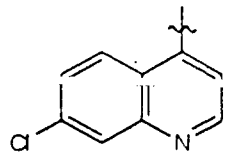
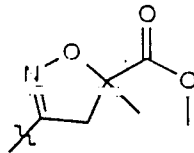
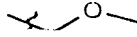
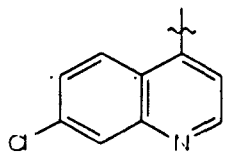
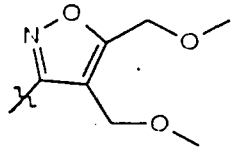
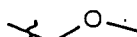
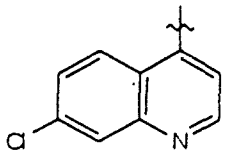
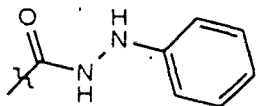
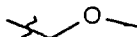
178

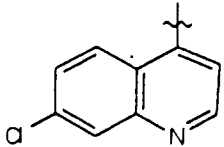
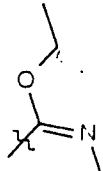
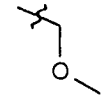
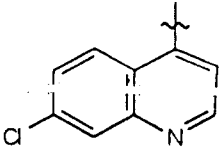
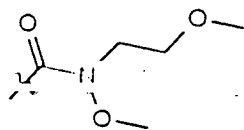
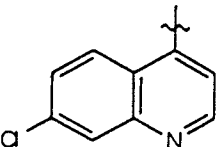
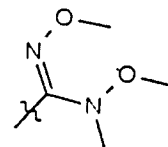
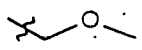
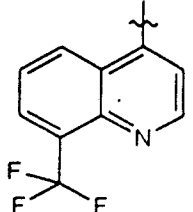
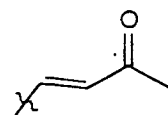
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
505		---H			329	330 (M+1)
506		---H			355	356 (M+1)
507		---H			384	385 (M+1)
508		---H			376	377 (M+1)

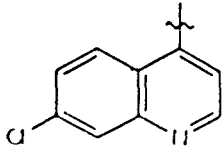
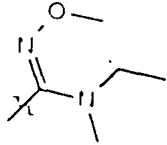
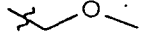
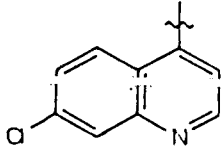
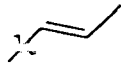
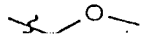
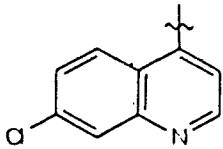
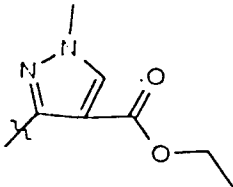
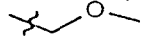
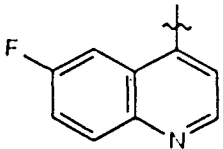
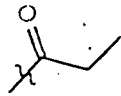
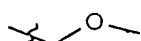
176

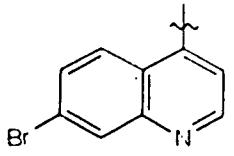
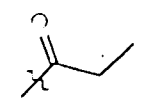
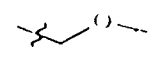
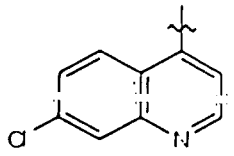
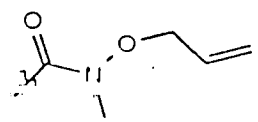
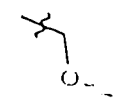
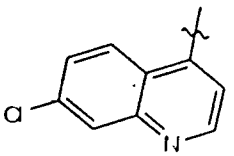
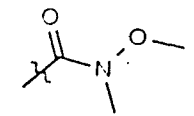
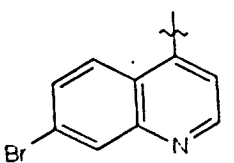
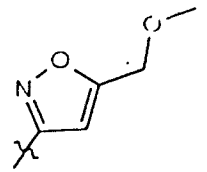
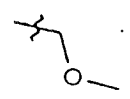
176

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
509					358	
510					385	
511					371	
512					360	

n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
513		---H			359	360 (M+1)
514		---H			414	415 (M+1)
515		---H			428	429 (M+1)
516		---H			407	409 (M+1)

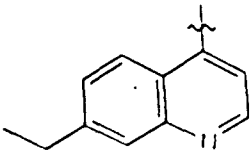
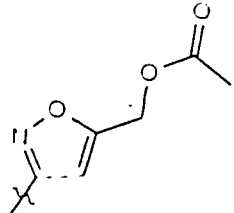
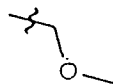
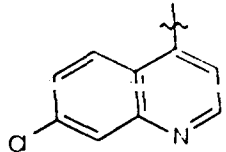
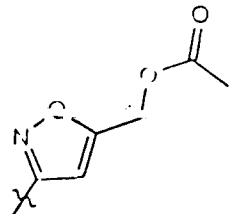
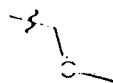
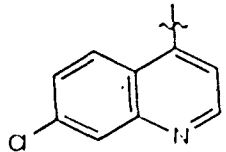
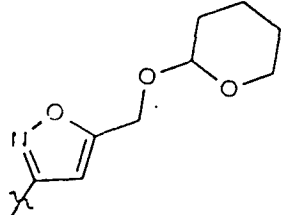
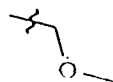
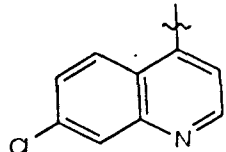
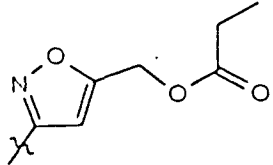
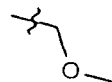
n°	A	B	C	D	Masa teórica	Masa observada
517		---H			358	359 (M+1)
518		---H			404	405 (M+1)
519		---H			389	390 (M+1)
520				---H	375	376 (M+1)

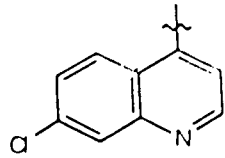
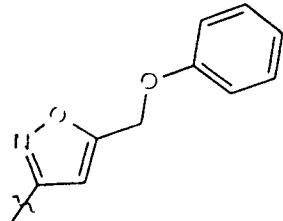
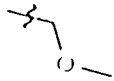
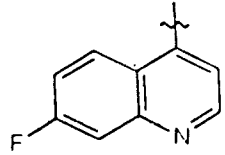
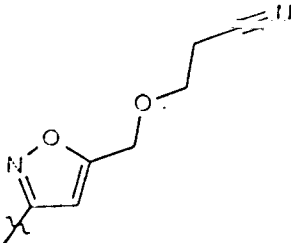
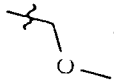
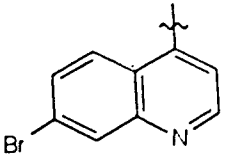
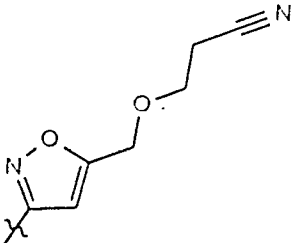
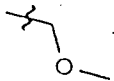
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
521		$\frac{1}{2}H$			387	388 (M+1)
522		$\frac{1}{2}H$			313	
523		$\frac{1}{2}H$			425	426 (M+1)
524		$\frac{1}{2}H$			313	

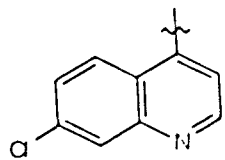
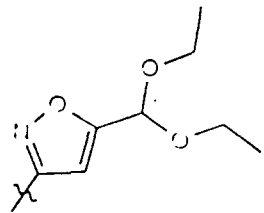
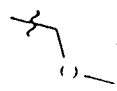
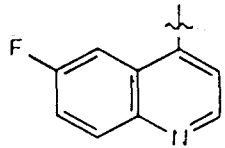
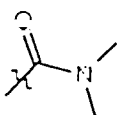
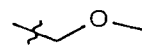
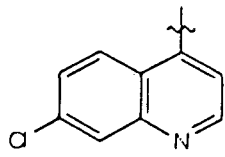
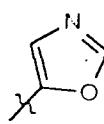
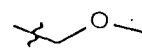
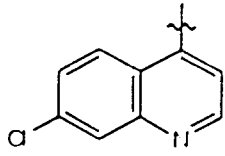
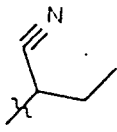
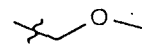
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
525		---H			373	
526		---H			386	387 (M+1)
527		---H			358	359 (M+1)
528		---H			428	429 (M+1)

187

187

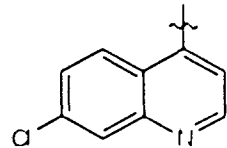
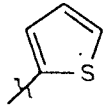
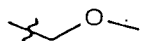
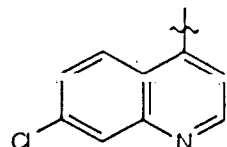
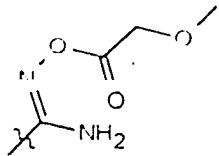
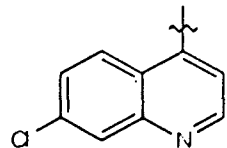
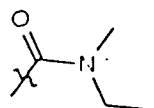
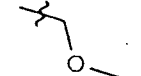
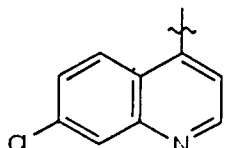
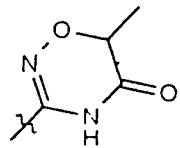
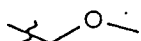
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
533		-H			406	407 (M+1)
534		-H			412	413 (M+1)
535		-H			454	455 (M+1)
536		-H			426	427 (M+1)

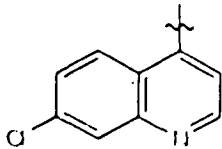
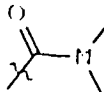
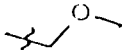
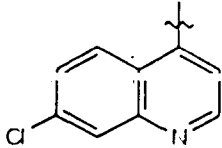
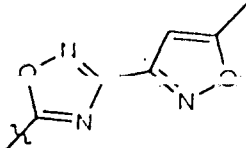
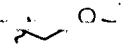
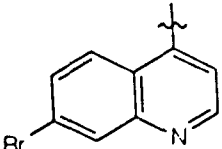
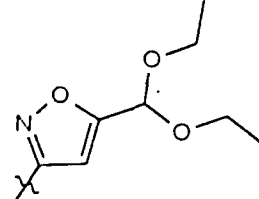
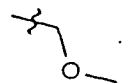
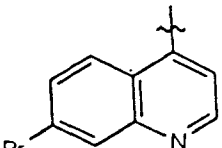
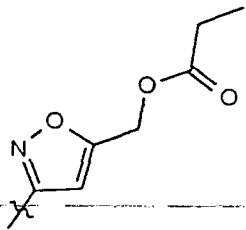
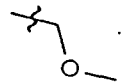
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
537		-H			446	447 (M+1)
538		-H			407	408 (M+1)
539		-H			467	468 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
540		---H			442	443 (M+1)
541		---H			328	
542		---H			340	
543		---H			340	

412

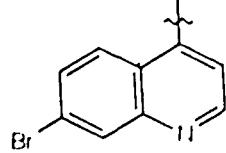
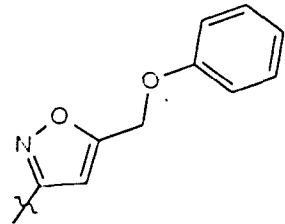
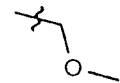
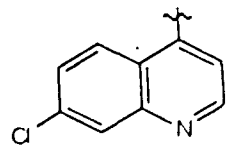
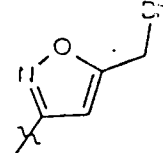
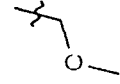
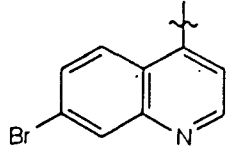
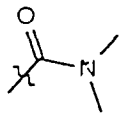
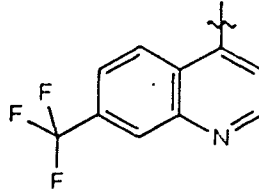
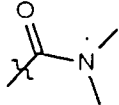
185

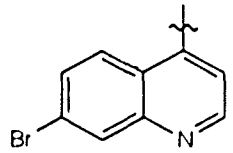
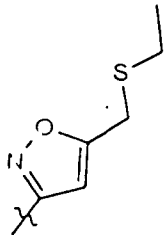
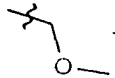
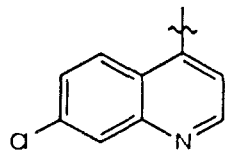
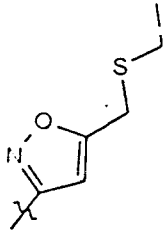
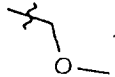
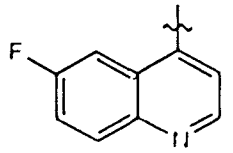
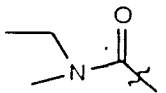
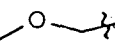
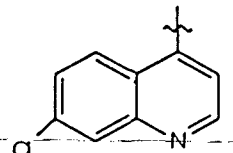
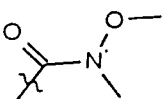
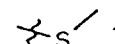
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
544		$\text{-}\frac{1}{2}\text{-H}$			355	356 (M+1)
545		$\text{-}\frac{1}{2}\text{-H}$			403	
546		$\text{-}\frac{1}{2}\text{-H}$			358	359 (M+1)
547		$\text{-}\frac{1}{2}\text{-H}$			385	386 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
548		$\frac{1}{2}H$			344	
549		$\frac{1}{2}H$			422	423 (M+1)
550		$\frac{1}{2}H$			486	487 (M+1)
551		$\frac{1}{2}H$			470	471 (M+1)

117

220

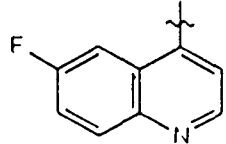
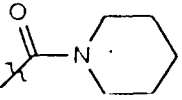
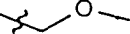
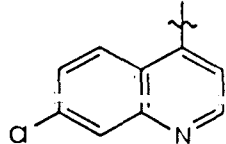
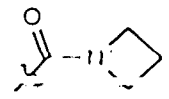
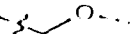
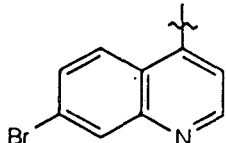
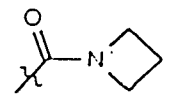
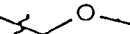
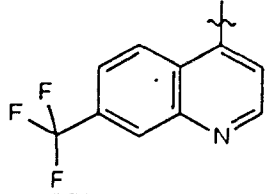
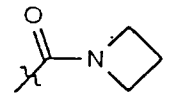
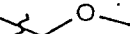
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
552		---H			490	491 (M+1)
553		---H			432	433 (M+1)
554		---H			388	390 (M+1)
555		---H			378	380 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
556					458	460 (M+1)
557					414	415 (M+1)
558					342	343 (M+1)
559					362	363 (M+1)

THA

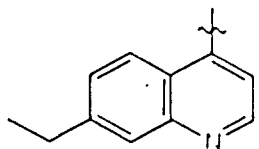
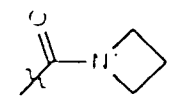
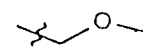
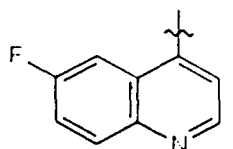
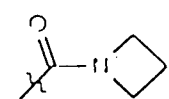
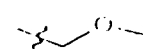
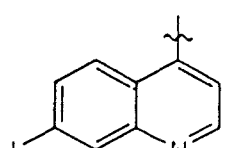
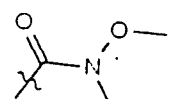
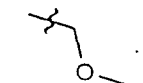
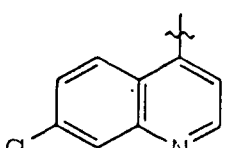
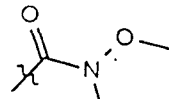
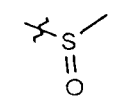
22

417

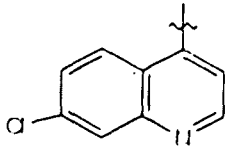
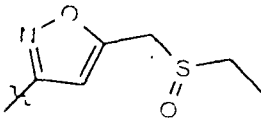
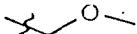
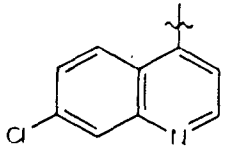
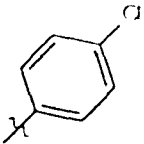
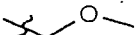
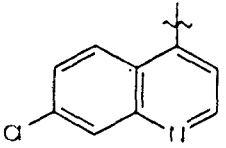
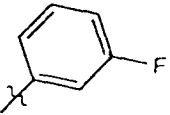
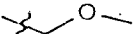
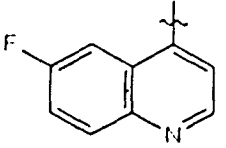
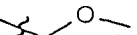
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
560		---H			368	369 (M+1)
561		---H			356	357 (M+1)
562		---H			400	402 (M+1)
563		---H			390	391 (M+1)

23

197

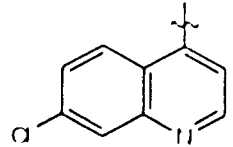
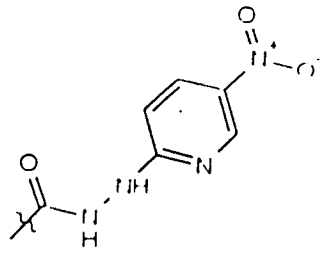
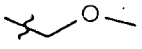
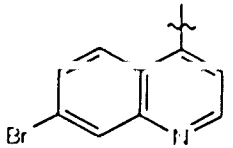
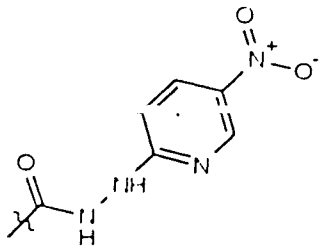
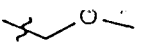
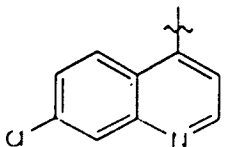
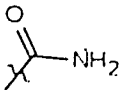
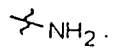
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
564		---H			350	351 (M+1)
565		---H			340	341 (M+1)
566		---H			452	453 (M+1)
567		---H			378	379 (M+1)

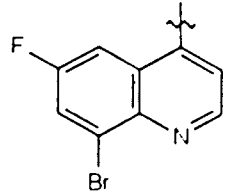
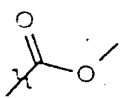
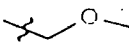
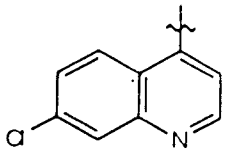
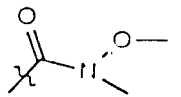
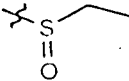
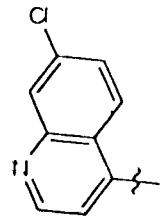
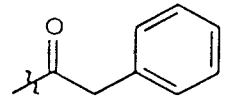
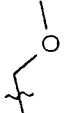
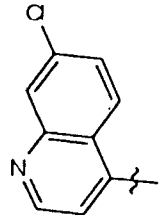
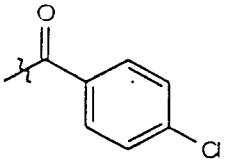
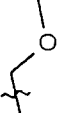
419

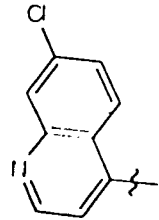
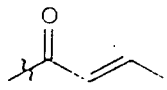
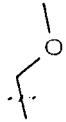
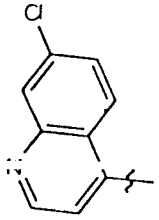
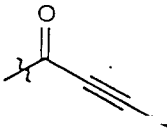
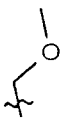
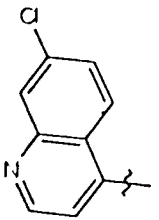
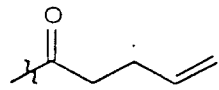
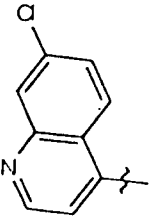
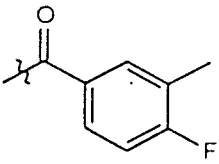
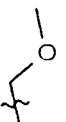
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
568		$-\frac{1}{2}H$			430	431 (M+1)
569		$-\frac{1}{2}H$			383	384 (M+1)
570		$-\frac{1}{2}H$			367	368 (M+1)
571		$-\frac{1}{2}H$			335	337 (M+1)

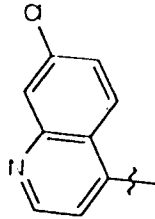
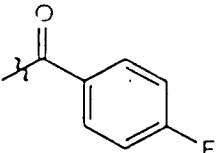
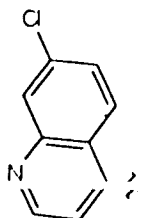
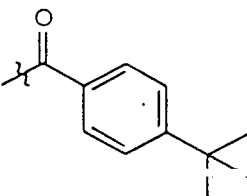
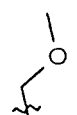
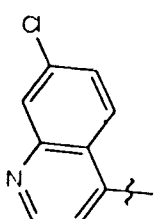
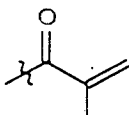
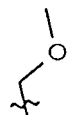
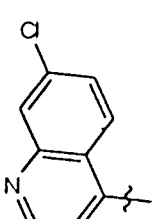
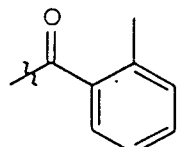
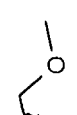
197

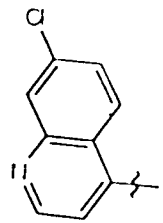
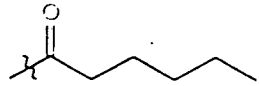
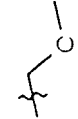
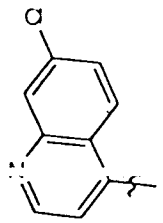
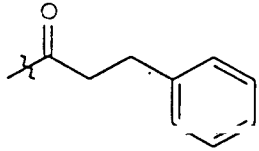
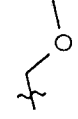
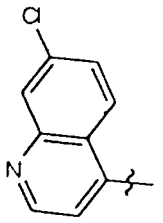
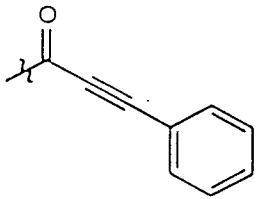
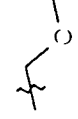
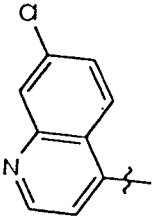
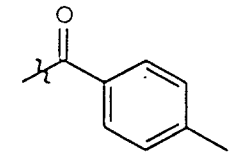
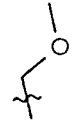
425

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
572		$\frac{1}{2}H$			453	454 (M+1)
573		$\frac{1}{2}H$			407	408 (M+1)
574		$\frac{1}{2}H$			287	288 (M+1)

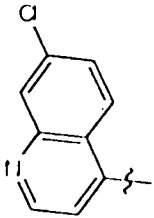
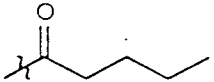
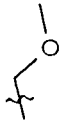
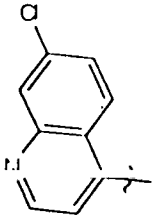
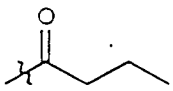
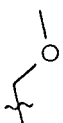
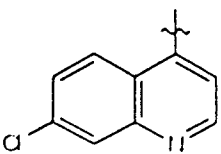
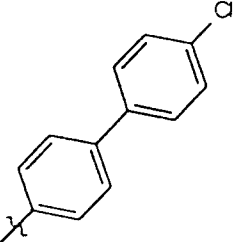
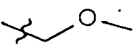
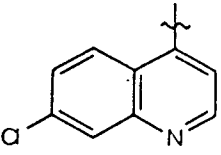
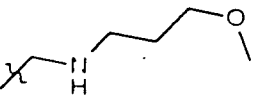
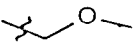
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
575		$\text{R}-\text{H}$			393	
576		$\text{R}-\text{H}$			392	393 (M+1)
577		$\text{R}-\text{H}$			391	392 (M+1)
578		$\text{R}-\text{H}$			411	412 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
579		---H			341	342 (M+1)
580		---H			339	340 (M+1)
581		---H			355	356 (M+1)
582		---H			409	410 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
583		---H			395	396 (M+1)
584		---H			433	434 (M+1)
585		---H			341	342 (M+1)
586		---H			391	392 (M+1)

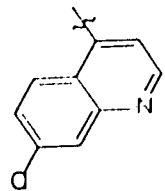
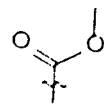
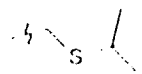
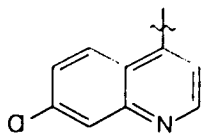
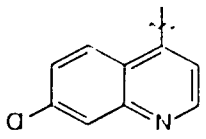
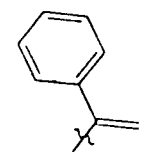
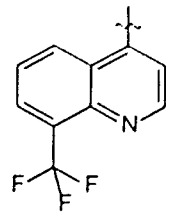
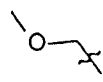
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
587		---H			371	372 (M+1)
588		---H			405	404 (M-1)
589		---H			401	402 (M+1)
590		---H			391	392 (M+1)

425

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
591		---H			357	358 (M+1)
592		---H			343	344 (M+1)
593		---H			459	460 (M+1)
594		---H			374	375 (M+1)

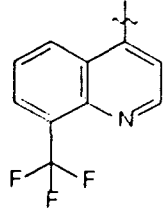
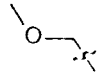
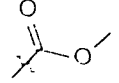
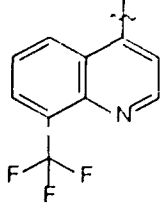
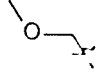
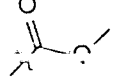
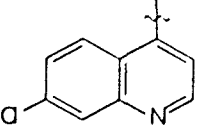
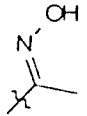
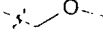
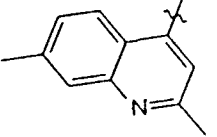
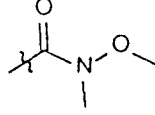
131

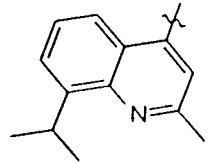
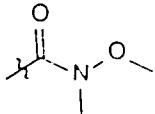
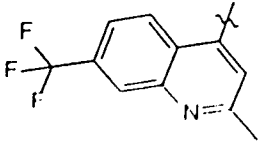
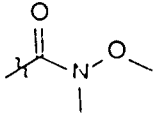
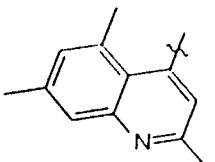
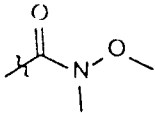
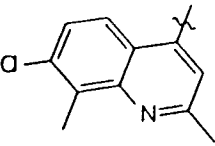
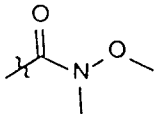
10/8

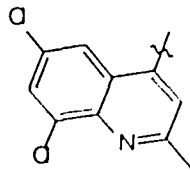
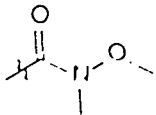
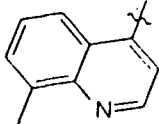
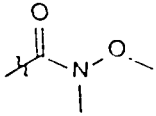
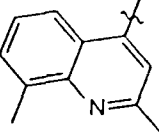
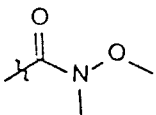
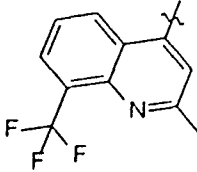
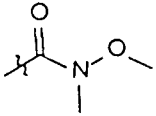
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
595		$-\text{H}$			389	390 (M+1)
596		$-\text{H}$			301	302 (M+1)
597		$-\text{H}$			375	
598				$-\text{H}$	349	350 (M+1)

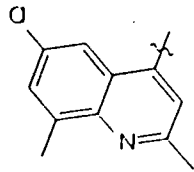
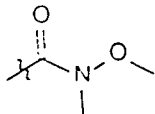
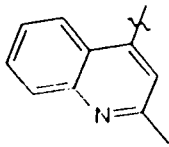
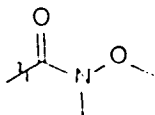
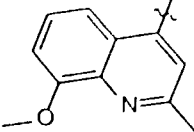
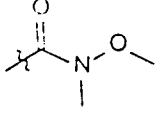
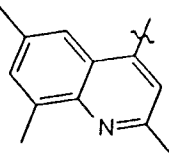
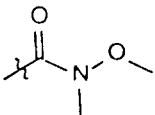
709-9

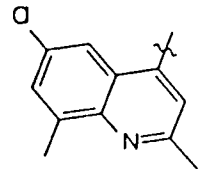
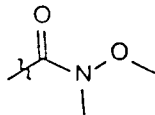
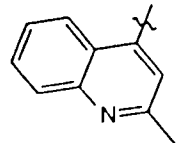
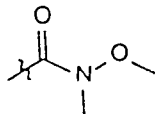
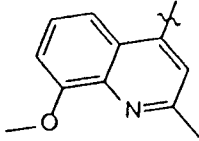
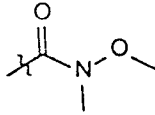
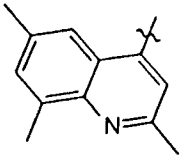
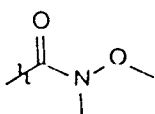
182

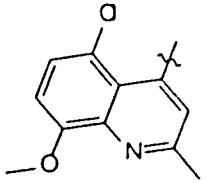
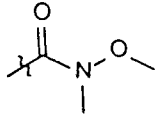
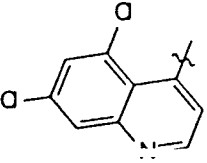
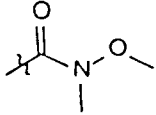
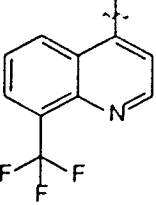
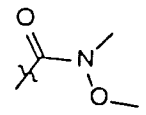
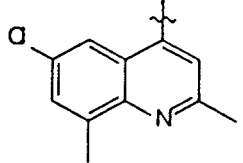
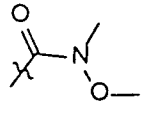
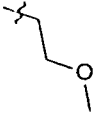
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
599					411	412 (M+1)
600					399	400 (M+1)
601					330	
602					354	355 (M+1)

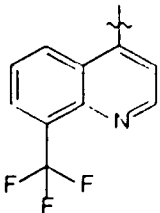
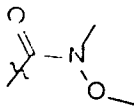
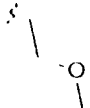
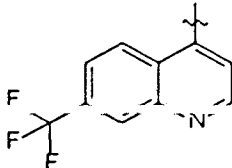
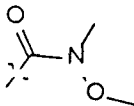
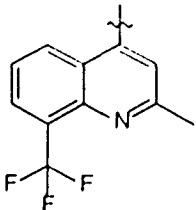
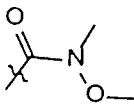
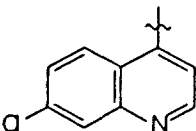
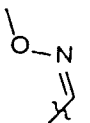
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
603		$-\frac{1}{2}H$			382	383 (M+1)
604		$-\frac{1}{2}H$			408	409 (M+1)
605		$-\frac{1}{2}H$			368	369 (M+1)
606		$-\frac{1}{2}H$			388	389 (M+1)

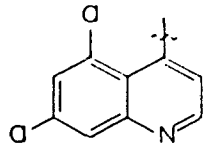
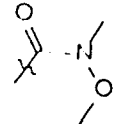
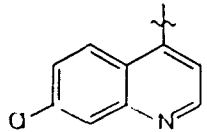
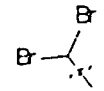
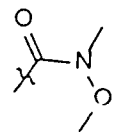
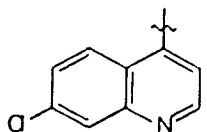
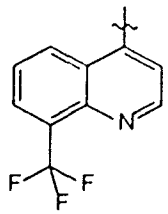
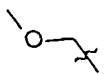
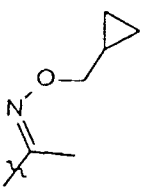
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
607		$\cdot \dot{\text{Z}} \cdot \text{H}$			408	409 (M+1)
608		$\cdot \dot{\text{Z}} \cdot \text{H}$			340	341 (M+1)
609		$\cdot \dot{\text{Z}} \cdot \text{H}$			354	355 (M+1)
610		$\cdot \dot{\text{Z}} \cdot \text{H}$			408	409 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
611		---H			388	389 (M+1)
612		---H			340	341 (M+1)
613		---H			370	371 (M+1)
614		---H			368	369 (M+1)

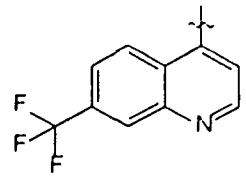
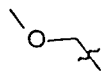
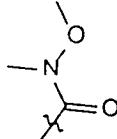
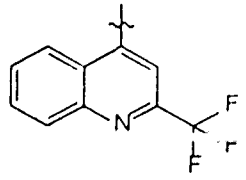
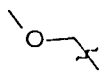
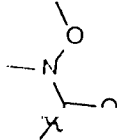
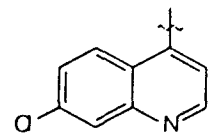
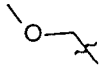
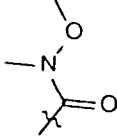
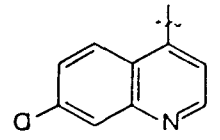
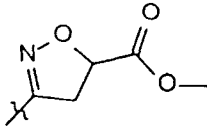
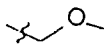
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
611		$-\text{H}$			388	389 (M+1)
612		$-\text{H}$			340	341 (M+1)
613		$-\text{H}$			370	371 (M+1)
614		$-\text{H}$			368	369 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
615		---H			404	405 (M+1)
616		---H			394	395 (M+1)
617		---H			380	
618		---H			402	403 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
619		$-\frac{1}{2}H$			408	409 (M+1)
620		$-\frac{1}{2}H$			408	409 (M+1)
621		$-\frac{1}{2}H$			378	379 (M+1)
622		$-\frac{1}{2}H$			330	331 (M+1)

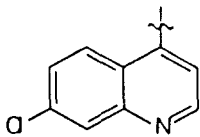
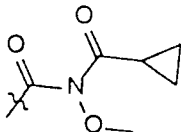
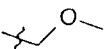
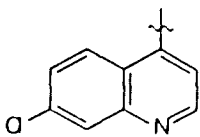
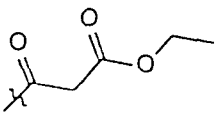
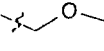
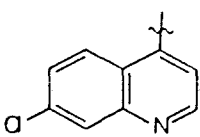
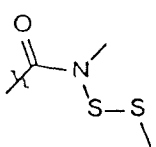
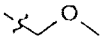
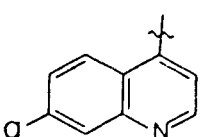
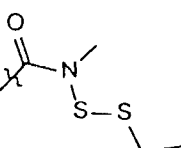
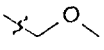
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
623					442	443 (M+1)
624					486	487 (M+1)
625					317	318 (M+1)
626					418	418 (M+2)

435

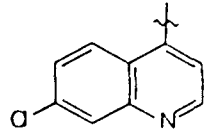
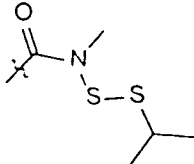
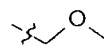
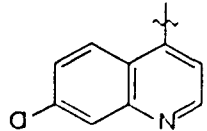
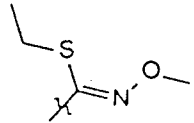
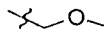
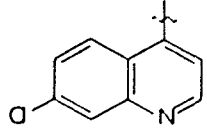
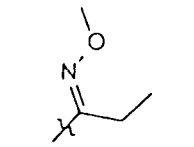
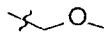
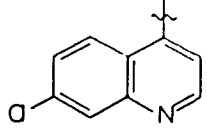
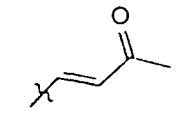
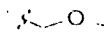
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
627				$- \frac{1}{2} H$	394	395 (M+1)
628				$\frac{1}{2} H$	394	395 (M+1)
629				$- \frac{1}{2} H$	360	361 (M+1)
630		$- \frac{1}{2} H$			400	401 (M+1)

268

435

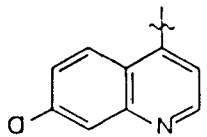
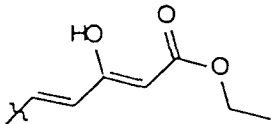
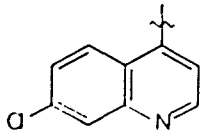
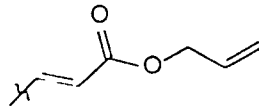
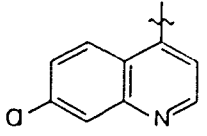
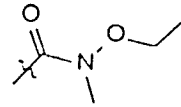
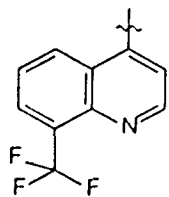
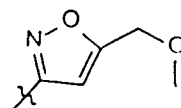
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
631		$\frac{1}{2}H$			414	
632		$\frac{1}{2}H$			387	388 (M+1)
633		$\frac{1}{2}H$			408	409 (M+1)
634		$\frac{1}{2}H$			422	423 (M+1)

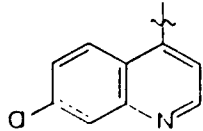
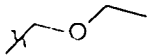
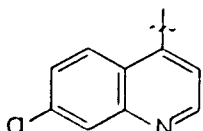
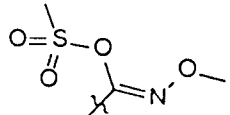
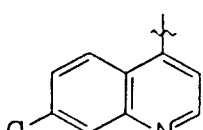
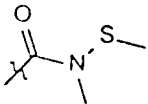
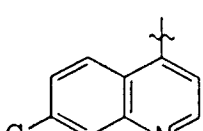
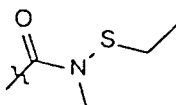
437

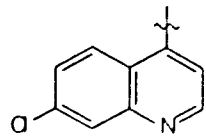
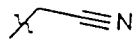
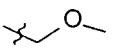
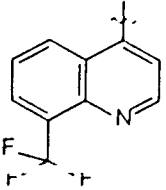
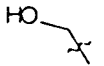
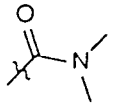
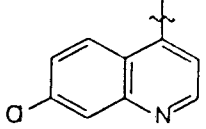
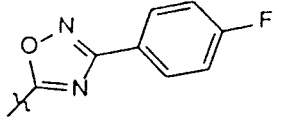
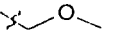
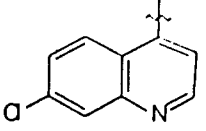
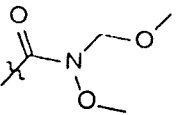
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
635		X-H			436	
636		X-H			390	
637		X-H			358	
638		X-H			341	

770

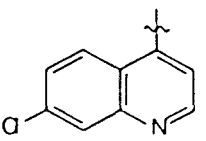
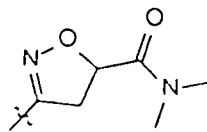
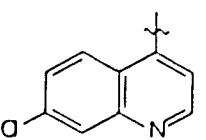
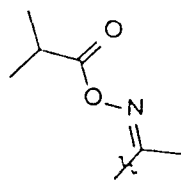
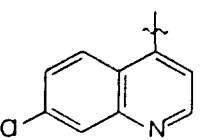
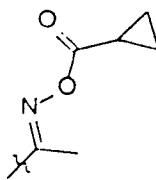
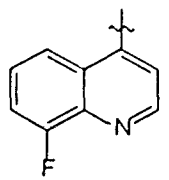
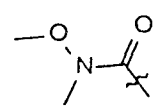
437

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
639		---H		---O---	413	
640		---H		---O---	383	
641		---H		---O---	374	
642		---O---		H	418	419 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
643		---H			331	332 (M+1)
644		---H			424	425 (M+1)
645		---H			376	377 (M+1)
646		---H			390	391 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
647		-H			312	313 (M+1)
648				-H	364	365 (M+1)
649		-H			435	436 (M+1)
650		-H			390	391 (M+1)

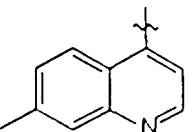
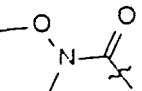
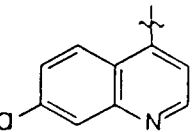
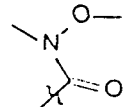
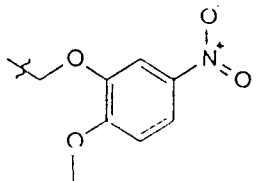
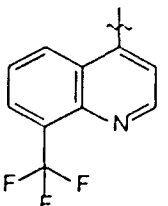
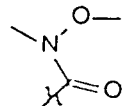
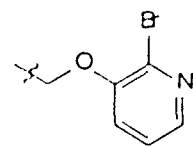
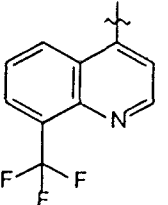
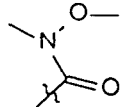
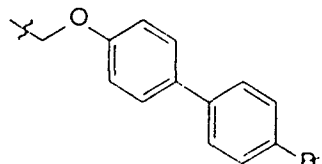
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
651		---H			417	418 (M+1)
652		---H			402	403 (M+1)
653		---H			385	386 (M+1)
654		---H			364	365 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa, teorica	Masa observada
655		---H		---O---	413	
656		---H		---O---	400	
657		---H		---O---	398	
658		---O--- ---		---H	344	345 (M+1)

27K

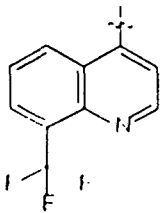
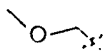
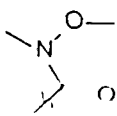
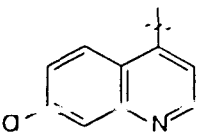
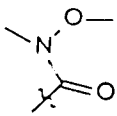
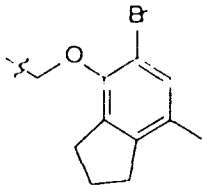
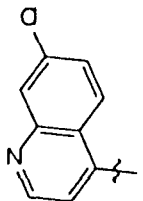
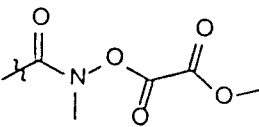
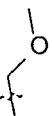
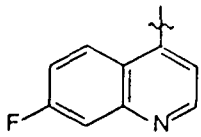
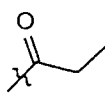
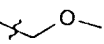
AF

443

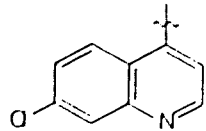
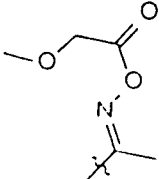
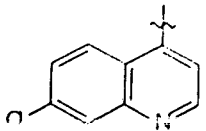
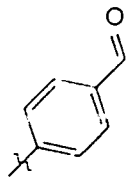
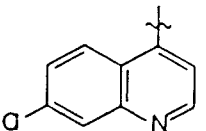
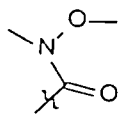
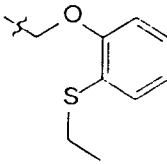
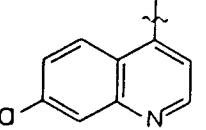
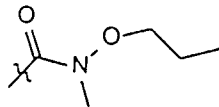
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
659				$-\frac{1}{2}H$	340	341 (M+1)
660		$-\frac{1}{2}H$			497	498 (M+1)
661		$-\frac{1}{2}H$			535	536 (M+1)
662		$-\frac{1}{2}H$			610	611 (M+1)

276

449

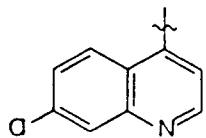
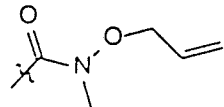
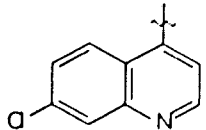
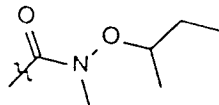
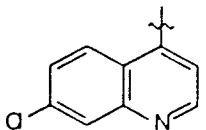
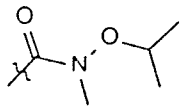
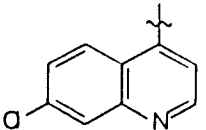
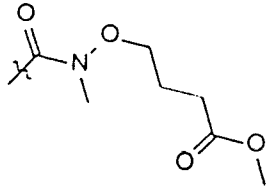
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
663					428	429 (M+1)
664					554	555 (M+1)
665					432	433 (M+1)
666					313	

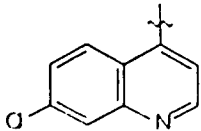
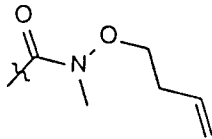
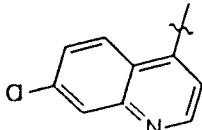
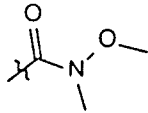
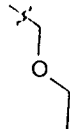
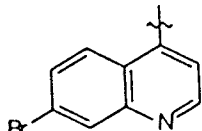
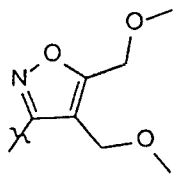
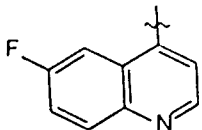
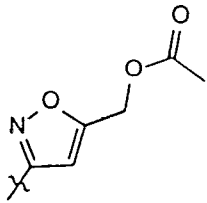
445

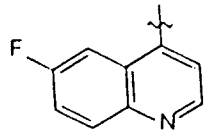
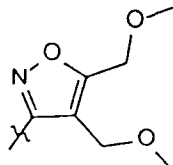
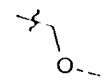
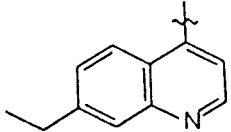
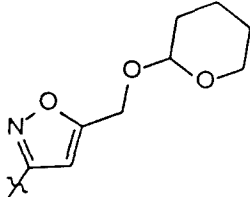
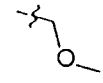
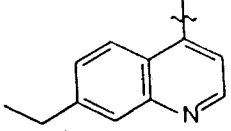
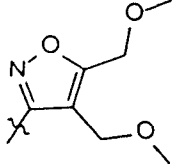
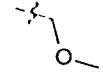
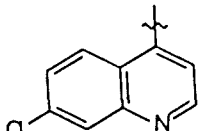
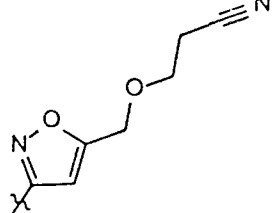
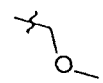
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
667		$\text{-}\dot{\text{X}}\text{-H}$		$\text{-}\dot{\text{X}}\text{-O}$	402	
668		$\text{-}\dot{\text{X}}\text{-H}$		$\text{-}\dot{\text{X}}\text{-O}$	377	378 (M+1)
669		$\text{-}\dot{\text{X}}\text{-H}$			482	483 (M+1)
670		$\text{-}\dot{\text{X}}\text{-H}$		$\text{-}\dot{\text{X}}\text{-O}$	388	389 (M+1)

278

445

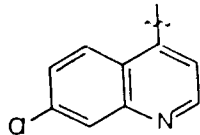
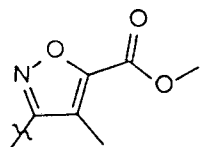
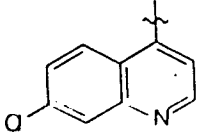
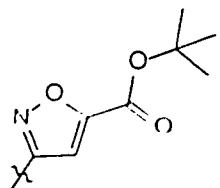
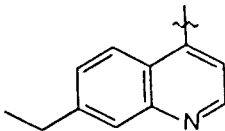
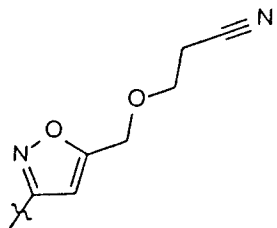
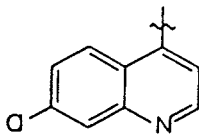
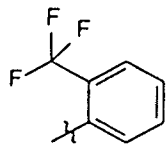
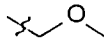
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
671		---H			386	387 (M+1)
672		---H			402	403 (M+1)
673		---H			388	389 (M+1)
674		---H			446	447 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
675		---H			400	401 (M+1)
676		---H			374	375 (M+1)
677		---H			472	473 (M+1)
678		---H			396	397 (M+1)

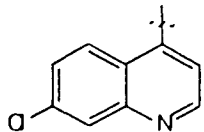
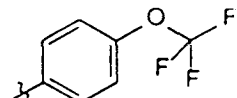
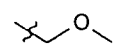
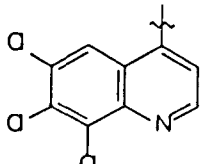
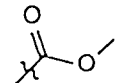
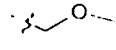
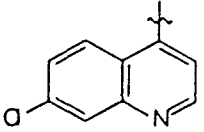
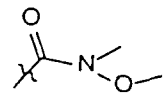
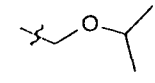
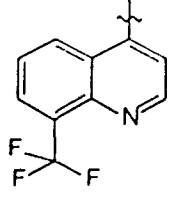
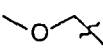
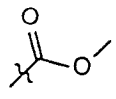
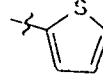
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
679		---H			412	413 (M+1)
680		---H			448	449 (M+1)
681		---H			422	423 (M+1)
682		---H			423	424 (M+1)

721

AS

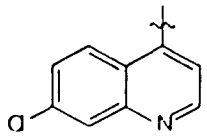
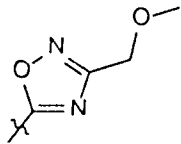
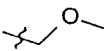
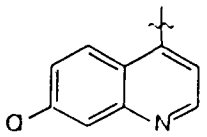
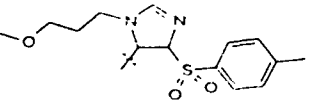
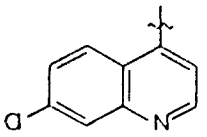
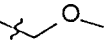
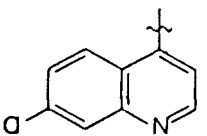
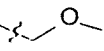
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
683		---H			412	
684		---H			440	441 (M+1)
685		---H			417	418 (M+1)
686		---H			417	418 (M+1)

450

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
687		-CH_3			433	434 (M+1)
688		-CH_3			399	
689		-CH_3			388	
690					447	448 (M+1)

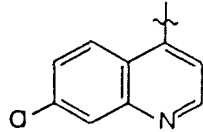
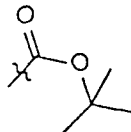
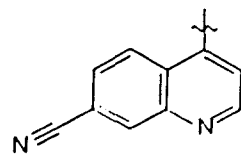
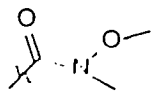
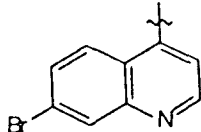
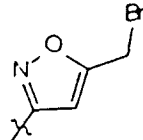
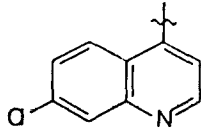
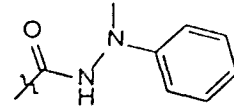
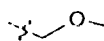
773

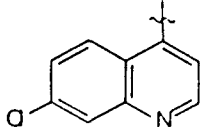
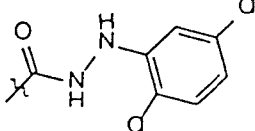
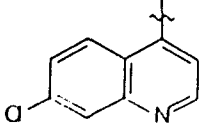
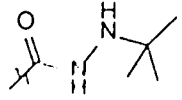
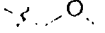
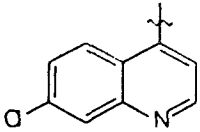
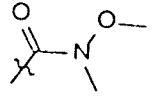
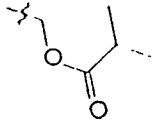
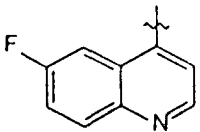
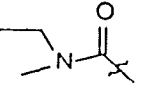
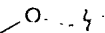
A-S

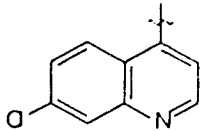
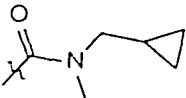
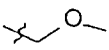
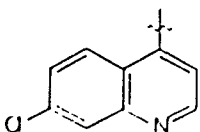
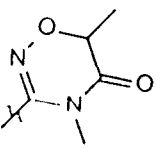
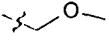
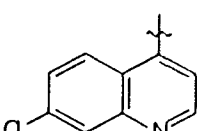
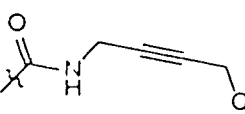
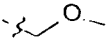
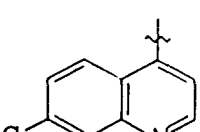
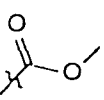
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
691		$\neq H$			385	
692		$\neq H$			567	568 (M+1)
693		$\neq H$			356	357 (M+1)
694		$\neq H$			358	359 (M+1)

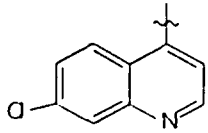
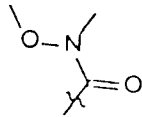
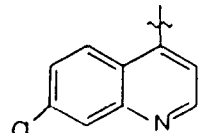
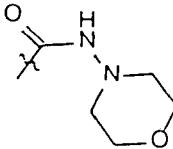
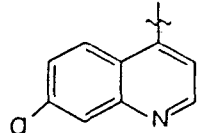
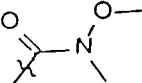
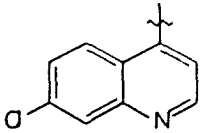
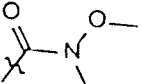
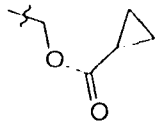
774

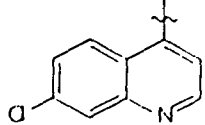
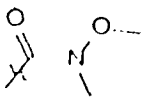
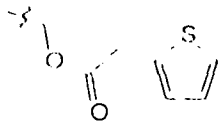
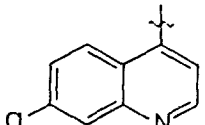
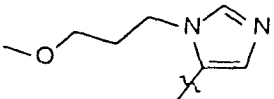
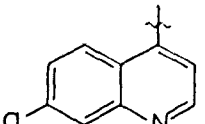
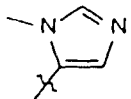
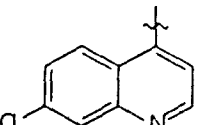
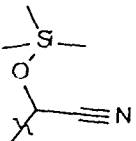
451

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
695		$\cdot$ -H			373	374 (M+1)
696		$\cdot$ -H			351	352 (M+1)
697		$\cdot$ -H			476	477 (M+1)
698		$\cdot$ -H			421	422 (M+1)

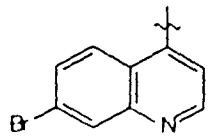
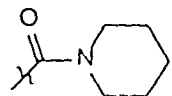
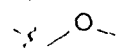
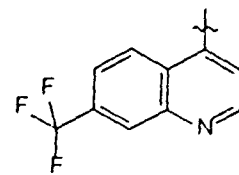
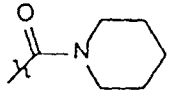
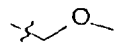
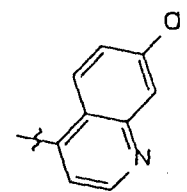
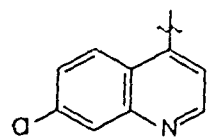
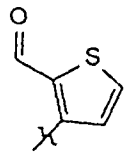
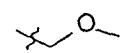
n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
699		$\text{-}\text{H}$			475	476 (M+1)
700		$\text{-}\text{H}$			387	388 (M+1)
701		$\text{-}\text{H}$			416	417 (M+1)
702		$\text{-}\text{H}$			342	343 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
703		$-\text{H}$			384	385 (M+1)
704		$-\text{H}$			399	400 (M+1)
705		$-\text{H}$			402	403 (M+1)
706		$-\text{H}$			317	318 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
707		---H			376	377 (M+1)
708		---H			401	402 (M+1)
709		---H			362	363 (M+1)
710		---H			414	

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
711		$- \frac{1}{2} H$			470	471 (M+1)
712		$- \frac{1}{2} H$			411	412 (M+1)
713		$- \frac{1}{2} H$			353	354 (M+1)
714		$- \frac{1}{2} H$			400	401 (M+1)

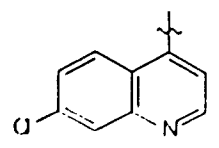
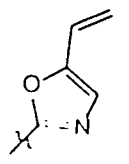
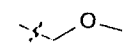
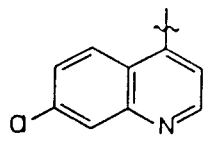
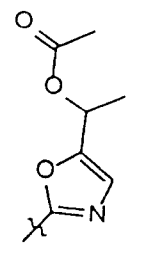
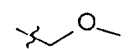
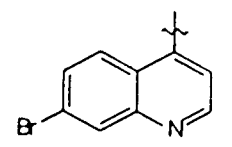
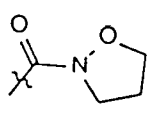
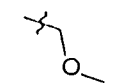
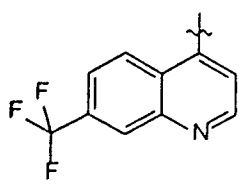
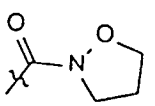
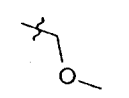
457

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
715		---H			428	430 (M+1)
716		---H			418	419 (M+1)
717		---H			269	
718		---H			383	384 (M+1)

230

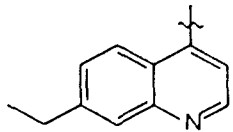
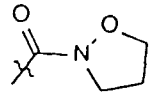
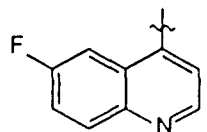
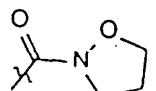
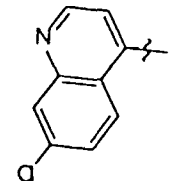
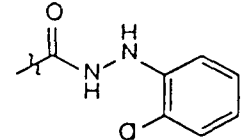
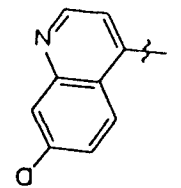
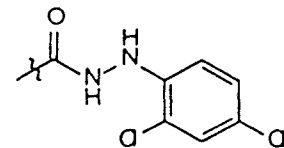
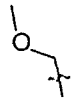
457

458

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
719		X-H			366	367 (M+1)
720		X-H			426	427 (M+1)
721		X-H			416	
722		X-H			406	

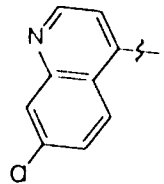
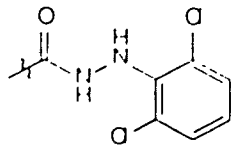
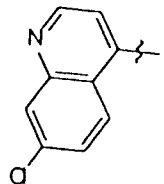
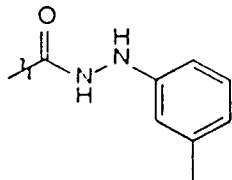
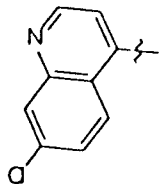
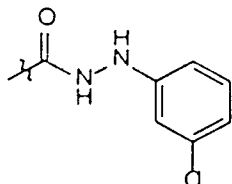
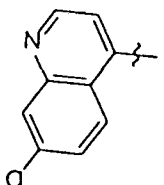
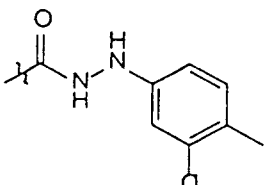
731

731

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
723		---H			366	
724		---H			356	357 (M+1)
725		---H			441	442 (M+1)
726		---H			475	476 (M+1)

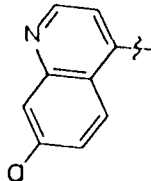
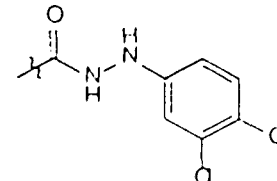
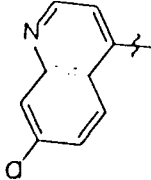
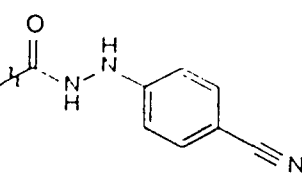
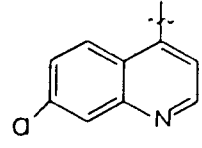
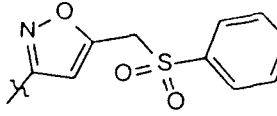
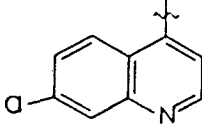
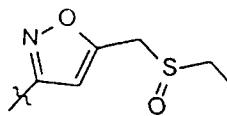
459

222

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
727		$-\text{H}$			475	476 (M+1)
728		$-\text{H}$			421	422 (M+1)
729		$-\text{H}$			441	442 (M+1)
730		$-\text{H}$			455	456 (M+1)

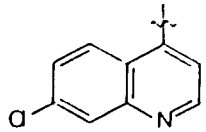
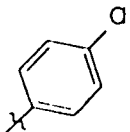
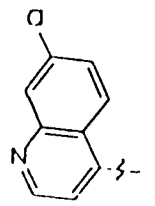
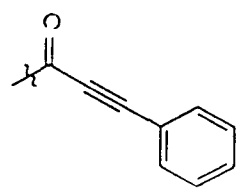
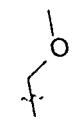
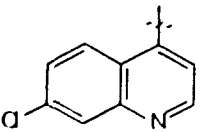
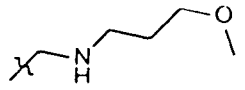
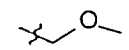
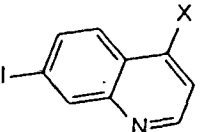
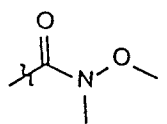
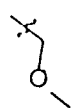
732

732

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
731		---H			475	476 (M+1)
732		---H			432	433 (M+1)
733		---H			494	495 (M+1)
734		---H			430	

731

461

n°	A	B	C	D	Masa teorica	Masa observada
735		---H		---O	383	384 (M+1)
736		---H			401	402 (M+1)
737		---H			374	375 (M+1)
738		---H			451	

469
463

Los modos operatorios presentes mencionados a continuación ilustran los procedimientos de preparación de algunos de estos compuestos.

5 Está claro que los procedimientos que siguen son directamente transponibles a la síntesis del conjunto de compuestos de la presente invención.

Para acceder a los compuestos de la invención, se pueden poner en práctica otras muchas vías de síntesis, fácilmente accesibles para los expertos en la materia.

232

Ejemplo 1 : Preparación del compuesto nº 11

10 Preparación de 3-(metoximetil)-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolil]-1H-pirazol-4-carboxilato de metilo.

Etapas 1 :

15 Se disuelven 50g de 4-metoxi-3-oxobutanoato de metilo en 500 ml de tolueno y después se añaden 77,3 g de dimetilacetal de N,N-dimetilformamida, y la mezcla se calienta a 90EC durante 5 horas mientras se destila por medio de un aparato Dean-Stark el metanol que se forma. A continuación se evapora el medio de reacción a vacío y se utiliza el 3-(dimetilamino)-2-(2-metoxiacetil)-2-propenoato de metilo bruto obtenido tal cual en la siguiente etapa.

20

Etapas 2 :

25 Se disuelven 40 g de 3-(dimetilamino)-2-(2-metoxiacetil)-2-propenoato de metilo en 100 ml de ácido acético y se añaden poco a poco 9.6 ml de hidrazina. A continuación se calienta durante 3 horas a 90EC. Se deja alcanzar la temperatura ambiente, se añade 1 l de agua y el ácido acético se neutraliza vertiendo suavemente bicarbonato de potasio hasta que cesa el desprendimiento de gas. A continuación se extrae con acetato de etilo, la fase orgánica se lava con agua. A continuación se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora para obtener 28,7 g de 5-(metoximetil)-1H-pirazol-4-carboxilato de metilo en forma de un sólido marrón que se utiliza tal cual en la siguiente etapa.

30

Etapas 3 :

Se disuelven 5,7 g de 5-(metoximetil)-1H-pirazol-4-carboxilato de metilo en

420
464

277

60 ml de dimetilformamida y se añaden 17 ml de una solución 2 M de 1-*terc*-butil-2,2,4,4,4-pentaquis-(dimetilamino)-28⁵,48⁵-catenadi(fosfazeno)en tetrahidrofurano. La solución se agita durante 10 minutos y después y después se le añaden 7,74g de 4-cloro-8-trifluorometilquinoleína y se calienta durante 4 horas a 70EC. A continuación se deja que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente, se extrae con acetato de etilo, la fase orgánica se lava con una solución saturada de cloruro de litio y después con agua. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio, se evapora y el producto bruto obtenido se purifica por cromatografía instantánea con, sucesivamente, 15 y después 30 y después 40% de acetato de etilo en heptano para obtener 8 g de un sólido beige. Este producto se puede recrystalizar en diisopropil-éter para obtener 3-(metoximetil)-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolil]-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo en forma de un sólido blanco.

P.f. = 138EC (se designa por esta expresión el punto de fusión)

Ejemplo 2 : Preparación del compuesto nº 6

Preparación de 1-(7-cloro-4-quinolil)-5-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo

Se disuelven 15 g de 3-(dimetilamino)-2-(2-metoxiacetil)-2-propenoato de metilo en 100 ml de ácido acético y se añaden 14,4g de 7-cloro-4-hidrazinoquinoleína y se calienta a 90EC. Al cabo de una hora, se deja alcanzar la temperatura ambiente y se añaden 100 ml más de ácido acético. Se calienta también durante 3 horas a 90EC y después se deja alcanzar la temperatura ambiente, la mezcla se vierte en 1 l de agua y después se filtra el precipitado marrón que se forma. Se añade heptano al precipitado, se evaporan los disolventes y se obtienen 15,7 g de un sólido beige.

P.f. = 123EC.

Ejemplo 3 : Preparación del compuesto nº 61

Preparación de 1-(7-cloro-4-quinolil)-*N,N*-dietil-5-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-carboxamida

A una suspensión de 6,6 ml de *N,N*-dietilamina en 70 ml de 1,2-dicloroetano se añaden suavemente 425 ml de una solución 2 M de trimetilaluminio en hexano a 0EC y después se agita a temperatura ambiente durante 20 minutos. A continuación se añaden 7 g de 1-(7-cloro-4-quinolil)-5-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-carboxilato de

metilo y se calienta la mezcla de reacción a 75EC durante 20 horas. La mezcla se enfría a 0EC y se hidroliza suavemente con una solución de ácido clorhídrico 1 M hasta que cesa el desprendimiento de gas y se extrae con diclorometano. Después de secar y evaporar la fase orgánica, se obtienen 6,84 g de un aceite pardo que se purifica por cromatografía instantánea eluyendo con acetato de etilo/heptano 70/30 y después con acetato de etilo al 100% para obtener 3,1 g de un sólido castaño. P.f. = 114EC.

Ejemplos de actividades biológicas de los compuestos de la invención

Ejemplo A : Ensayo *in vivo* sobre *Septoria nodorum* (septoriosis del trigo):

Se obtiene una suspensión acuosa, de 2 g/l de concentración, de la materia activa ensayada por molienda fina de la misma en la mezcla siguiente:

-) agua,
-) agente tensioactivo Tween 80 (oleato de derivado de polioxietileno de sorbitán) diluido a 10% en agua: 5 ml/mg de materia activa,
-) arcilla: vehículo inerte c.s.p. 100%.

A continuación, esta suspensión acuosa se diluye con agua de manera que se obtiene la concentración deseada de materia activa.

Plantas de trigo (variedad Scipion) en semilleros, sembradas sobre un sustrato de tierra de turba-puzolana 50/50 y cultivadas a 12EC, se tratan en la fase de 1 hoja (10 cm de altura) por pulverización de la suspensión acuosa descrita anteriormente.

Plantas utilizadas como testigos se tratan con una solución acuosa que no contiene la materia activa.

Después de 24 horas, las plantas se contaminan por pulverización de una suspensión acuosa de esporas (500.000 esporas por cm³) de *Septoria nodorum*. Las esporas se recogen de un cultivo de siete días de vida.

Las plantas de trigo contaminadas se ponen en incubación durante 72 horas a 18EC aproximadamente, en atmósfera húmeda, y después durante 14 días a una humedad relativa de 90%.

La puntuación se efectúa 15 a 20 días después de la contaminación, en comparación con las plantas testigo.

422
466

En estas condiciones, se observa, a la dosis de 500 g/ha, una protección buena (al menos 50%) o total con los compuestos descritos en los Ejemplos 11, 135, 136, 287 y 387.

Ejemplo B : Ensayo *in vivo* sobre *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici* (oídio del trigo):

Se obtiene una suspensión acuosa, de 2 g/l de concentración, de materia activa de ensayo por molienda fina de la misma en la mezcla siguiente:

-) agua,
-) agente tensioactivo Tween 80 (oleato de derivado de polioxietileno de sorbitán) diluido a 10% en agua: 5 ml/mg de materia activa,
-) arcilla: vehículo inerte c.s.p. 100%.

A continuación, esta suspensión acuosa se diluye con agua de manera que se obtiene la concentración deseada de materia activa.

Plantas de trigo (variedad Audace) en semilleros, sembradas sobre un substrato de tierra de turba-puzolana 50/50 y cultivadas a 12EC, se tratan en la fase de 1 hoja (10 cm de altura) por pulverización de la suspensión acuosa descrita anteriormente.

Plantas utilizadas como testigos se tratan con una solución acuosa que no contiene la materia activa.

Después de 24 horas, las plantas se contaminan por espolvoreo de esporas de *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, efectuándose el espolvoreo con ayuda de plantas enfermas.

La puntuación se efectúa 7 a 14 días después de la contaminación, en comparación con las plantas testigo.

En estas condiciones, se observa, a la dosis de 500 g/ha, una protección buena (al menos 50%) o total con los compuestos descritos en los Ejemplos 6, 11, 61, 67, 136, 163, 170, 215, 217 y 430.

Ejemplo C : Ensayo *in vivo* sobre *Erysiphe graminis* f. sp. *hordei* (oídio de la cebada):

Se obtiene una suspensión acuosa, de 2 g/l de concentración, de materia activa de ensayo por molienda fina de la misma en la mezcla siguiente:

-) agua,
-) agente tensioactivo Tween 80 (oleato de derivado de polioxietileno de sorbitán)

BC

423
467

diluido a 10% en agua: 5 ml/mg de materia activa,

) arcilla: vehículo inerte c.s.p. 100%.

A continuación, esta suspensión acuosa se diluye con agua de manera que se obtiene la concentración deseada de materia activa.

5 Plantas de cebada (variedad Express) en semilleros, sembradas sobre un sustrato de tierra de turba-puzolana 50/50 y cultivadas a 12EC, se tratan en la fase de 1 hoja (10 cm de altura) por pulverización de la suspensión acuosa descrita anteriormente.

10 Plantas utilizadas como testigos se tratan con una solución acuosa que no contiene la materia activa.

Después de 24 horas, las plantas se contaminan por espolvoreo de esporas de *Erysiphe graminis* f. sp. *hordei*, efectuándose el espolvoreo con ayuda de plantas enfermas.

15 La puntuación se efectúa 7 a 14 días después de la contaminación, en comparación con las plantas testigo.

En estas condiciones, se observa, a la dosis de 500 g/ha, una protección buena (al menos 50%) o total con los compuestos descritos en los Ejemplos 11, 41, 61, 67, 91, 119, 163, 170, 215, 217, 306, 310 y 430.

20 **Ejemplo D : Ensayo *in vivo* sobre *Puccinia recondita* (rolla parda del trigo):**

Se obtiene una suspensión acuosa, de 2 g/l de concentración, de la materia activa ensayada por molienda fina de la misma en la mezcla siguiente:

) agua,

25) agente tensioactivo Tween 80 (oleato de derivado de polioxietileno de sorbitán) diluido a 10% en agua: 5 ml/mg de materia activa,

) arcilla: vehículo inerte c.s.p. 100%.

A continuación, esta suspensión acuosa se diluye con agua de manera que se obtiene la concentración deseada de materia activa.

30 Plantas de trigo (variedad Scipion) en semilleros, sembradas sobre un sustrato de tierra de turba-puzolana 50/50 y cultivadas a 12EC, se tratan en la fase de 1 hoja (10 cm de altura) por pulverización de la suspensión acuosa descrita anteriormente.

Plantas utilizadas como testigos se tratan con una solución acuosa que no

242

224
468

contiene la materia activa.

Después de 24 horas, las plantas se contaminan por pulverización de una suspensión acuosa de esporas (100.000 esporas por cm³) de *Puccinia recondita*. Las esporas se recogen de plantas enfermas.

5 Las plantas de trigo contaminadas se ponen en incubación durante 24 horas a 18EC aproximadamente, en atmósfera húmeda, y después durante 7 a 14 días a una humedad relativa de 60%.

La puntuación se efectúa 8 a 15 días después de la contaminación, en comparación con las plantas testigo.

10 En estas condiciones, se observa, a la dosis de 500 g/ha, una protección buena (al menos 50%) o total con los compuestos descritos en los Ejemplos 11, 88, 119, 136 y 155.

Ejemplo E : Ensayo *in vivo* sobre *Pyrenophora teres* (helminthosporiasis de la cebada):

15 Se obtiene una suspensión acuosa, de 2 g/l de concentración, de materia activa de ensayo por molienda fina de la misma en la mezcla siguiente:

-) agua,
-) agente tensioactivo Tween 80 (oleato de derivado de polioxietileno de sorbitán)
- 20 diluido a 10% en agua: 5 ml/mg de materia activa,
-) arcilla: vehículo inerte c.s.p. 100%.

A continuación, esta suspensión acuosa se diluye con agua de manera que se obtiene la concentración deseada de materia activa.

25 Plantas de cebada (variedad Express) en semilleros, sembradas sobre un substrato de tierra de turba-puzolana 50/50 y cultivadas a 12EC, se tratan en la fase de 1 hoja (10 cm de altura) por pulverización de la suspensión acuosa descrita anteriormente.

Plantas utilizadas como testigos se tratan con una solución acuosa que no contiene la materia activa.

30 Después de 24 horas, las plantas se contaminan por pulverización de una suspensión acuosa de esporas (10.000 esporas por cm³) de *Pyrenophora teres*. Las esporas se recogen de un cultivo de 10 días de vida.

Las plantas de cebada contaminadas se ponen en incubación durante 24 horas

142

425
469

a 18EC aproximadamente, en atmósfera húmeda, y después durante 7 a 14 días a una humedad relativa de 80%.

La puntuación se efectúa 8 a 14 días después de la contaminación, en comparación con las plantas testigo.

5 En estas condiciones, se observa, a la dosis de 500 g/ha, una protección buena (al menos 50%) o total con los compuestos descritos en los Ejemplos 11, 41, 61, 119, 136, 155, 163, 170 y 430.

242

Ejemplo F : Ensayo curativo *in vivo* sobre *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici* (oídio del trigo):

10 Plantas de trigo (variedad Audace) en semilleros, sembradas sobre un sustrato de tierra de turba-puzolana 50/50 y cultivadas a 12EC, se contaminan en la fase de 1 hoja (10 cm de altura) por espolvoreo de esporas de *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, efectuándose el espolvoreo con la ayuda de plantas enfermas.

15 Se obtiene una suspensión acuosa, de 2 g/l de concentración, de materia activa de ensayo por molienda fina de la misma en la mezcla siguiente:

-) agua,
-) agente tensioactivo Tween 80 (oleato de derivado de polioxietileno de sorbitán) diluido a 10% en agua: 5 ml/mg de materia activa,
- 20) arcilla: vehículo inerte c.s.p. 100%.

Esta suspensión acuosa se diluye a continuación con agua de manera que se obtiene la concentración deseada de materia activa.

Plantas de trigo (variedad Audace) contaminadas se tratan 48, 72 y 96 horas después de la contaminación por pulverización de la suspensión acuosa descrita aquí anteriormente.

Plantas utilizadas como testigos se tratan con una solución acuosa que no contiene la materia activa.

La puntuación se efectúa 7 a 14 días después de la contaminación, en comparación con las plantas testigo.

30 En estas condiciones, se observa, a la dosis de 500 g/ha, una protección buena (al menos 50%) o total con los compuestos descritos en el Ejemplo 67.

Ejemplo G : Ensayo *in vivo* sobre *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici* (oídio del trigo):

426
420

Se obtiene una suspensión acuosa, de 2 g/l de concentración, de materia activa de ensayo por molienda fina de la misma en la mezcla siguiente:

-) agua,
-) mezcla específica a base de Soprofor BS4, ciclohexanona, N-metil-pirrolidona y N-octil-pirrolidona a razón de 100 :1 por 10 mg de materia activa.

Esta suspensión acuosa se diluye a continuación con agua de manera que se obtiene la concentración deseada de materia activa.

Plantas de trigo (variedad Audace) en semilleros, sembradas sobre un sustrato de tierra de turba-puzolana 50/50 y cultivadas a 12EC se tratan en la fase de 1 hoja (10 cm de altura) por pulverización de la suspensión acuosa descrita aquí anteriormente.

Plantas utilizadas como testigo se tratan con una solución acuosa que no contiene la materia activa.

Después de 24 horas, las plantas se contaminan por espolvoreo de esporas de *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, efectuándose el espolvoreo con ayuda de plantas enfermas.

La puntuación se efectúa 7 a 14 días después de la contaminación, en comparación con las plantas testigo.

En estas condiciones, se observa, a la dosis de 250 g/ha, una protección buena (al menos 50%) o total con los compuestos descritos en los Ejemplos 31, 34, 41, 43, 53, 78, 93, 94, 101 y 738.

Ejemplo H : Ensayo *in vivo* sobre *Erysiphe graminis* f. sp. *hordei* (oídio de la cebada):

Se obtiene una suspensión acuosa, de 2 g/l de concentración, de materia activa de ensayo por molienda fina de la misma en la mezcla siguiente:

-) agua,
-) mezcla específica a base de Soprofor BS4, ciclohexanona, N-metil-pirrolidona y N-octil-pirrolidona a razón de 100 :1 por 10 mg de materia activa.

Esta suspensión acuosa se diluye a continuación con agua de manera que se obtiene la concentración deseada de materia activa.

Plantas de cebada (variedad Express) en semilleros, sembradas sobre un sustrato de tierra de turba-puzolana 50/50 y cultivadas a 12EC se tratan en la fase de

427

1 hoja (10 cm de altura) por pulverización de la suspensión acuosa descrita aquí anteriormente.

Plantas utilizadas como testigo se tratan con una solución acuosa que no contiene materia activa.

5 Después de 24 horas, las plantas se contaminan por espolvoreo de esporas de *Erysiphe graminis* f. sp. *hordei*, efectuándose el espolvoreo con ayuda de plantas enfermas.

La puntuación se efectúa 7 a 14 días después de la contaminación, en comparación con las plantas testigo.

10 En estas condiciones, se observa, a la dosis de 250 g/ha, una protección buena (al menos 50%) o total con los compuestos descritos en los Ejemplos 31, 34, 41, 43, 53, 78, 93, 94, 101 y 738.

Ejemplo I : Ensayo curativo *in vivo* sobre *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici* (oídio del trigo):

Plantas de trigo (variedad Audace) en semilleros, sembradas sobre un sustrato de tierra de turba-puzolana 50/50 y cultivadas a 12EC se tratan en la fase de 1 hoja (10 cm de altura) por espolvoreo de esporas de *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, efectuándose el espolvoreo con ayuda de plantas enfermas.

20 Se obtiene una suspensión acuosa, de 2 g/l de concentración, de materia activa de ensayo por molienda fina de la misma en la mezcla siguiente:

-) agua,
-) mezcla específica a base de Soprofor BS4, ciclohexanona, N-metil-pirrolidona y N-octil-pirrolidona a razón de 100 :1 por 10 mg de materia activa.

25 Esta suspensión acuosa se diluye a continuación con agua de manera que se obtiene la concentración deseada de materia activa.

Plantas de trigo (variedad Audace) contaminadas se tratan 48 horas después de la contaminación por pulverización de la suspensión acuosa descrita anteriormente.

30 Plantas utilizadas como testigo se tratan con una solución acuosa que no contiene la materia activa.

La puntuación se efectúa 7 a 14 días después de la contaminación, en comparación con las plantas testigo.

En estas condiciones, se observa, a la dosis de 250 g/ha, una protección

428
422

buena (al menos 50%) o total con el compuesto descrito en los Ejemplos 31, 34 y 67.

Ejemplo J : Ensayo *in vivo* sobre *Uncinula necator* (oídio de la vid):

Se obtiene una suspensión acuosa, de 2 g/l de concentración, de materia
5 activa de ensayo por molienda fina de la misma en la mezcla siguiente:

-) agua,
-) mezcla específica a base de Soprofor BS4, ciclohexanona, N-metil-pirrolidona y N-octil-pirrolidona a razón de 100 :1 por 10 mg de materia activa.

Esta suspensión acuosa se diluye a continuación con agua de manera que se
10 obtiene la concentración deseada de materia activa.

Plantas de vid (variedad Chardoney) en semilleros se tratan en la fase de 5-6
hojas (6 semanas después de la multiplicación por estacas) por pulverización de la
suspensión acuosa descrita aquí anteriormente.

Plantas utilizadas como testigo se tratan con una solución acuosa que no
15 contiene materia activa.

Después de 24 horas, las plantas se contaminan por espolvoreo con esporas
de *Uncinula necator*, efectuándose el espolvoreo con ayuda de plantas enfermas.

La puntuación se efectúa 30 días después de la contaminación, en
comparación con las plantas testigo.

En estas condiciones, se observa, a la dosis de 250 g/ha, una protección
20 buena (al menos 50%) o total con los compuestos descritos en los Ejemplos 31, 34, 43
y 67.

**Ejemplo K : Ensayo *in vivo* sobre *Sphaerotheca fuliginea* (oídio de las
25 cucurbitáceas):**

Se obtiene una suspensión acuosa, de 2 g/l de concentración, de materia
activa de ensayo por molienda fina de la misma en la mezcla siguiente:

-) agua,
-) mezcla específica a base de Soprofor BS4, ciclohexanona, N-metil-pirrolidona y N-octil-pirrolidona a razón de 100 :1 por 10 mg de materia activa.

Esta suspensión acuosa se diluye a continuación con agua de manera que se
obtiene la concentración deseada de materia activa.

Pepinos (variedad Marketer) en semilleros se tratan en la fase de 2 hojas

245

desplegadas por pulverización de la suspensión acuosa descrita aquí anteriormente.

Plantas utilizadas como testigo se tratan con una solución acuosa que no contiene materia activa.

Después de 24 horas, las plantas se contaminan por espolvoreo con esporas de *Sphaerotheca fuliginea*, efectuándose el espolvoreo con ayuda de plantas enfermas.

La puntuación se efectúa 3 semanas después de la contaminación, en comparación con las plantas testigo.

En estas condiciones, se observa, a la dosis de 250 g/ha, una protección buena (al menos 50%) o total con los compuestos descritos en los Ejemplos 31, 34, 41 y 67.

Ejemplo L : Ensayo *in vivo* sobre *Venturia inaequalis* (roña del manzano):

Se obtiene una suspensión acuosa, de 2 g/l de concentración, de materia activa de ensayo por molienda fina de la misma en la mezcla siguiente:

- 15) agua,
-) mezcla específica a base de Soprofor BS4, ciclohexanona, N-metil-pirrolidona y N-octil-pirrolidona a razón de 100 :1 por 10 mg de materia activa.

Esta suspensión acuosa se diluye a continuación con agua de manera que se obtiene la concentración deseada de materia activa.

20 Manzanos (variedad Golden) en semilleros se tratan en la fase de 5-6 hojas (4 a 6 semanas después de la siembra) por pulverización de la suspensión acuosa descrita aquí anteriormente.

Plantas utilizadas como testigo se tratan con una solución acuosa que no contiene materia activa.

25 Después de 24 horas, las plantas se contaminan con una solución acuosa de *Venturia inaequalis* (suspensión de 150.000 esporas/ml).

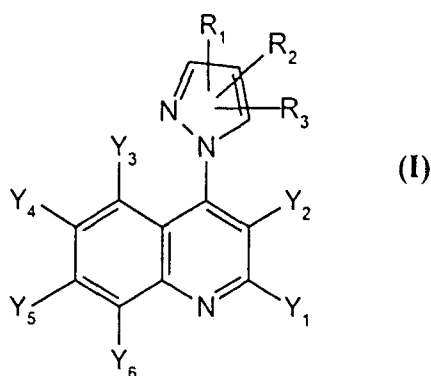
La puntuación se efectúa 15 a 20 días después de la contaminación, en comparación con las plantas testigo.

30 En estas condiciones, se observa, a la dosis de 250 g/ha, una buena protección (al menos 50%) o total con los compuestos descritos en los Ejemplos 31, 34 y 67.

490
474

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula general (I):



en la cual:

! R₁ y R₂ son diferentes y se eligen entre un radical alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alcoxisulfonilo, alquenilo, alquinilo, alqueniloxi, alquiniloxi, alqueniltio, alquiniltio, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilalquilo, heterociclilalquilo, alquilcarbonilo, alquenilcarbonilo, alquinilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alquenilcarboniloxi, alquinilcarboniloxi, alcoxycarbonilo, alcoxialquilcarbonilo, alqueniloxycarbonilo, alquiniloxycarbonilo, cicloalquil-carbonilo, heterociclilcarbonilo, cicloalquil-oxycarbonilo, cicloalquilalquilo-oxycarbonilo, heterociclil-oxycarbonilo, heterociclilalcoxycarbonilo, tioalquiltiocarbonilo, alcoxitiocarbonilo, tioalquilo,

un radical arilo, heteroarilo, arilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, el radical hidroxilo, el radical mercapto, el radical carboxi, el radical nitro, el radical ciano, el radical tiocianato, el radical azido, un radical NR₄R₅, C(=O)NR₄R₅, C(=S)NR₄R₅, un radical C(=NR₄)R₅, un átomo de halógeno, el radical sulfonilo, el radical sulfinilo, el radical sulfanilo, el radical fosforilo y el radical fosfona,

o bien,

R₁ y R₂ pueden formar juntos un ciclo de 4 a 7 átomos, que contiene 2 a 3 átomos de oxígeno y/o nitrógeno, opcionalmente sustituido con uno o varios

474

radicales elegidos entre halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, amino y NR_4R_5 ;

! R_3 se elige entre hidrógeno, un radical alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alcoxisulfonilo, alquenilo, alquinilo, alqueniloxi, alquiniloxi, alqueniltio, alquiniltio, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilcarbonilo, heterocicililcarbonilo, cicloalquilalquilo, heterocicililalquilo, alquilcarbonilo, alquenilcarbonilo, alquinilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alquenilcarboniloxi, alquinilcarboniloxi, alcoxicarbonilo, alqueniloxicarbonilo, alquiniloxicarbonilo, cicloalquil-oxicarbonilo, cicloalquilalquiloxicarbonilo, heterocicililoxicarbonilo, heterocicililalcoxicarbonilo, un radical arilo, heteroarilo, arilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, el radical hidroxilo, el radical mercapto, el radical carboxi, el radical nitro, el radical ciano, el radical tiocianato, el radical azido, un radical NR_4R_5 , $\text{C}(=\text{O})\text{NR}_4\text{R}_5$, $\text{C}(=\text{S})\text{NR}_4\text{R}_5$ y un radical $\text{C}(=\text{NR}_4)\text{R}_5$.

! R_4 y R_5 , idénticos o diferentes, se eligen entre hidrógeno, un radical alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alcoxisulfonilo, alquenilo, alquinilo, alqueniloxi, alquiniloxi, alqueniltio, alquiniltio, cianoalquilo, alcoxialquilo, alcoxicarbonilalquilo, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilalquilo, heterocicililalquilo, alquilcarbonilo, alquenilcarbonilo, alquinilcarbonilo, alcoxicarbonilo, alqueniloxicarbonilo, alquiniloxicarbonilo, cicloalquiloxicarbonilo, cicloalquilalquiloxicarbonilo, heterocicililoxicarbonilo, heterocicililalcoxicarbonilo, un radical arilo, heteroarilo, arilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, el radical mercapto, el radical carboxi, el radical nitro, el radical ciano, el radical tiocianato, el radical azido, un radical OR_6 , amino, alquilamino, dialquilamino, aminoalquilo, alquilaminoalquilo y dialquilaminoalquilo, hidrazino,

o bien,

R_4 et R_5 pueden formar juntos un ciclo de 4 a 7 átomos, que contiene de 2 a 3 átomos de oxígeno y/o nitrógeno, opcionalmente sustituido con uno o

482
476
277

varios radicales elegidos entre halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, amino y NR_7R_8 ;

! R_6 representa hidrógeno, un radical alquilo, arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, heterociclilo, heterocicilalquilo y alcóxicarbonilalquilo,

! R_7 y R_8 , iguales o diferentes, se eligen entre hidrógeno, un radical alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfínico, alquilsulfónico, alcóxisulfónico, alquénico, alquínico, alquéniloxi, alquíniloxi, alquéniltio, alquíniltio, cianoalquilo, alcóxialquilo, alcóxicarbonilalquilo, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilalquilo, heterocicilalquilo, alquilcarbonilo, alquénilcarbonilo, alquínilcarbonilo, alcóxicarbonilo, alquéniloxycarbonilo, alquíniloxycarbonilo, cicloalquiloalquilo, cicloalquilalquiloalquilo, heterocicililoxycarbonilo, heterocicililalcóxicarbonilo,

un radical arilo, heteroarilo, arilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, arilalquilo, heteroarilalquilo,

el radical mercapto, el radical carboxi, el radical nitro, el radical ciano, el radical tiocianato, el radical azido, un radical OR_6 , amino, alquilamino, dialquilamino, aminoalquilo, alquilaminoalquilo, dialquilaminoalquilo, hidrazino,

o bien,

R_7 y R_8 pueden formar juntos un ciclo de 4 a 7 átomos, que contiene 2 a 3 átomos de oxígeno y/o nitrógeno, opcionalmente sustituido con uno o varios radicales elegidos entre halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi y amino;

! los radicales Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 se eligen independientemente unos de otros entre el átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno; el radical hidroxilo, mercapto, nitro, tiocianato, azido, ciano o pentafluorosulfónico, un radical alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alcóxialquilo, haloalcoxialquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, cianoalquilo, cianoalcoxi, cianoalquiltio, alquilsulfínico, haloalquilsulfínico, alquilsulfónico, haloalquilsulfónico, alcóxisulfónico,

483
477

un grupo cicloalquilo, halocicloalquilo, alquenilo, alquinilo, alqueniloxi, alquiniloxi, alqueniltio, alquiniltio,

un radical arilo o heteroarilo eventualmente sustituido,

5 un radical amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino, acilamino, aminoalquilo, N-alquilaminoalquilo, N,N-dialquilaminoalquilo, acilaminoalquilo,

el radical carboxi, el radical carbamoilo, un radical N-alquilcarbamoilo, N,N-dialquilcarbamoilo, alcocicarbonilo y un radical alquilcarbonilo,

o bien

10 dos radicales adyacentes elegidos entre Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 también pueden formar, juntos y con los dos átomos de carbono a los que están unidos, un ciclo aromático de 6 miembros, o

dos radicales adyacentes elegidos entre Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 también pueden formar juntos un radical divalente metilen-di-oxi;

15

! el conjunto de los radicales definidos aquí anteriormente y que poseen una cadena hidrocarbonada (alquilo, alcoxi, cicloalquilo, heterocicloalquilo, alquenilo, alquinilo, etc.) pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos o radicales, iguales o diferentes, elegidos entre hidroxil, mercapto, NR_4R_5 , ciano, nitro, alquilo, alcoxialquilo, arilo, heteroarilo, 20 halógeno, alcoxi, alquiltio, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alquenilcarbonilo, alquenilcarboniloxi, alquinilcarbonilo, alquinilcarboniloxi, arilcarbonilo, arilcarboniloxi, heteroarilcarbonilo, heteroarilcarboniloxi, ariloxi, ariltio, heteroariloxi, heteroariltio, halógenoalcoxi, 25 perhalógenoalcoxi, cianoalquilcarboniloxi, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilcarbonilo, cicloalquilcarboniloxi, heterocicililcarbonilo, heterocicililcarboniloxi, ariloxialquilcarboniloxi, alquilcarbonilalquilcarboniloxi, alcocicarbonilalquilcarboniloxi, arilcarbonilcarboniloxi, heteroarilcarbonilcarboniloxi, 30 alcoxialcoxialquilcarboniloxi y alquiltioalquilcarboniloxi,

30

! el conjunto de los radicales arilo y heteroarilo definidos aquí anteriormente pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos o radicales,

iguales o diferentes, elegidos entre hidroxilo, mercapto, oxo, ciano, nitro, cianato, tiocianato, formilo, propilen-diilo, amino, alquilamino, dialquilamino, pentafluorosulfonilo, arilo, heteroarilo, halógeno, alquilo, haloalquilo, perhaloalquilo, alqueno, alquino, alcoxi, alquiltio, haloalcoxi, perhaloalcoxi, alcoxialquilo, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, alquilcarbonilo, alquenoilcarbonilo, alquenoilcarbonilo, alquinoilcarbonilo, alquinoilcarbonilo, arilcarbonilo, arilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, arilo, ariltio, heteroarilo, heteroariltio, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilcarbonilo y heterociclicarbonilo,

sus posibles isómeros geométricos y/u ópticos, sus posibles fórmulas tautómeras,

así como las sales, N-óxidos y complejos metálicos y metaloides de los compuestos de fórmula (I) como se acaban de definir,

con la excepción de los compuestos siguientes:

- ! trans-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinil)-5-(4-fluorofenil)-3-(1-metiletil)-1H-pirazol-4-il]etil]tetrahydro-4-hidroxi-2H-piran-2-ona;
- ! trans-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinil)-5-(4-fluorofenil)-3-(1-metiletil)-1H-pirazol-4-il]etenil]tetrahydro-4-hidroxi-2H-piran-2-ona;
- ! 3-metil-1-(4-metilquinolin-2-il)-5-trifluorometilpirazol;
- ! 3-trifluorometil-1-(4-metilquinolin-2-il)-5-trifluorometilpirazol;
- ! 3-fenil-1-(4-metilquinolin-2-il)-5-trifluorometilpirazol;
- ! 3-(2-tienil)-1-(4-metilquinolin-2-il)-5-trifluorometilpirazol;
- ! los 1-(metil-quinolin-4-il)-3-metil-5-trifluorometilpirazoles;
- ! los 1-(trifluorometil-quinolin-4-il)-3-metil-5-trifluorometilpirazoles;
- ! los 1-(fenil-quinolin-4-il)-3-metil-5-trifluorometilpirazoles;
- ! los 1-[(2-tienil)-quinolin-4-il]-3-metil-5-trifluorometilpirazoles;
- ! endo-1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-metil-N-(9-azabicyclo[3.3.1]non-3-il)-1H-pirazol-3-carboxamida;
- ! 5-amino-1-(7-cloro-4-quinolinil)-1H-pirazol-4-carbonitrilo;
- ! 4-acetil-1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-metil-1H-pirazol;
- ! ácido 5-metil-1-(4-quinolinil)-1H-pirazol-4-carboxílico;
- ! ácido 5-ciclopropil-1-(4-quinolinil)-1H-pirazol-4-carboxílico.

485
479

2. Compuestos según la reivindicación 1, que presentan una y/u otra de las características siguientes tomadas aisladamente o en combinación:

! R_1 y R_2 son diferentes y se eligen entre un radical alquilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, hidroxialquilo, aminoalcoxialquilo, N-alquilaminoalcoxi-
alquilo, N,N-dialquilaminoalcoxialquilo, aminoalquiltioalquilo, N-alquil-
aminoalquil-tioalquilo, N,N-dialquilaminoalquiltioalquilo, alquenilo,
cicloalquilo, cicloalquilcarbonilo, heterocicililcarbonilo, heterociclilo,
cicloalquilalquilo, heterocicililalquilo, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi,
alquilcarboniloxialquilo, alquenilcarboniloxialquilo,
alquinilcarboniloxialquilo, alcoxicarbonilo, cicloalquilalcoxicarbonilo,
un radical arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, ariloxialquilo,
heteroariloxialquilo, arilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, arilcarboniloxi-
alquilo, heteroarilcarboniloxialquilo,
el radical hidroxilo, el radical carboxilo, el radical nitro, el radical ciano, un
radical NR_4R_5 , $CH_2NR_4R_5$, $C(=O)NR_4R_5$, y un radical $C(=NR_4)R_5$,

! R_3 se elige entre hidrógeno, un radical alquilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquiltio, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilalquilo, heterocicilil-alquilo, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alcoxicarbonilo,
el radical hidroxilo, el radical mercapto, el radical carboxilo, y un radical NR_4R_5 .

! R_4 y R_5 , iguales o diferentes, se escogen entre hidrógeno, un radical alquilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquiltio, alquenilo, alquinilo, alqueniloxi, alquiniloxi, cianoalquilo, alcoxialquilo, alcoxicarbonilalquilo, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilalquilo, heterocicililalquilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo,
un radical arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo,
el radical mercapto, el radical ciano, un radical OR_6 , amino, alquilamino, dialquilamino, aminoalquilo, alquilaminoalquilo y dialquilaminoalquilo,

! R_6 representa hidrógeno, un radical alquilo, arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, heterociclilo, heterocicilialquilo y alcoxicarbonilalquilo,

486
480

252

! los radicales Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 se eligen independientemente unos de
otros entre el átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, el radical hidroxí,
mercapto, nitro, ciano o pentafluorosulfonilo, un radical alquilo, haloalquilo,
5 alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alcoxialquilo, haloalcoxialquilo,
cianoalquilo, cianoalcoxi, cianoalquiltio,
un radical alquenilo, alquinilo, alqueniloxi, alquiniloxi, alqueniltio,
alquiniltio,
un radical amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino, aminoalquilo, N-
10 alquilaminoalquilo, N,N-dialquilaminoalquilo,
el radical carboxi, alcóxicarbonilo y un radical alquilcarbonilo,
ou bien
dos radicales adyacentes elegidos entre Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 pueden
formar también juntos y con los dos átomos de carbono a los que están
15 unidos, un ciclo aromático de 6 miembros.

! el conjunto de los radicales definidos aquí anteriormente y que poseen una
cadena hidrocarbonada (alquilo, alcoxi, cicloalquilo, heterocicloalquilo,
alquenilo, alquinilo, etc.) pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o
20 varios grupos o radicales, iguales o diferentes, elegidos entre hidroxí,
mercapto, amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino, ciano, nitro, arilo,
heteroarilo, halógeno, alcoxi, alquiltio, ariloxi, ariltio, heteroariloxi,
heteroariltio, halógenoalcoxi, perhalógenoalcoxi, cianoalquil-carboniloxi,
cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilcarbonilo, cicloalquilcarboniloxi,
25 heterocicilcarbonilo, heterocicilcarboniloxi, ariloxialquilcarboniloxi,
alquilcarbonilalquilcarboniloxi, alcóxicarbonil-alquilcarboniloxi,
arilcarbonilcarboniloxi, heteroarilcarbonil-carboniloxi,
alcoxialcoxialquilcarboniloxi y alquiltioalquilcarboniloxi.

! el conjunto de los radicales arilo y heteroarilo definidos aquí anteriormente
pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos o radicales,
iguales o diferentes, escogidos entre oxo, ciano, nitro, formilo, propilen-
diilo, amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino, arilo, heteroarilo,

487
481

halógeno, alquilo, haloalquilo, perhaloalquilo, alcoxi, alquiltio, haloalcoxi, perhaloalcoxi, alcoxialquilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, ariloxi, cicloalquilo y heterociclilo.

5 sus posibles isómeros geométricos y/u ópticos, sus posibles formas tautómeras,

así como las sales, N-óxidos y complejos metálicos y metaloides de estos compuestos.

3. Compuestos según una de las reivindicaciones precedentes, que
10 presentan una y/u otra de las características siguientes tomadas aisladamente o en combinación:

! R_1 y R_2 son diferentes y se eligen entre un radical alquilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, hidroxialquilo, aminoalcoxialquilo, N-alquilaminoalcoxi-
alquilo, N,N-dialquilaminoalcoxialquilo, aminoalquil-tioalquilo, N-
15 alquilaminoalquil-tioalquilo, N,N-dialquilaminoalquiltioalquilo, alquenilo, cicloalquilcarbonilo, heterocicililcarbonilo, cicloalquilalquilo, heterocicililalquilo, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alquilcarbonil-
oxialquilo, alcoxicarbonilo, cicloalquilalcoxicarbonilo,
un radical arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, ariloxialquilo,
20 heteroariloxialquilo, arilcarbonilo, heteroarilcarbonilo,
el radical carboxi, un radical NR_4R_5 , $CH_2NR_4R_5$, $C(=O)NR_4R_5$, y un radical $C(=NR_4)R_5$,

! R_3 se elige entre hidrógeno, un radical alquilo, alcoxi, alcoxialquilo,
25 alquiltio, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilalquilo, heterocicililalquilo, alcoxicarbonilo,
el radical carboxi, y un radical NR_4R_5 ,

! R_4 et R_5 , iguales o diferentes, se eligen entre hidrógeno, un radical alquilo,
30 alcoxi, alcoxialquilo, alcoxicarbonilalquilo, cicloalquilo, heterociclilo, cicloalquilalquilo, heterocicililalquilo,
un radical arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo,
y un radical OR_6 ,

152

488
482

5
7

! R_6 representa hidrógeno, un radical arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, heterociclilo y heterocicliacionalquilo.

5

! los radicales Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5 e Y_6 se eligen independientemente unos de otros entre el átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, el radical hidroxilo, un radical alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alcoxialquilo y haloalcoxialquilo,

10

! el conjunto de los radicales definidos aquí anteriormente y que poseen una cadena hidrocarbonada (alquilo, alcoxi, cicloalquilo, heterocicloalquilo, alqueno, alquino, etc.) pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos o radicales, iguales o diferentes, elegidos entre hidroxilo, halógeno, alcoxi y halógenoalcoxi,

15

! el conjunto de los radicales arilo y heteroarilo definidos aquí anteriormente pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos o radicales, iguales o diferentes, elegidos entre oxo, halógeno, alquilo, haloalquilo, perhaloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, perhaloalcoxi, alcoxialquilo, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo y ariloxi,

20

sus posibles isómeros geométricos y/u ópticos, sus posibles formas tautómeras,

25

así como las sales, N-óxidos y complejos metálicos y metaloides de estos compuestos.

4. Compuestos según una de las reivindicaciones precedentes, que presentan una y/u otra de las características siguientes tomadas aisladamente o en combinación:

30

! R_1 y R_2 son diferentes y se eligen entre un radical alquilo, alcoxialquilo, hidroxialquilo, cicloalquilcarbonilo, heterociclicarbonilo, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alquilcarboniloxialquilo, alcoxycarbonilo, cicloalquilalcoxycarbonilo,

483
483

un radical arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, ariloxialquilo, heteroariloxialquilo, el radical carboxi y un radical $C(=O)NR_4R_5$,

5 ! R_3 representa hidrógeno,

! R_4 y R_5 , iguales o diferentes, se eligen entre hidrógeno, un radical alquilo, alcoxi y alcoxycarbonilalquilo,

10 ! los radicales Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 se eligen independientemente unos de otros entre el átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo, haloalquilo y alcoxi,

! el conjunto de los radicales definidos aquí anteriormente y que poseen una cadena hidrocarbonada (alquilo, alcoxi, cicloalquilo, heterocicloalquilo, alquenilo, alquinilo, etc.) pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o
15 varios grupos o radicales, iguales o diferentes, elegidos entre hidroxí, halógeno, alcoxi y haloalcoxi,

! el conjunto de los radicales arilo y heteroarilo definidos aquí anteriormente
20 pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos o radicales, iguales o diferentes, elegidos entre oxo, halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, perhaloalcoxi y alcoxycarbonilo,

25 sus posibles isómeros geométricos y/u ópticos, sus posibles formas tautómeras,

así como las sales, N-óxidos y complejos metálicos o metaloídicos de estos compuestos.

5. Compuestos según una de las reivindicaciones precedentes, elegidos entre:

30 ! 1-(7-cloro-4-quinolil)-5-(metoximetil)-1H-pirazol-4-carboxilato de metilo;

! 3-(metoximetil)-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolil]-1H-pirazol-4-carboxilato de metilo;

! 1-(7-cloro-4-quinolil)-5-(3-nitrofenil)-1H-pirazol-4-carboxilato de metilo;

490
484

- !
- 1-(7-cloro-4-quinolil)-*N,N*-dietil-5-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-carboxamida;
- !
- 1-(7-cloro-4-quinolil)-*N*-metoxi-5-(metoximetil)-*N*-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida;
- !
- 1-(7-cloro-4-quinolil)-5-(2-metoxietil)-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- 5 !
- 5-(2-metoxietil)-1-(7-metoxi-4-quinolil)-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- !
- 1-[2,8-bis(trifluorometil)-4-quinolil]-*N*-metoxi-3-(metoximetil)-*N*-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida;
- !
- 1-(7-cloro-4-quinolil)-3-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- !
- 1-(6-fluoro-4-quinolil)-5-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- 10 !
- 1-(7-cloro-4-quinolil)-5-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-carboxilato de 2-etoxietilo;
- !
- N*-metoxi-3-(metoximetil)-*N*-metil-1-[8(trifluorometil)-4-quinolil]-1*H*-pirazol-4-carboxamida;
- !
- [1-(7-cloro-4-quinolil)-5-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-il](1,3-tiazolidin-3-il)metanona;
- 15 !
- 2-[1-(7-cloro-4-quinolil)-5-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-il]-2-propanol;
- !
- 1-(7-cloro-4-quinolil)-*N*-metoxi-5-(metoximetil)-*N*-propil-1*H*-pirazol-4-carboxamida;
- !
- 5-({4-metoxicarbonil)-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolil]-1*H*-pirazol-5-il}metoxi)-isofталato de dimetilo;
- 20 !
- 1-(7-cloro-4-quinolil)-*N*-isopropil-*N*-metoxi-5-(metoximetil)-1*H*-pirazol-4-carboxamida;
- !
- 4-{{1-(7-cloro-4-quinolil)-5-(metoximetil)-1*H*-pirazole-4-il}carbonil}-(metoxi)amino]butanoato de metilo;
- 25 !
- 5-[(heptanoiloxi)metil]-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolil]-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- !
- 7-cloro-4-{5-metoximetil)-4-[5-trifluorometil)-1.2.4-oxadiazol-3-il]-1*H*-pirazol-1-il}-quinoleína;
- !
- 1-(7-cloro-4-quinolil)-5-{{(1,1-dimetiletil)sulfanil}metil}-1*H*-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- 30 !
- 1-(7-cloro-4-quinolil)-5-[(metiloxi)metil]-1*H*-pirazol-4-carbaldehído;
- !
- [1-(7-cloro-4-quinolil)-4-(1-feniletetil)-1*H*-pirazol-5-il]metil-metil-éter;

491
485

- !
- 1-{3-[(metiloxi)metil]-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-il}etanona;
- !
- 3-[(metiloxi)metil]-5-(metilsulfanil)-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- 5 !
- 5-cloro-3-[(metiloxi)metil]-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- !
- oxima de (1E)-1-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}etanona;
- !
- 1-(2,7-dimetil-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- 10 !
- N-metil-1-[2-metil-8-(1-metiletil)-4-quinolinil]-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- !
- N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1-[2-metil-7-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- 15 !
- N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1-(2,5,7-trimetil-4-quinolinil)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- !
- 1-(7-cloro-2,8-dimetil-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- !
- 1-(6,8-dicloro-2-metil-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- 20 !
- N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1-(8-metil-4-quinolinil)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- !
- 1-(2,8-dimetil-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- 25 !
- N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1-[2-metil-8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- !
- 1-(6-cloro-2,8-dimetil-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- !
- N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1-(2-metil-4-quinolinil)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- 30 !
- N-metil-1-[2-metil-8-(metiloxi)-4-quinolinil]-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- !
- N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1-(2,6,8-trimetil-4-quinolinil)-1H-

492
486

857

- pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-[5-cloro-2-metil-8-(metiloxi)-4-quinolinil]-N-metil-N-(metiloxi)-5-
[(metiloxi)-metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(5,7-dicloro-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-
5 pirazol-4-carboxamida;
- ! 5-(hidroximetil)-N-metil-N-(metiloxi)-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-
pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(6-cloro-2,8-dimetil-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-5-[2-(metiloxi)etil]-
1H-pirazol-4-carboxamida;
- 10 ! N-metil-N-(metiloxi)-5-[2-(metiloxi)etil]-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-
1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! N-metil-N-(metiloxi)-5-[2-(metiloxi)etil]-1-[7-(trifluorometil)-4-quinolinil]-
1H-pirazol-4-carboxamida
- ! N-5-dimetil-N-(metiloxi)-1-[2-metil-8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-
15 pirazol-4-carboxamida;
- ! O-metiloxima de 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-
carbaldehído;
- ! 5-(bromometil)-1-(5,7-dicloro-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-1H-pirazol-
4-carboxamida;
- 20 ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-3-(dibromometil)-N-metil-N-(metiloxi)-1H-pirazol-4-
carboxamida;
- ! 1-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}etanol;
- ! O-(ciclopropilmetil)oxima de (1E)-1-{3-[(metiloxi)metil]-1-[8-
(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-il}etanona;
- 25 ! N-metil-N-(metiloxi)-3-[(metiloxi)metil]-1-[7-(trifluorometil)-4-quinolinil]-
1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! N-metil-N-(metiloxi)-3-[(metiloxi)metil]-1-[2-(trifluorometil)-4-quinolinil]-
1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-3-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-
30 4-carboxamida;
- ! 3-{1-(7-chloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-4,5-dihidro-
5-isoxazol-carboxilato de metilo;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(ciclopropilcarbonil)-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)-

493

487

77

- metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-3-oxopropanoato de etilo;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-N-(metildisulfanil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(etilidisulfanil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-N-[(1-metiletil)disulfanil]-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carbimidotioato de etilo;
- ! O-metiloxima de (1E)-1-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-1-propanona;
- ! (3E)-4-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-3-buten-2-ona;
- ! (2Z,4E)-5-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-3-hidroxi-2,4-pentadienoato de etilo;
- ! (2E)-3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-2-propenoato de 2-propenilo;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(etiloxi)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 4-(3-[(metiloxi)metil]-4-{5-[(metiloxi)metil]-3-isoxazolil}-1H-pirazol-1-il)-8-(trifluorometil)quinolina;
- ! 7-cloro-4-{4-[(etiloxi)metil]-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-1-il}quinolina;
- ! metanosulfonato de (Z)-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}[(metiloxi)imino]metilo;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-N-(metilsulfanil)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(etilsulfanil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! {1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}acetonitrilo;
- ! 3-(hidroximetil)-N,N-dimetil-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxamida;

494
438

277

- ! {1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-[3-(4-fluorofenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il]-1H-pirazol-5-il}metil-metil-éter;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(metiloxi)-N-5-bis[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- 5 ! [1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-(3-fenil-1,2,4-oxadiazol-5-il)-1H-pirazol-5-il]metil-metil-éter;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboximidoato de 2-oxiranilmetilo;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N'-[(ciclopropilmetil)oxi]-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboximidamida;
- 10 ! cloruro de 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboximidoílo;
- ! 3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-N,N-dimetil-4,5-dihidro-5-isoxazolcarboxamida;
- 15 ! O-(2-metilpropanoil)oxima de (1Z)-1-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)-metil]-1H-pirazol-4-il}etanona;
- ! O-(ciclopropilcarbonil)oxima de (1E)-1-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)-metil]-1H-pirazol-4-il}etanona;
- ! 1-(8-fluoro-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-3-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- 20 ! N-metil-N-(metiloxi)-3-[(metiloxi)metil]-1-(7-metil-4-quinolinil)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-5-({[2-(metiloxi)-5-nitrofenil]-oxi}metil)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- 25 ! 5-{[(2-bromo-3-piridinil)oxi]metil}-N-metil-N-(metiloxi)-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 5-{[(4'-bromo[1,1'-bifenil]-4-il)oxi]metil}-N-metil-N-(metiloxi)-1-[8-(trifluoro-metil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 5-cloro-N-metil-N-(metiloxi)-3-[(metiloxi)metil]-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- 30 ! {[(1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il)carbonil)-(metil)amino]oxi}(oxo)acetato de metilo;
- ! 1-{1-(7-fluoro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-1-propanona;

495
439

- !
- O-[2-(metiloxi)acetil]oxima de (1E)-1-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)-metil]-1H-pirazol-4-il}etanona;
- !
- 4-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}benzaldehído;
- !
- 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-({[2-(etilsulfanil)fenil]oxi}metil)-N-metil-N-
- 5 (metiloxi)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- !
- 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-N-(propiloxi)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- !
- 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-N-(2-propeniloxi)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- 10 !
- 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-N-[(1-metilpropil)oxi]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- !
- 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-N-[(1-metiletil)oxi]-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- !
- 4-{[(1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}carbonil)-
- 15 (metil)amino]oxi}butanoato de metilo;
- !
- N-(3-buteniloxi)-1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- !
- 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(etiloxi)metil]-N-metil-N-(metiloxi)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- 20 !
- 4-{4-{4,5-bis[(metiloxi)metil]-3-isoxazolil}-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-1-il}-7-bromoquinolina;
- !
- acetato de (3-{1-(6-fluoro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-5-isoxazolil)metilo;
- !
- 4-{4-{4,5-bis[(metiloxi)metil]-3-isoxazolil}-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-1-il}-6-fluoroquinolina;
- 25 !
- 7-etil-4-(5-[(metiloxi)metil]-4-{5-[(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)metil]-3-isoxazolil}-1H-pirazol-1-il)quinolina;
- !
- 4-{4-{4,5-bis[(metiloxi)metil]-3-isoxazolil}-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-1-il}-7-etilquinolina;
- 30 !
- 3-{[(3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-5-isoxazolil)metil]oxi}propanonitrilo;
- !
- 3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-4-metil-5-isoxazolcarboxilato de metilo;

496
490

77

- ! 3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-5-isoxazolcarboxilato de 1,1-dimetiletilo;
- ! 3-[[3-{1-(7-etil-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-5-isoxazolil)-metil]oxi}propanonitrilo;
- 5 ! {1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-[2-(trifluorometil)fenil]-1H-pirazol-5-il}metil-metil-éter;
- ! 7-cloro-4-(5-[(metiloxi)metil]-4-{4-[(trifluorometil)oxi]fenil}-1H-pirazol-1-il)quinolina;
- ! 5-[(metiloxi)metil]-1-(6,7,8-tricloro-4-quinolinil)-1H-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- 10 ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-5-[[1-(metiletil)oxi]metil]-N-(metiloxi)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 3-[(metiloxi)metil]-5-(2-tienil)-1-[8-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- 15 ! 7-cloro-4-(5-[(metiloxi)metil]-4-{3-[(metiloxi)metil]-1,2,4-oxadiazol-5-il}-1H-pirazol-1-il)quinolina;
- ! [1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-(1,3-tiazol-2-il)-1H-pirazol-5-il]metil-metil-éter;
- ! [1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-(4,5-dihidro-1,3-tiazol-2-il)-1H-pirazol-5-il]metil-metil-éter;
- 20 ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxilato de 1,1-dimetiletilo;
- ! 1-(7-ciano-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! [4-[5-(bromometil)-3-isoxazolil]-1-(7-bromo-4-quinolinil)-1H-pirazol-5-il]metil-metil-éter;
- 25 ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N'-metil-5-[(metiloxi)metil]-N'-fenil-1H-pirazol-4-carbohidrazida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N'-(2,5-diclorofenil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carbohidrazida;
- 30 ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N'-(1,1-dimetiletil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carbohidrazida;
- ! 2-metilpropanoato de (1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-[[metil(metiloxi)amino]-carbonil]-1H-pirazol-5-il)metilo;

497
491

- ! N-etil-1-(6-fluoro-4-quinolinil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-(ciclopropilmetil)-N-metil-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- 5 ! 3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-4,6-dimetil-4H-1,2,4-oxadiazin-5(6H)-ona;
- ! N-(4-cloro-2-butilil)-1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-(metiloxi)-1H-pirazol-4-carboxilato de metilo;
- 10 ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-(etilsulfanil)-N-metil-N-(metiloxi)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-N-(4-morfolinil)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N-metil-N-(metiloxi)-5-(metilsulfanil)-1H-pirazol-4-carboxamida;
- 15 ! ciclopropanocarboxilato de (1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-{[metil(metiloxi)amino]-carbonil}-1H-pirazol-5-il)metilo;
- ! 2-tienilacetato de (1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-{[metil(metiloxi)amino]carbonil}-1H-pirazol-5-il)metilo;
- 20 ! 7-cloro-4-(5-[(metiloxi)metil]-4-{1-[3-(metiloxi)propil]-1H-imidazol-5-il}-1H-pirazol-1-il)quinolina;
- ! [1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-(1-metil-1H-imidazol-5-il)-1H-pirazol-5-il]metil-metil-éter;
- ! {1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}[(trimetilsilil)oxi]-acetonitrilo;
- 25 ! [1-(7-bromo-4-quinolinil)-4-(1-piperidinilcarbonil)-1H-pirazol-5-il]metil-metil-éter;
- ! {4-(1-piperidinilcarbonil)-1-[7-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-5-il}-metil-metil-éter;
- 30 ! 5-amino-1-(7-cloro-4-quinolinil)-1H-pirazol-4-carbonitrilo;
- ! 3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-2-tiofenocarbaldehído;
- ! [1-(7-cloro-4-quinolinil)-4-(5-etenil-1,3-oxazol-2-il)-1H-pirazol-5-il]metil-

498
492

- metil-éter;
- ! acetato de 1-(2-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-1,3-oxazol-5-il)etilo;
- 5 ! [1-(7-bromo-4-quinolinil)-4-(2-isoxazolidinilcarbonil)-1H-pirazol-5-il]metil-
metil-éter;
- ! {4-(2-isoxazolidinilcarbonil)-1-[7-(trifluorometil)-4-quinolinil]-1H-pirazol-5-il}metil-metil-éter;
- ! [1-(7-etil-4-quinolinil)-4-(2-isoxazolidinilcarbonil)-1H-pirazol-5-il]metil-
metil-éter;
- 10 ! [1-(6-fluoro-4-quinolinil)-4-(2-isoxazolidinilcarbonil)-1H-pirazol-5-il]metil-
metil-éter;
- ! N'-(2-clorofenil)-1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-
carbohidrazida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N'-(2,4-diclorofenil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-
15 4-carbohidrazida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N'-(2,6-diclorofenil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-
4-carbohidrazida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-N'-(3-metilfenil)-1H-pirazol-4-
carbohidrazida;
- 20 ! N'-(3-clorofenil)-1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-
carbohidrazida;
- ! N'-(3-cloro-4-metilfenil)-1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-
pirazol-4-carbohidrazida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N'-(3,4-diclorofenil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-
25 4-carbohidrazida;
- ! 1-(7-cloro-4-quinolinil)-N'-(4-cianofenil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-
carbohidrazida;
- ! (3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-5-isoxazolil)-
metil-fenil-sulfona;
- 30 ! (3-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-5-isoxazolil)-
metil-etil-sulfóxido;
- ! [4-(4-clorofenil)-1-(7-cloro-4-quinolinil)-1H-pirazol-5-il]metil-metil-éter;
- ! 1-{1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}-3-fenil-2-

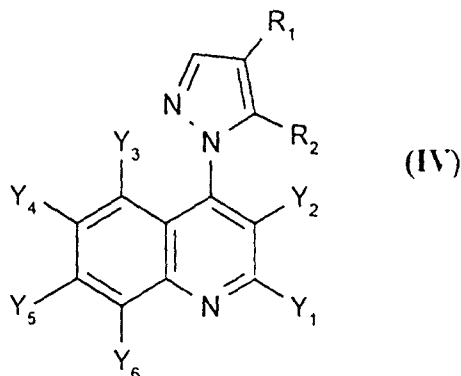
499
493

propin-1-ona;

N-({1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-[(metiloxi)metil]-1H-pirazol-4-il}metil)-3-(metiloxi)-1-propanamina,

así como sus posibles formas tautómeras, sus sales, N-óxidos y complejos metálicos y metaloides.

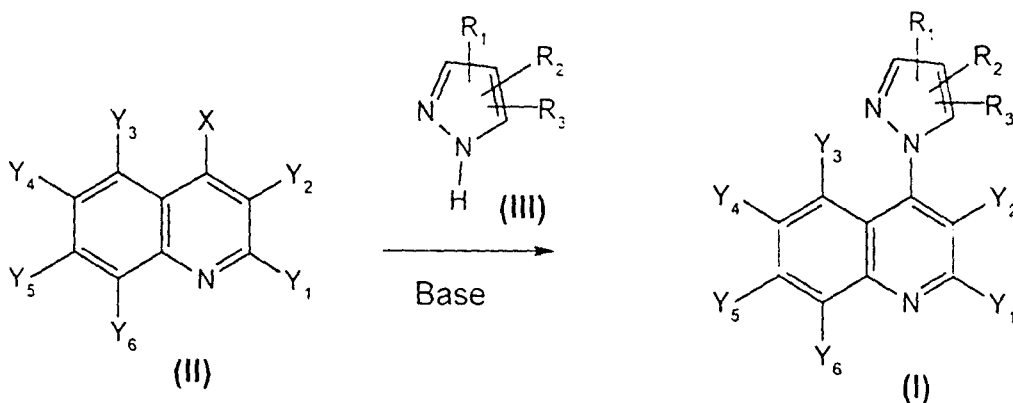
6. Compuestos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, de fórmula general (IV):



caso particular de compuestos de fórmula (I) para los cuales R_3 representa hidrógeno y R_1 y R_2 están respectivamente en posición 4 y 5 del núcleo de pirazol, siendo R_2 , Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 tales como se han definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,

y R_1 representa un grupo carboxi, carbamoilo, N-alquilcarbamoilo, N,N-dialquilcarbamoilo, N-alquilo, N-alcoxialquilcarbamoilo, N-alcoxycarbamoilo, N-alquil-N-amino-alquilcarbamoilo, N,N-diaminoalquilcarbamoilo, alcoxycarbonilo inferior; un nitrilo, o un grupo acilo inferior.

7. Procedimiento de preparación de compuestos según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por la reacción:

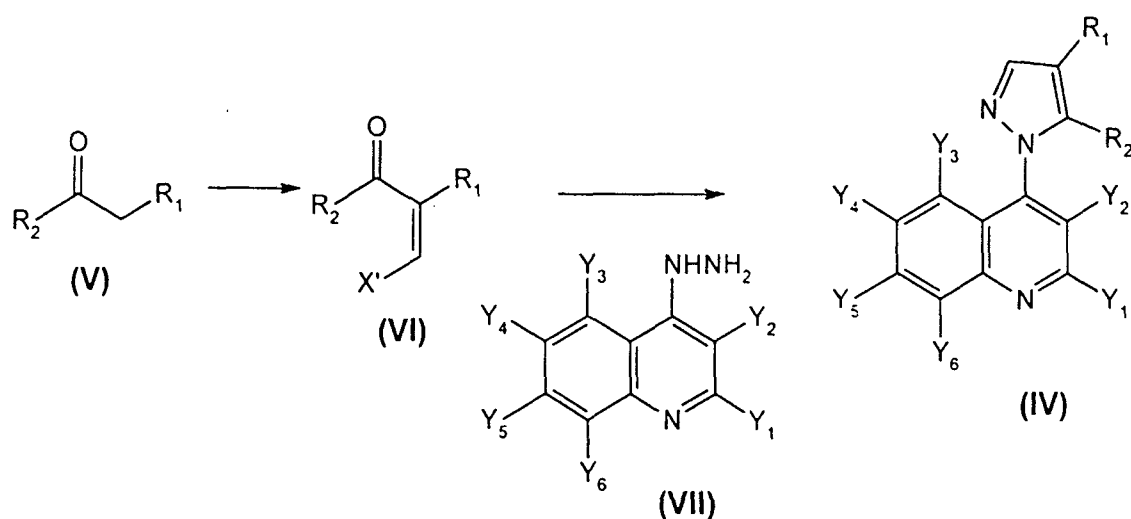


500
494
~~272~~

fórmulas (I), (II) y (III), en las cuales X representa un halógeno y R_1 , R_2 , R_3 , Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 son como se han definido en la reivindicación 1.

efectuándose la reacción en presencia de una base orgánica o inorgánica, en ausencia o en presencia de un disolvente, a una temperatura comprendida entre -80EC y 180EC o al punto de ebullición del disolvente utilizado.

8. Procedimiento de preparación de compuestos según la reivindicación 6, caracterizado por la reacción:



donde X' representa un átomo de halógeno, N,N-dialquilamino o alcoxi, siendo R_1 , R_2 e Y_1 a Y_6 tales como se han definido para los compuestos de fórmula (IV) aquí anteriormente.

9. Composiciones fungicidas, que comprenden como materia activa una cantidad eficaz de al menos un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o una de sus sales aceptables en agricultura o un complejo metálico o metaloide de este compuesto igualmente aceptable en agricultura.

10. Composiciones fungicidas según la reivindicación 9, que comprenden, además de la materia activa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o una de sus sales aceptables en agricultura o un complejo metálico o metaloide de este compuesto igualmente aceptable en agricultura, un vehículo sólido o líquido aceptable en agricultura y/o un agente tensioactivo igualmente aceptable en agricultura.

11. Composiciones fungicidas según una de las reivindicaciones 9 ó 10, que comprenden de 0,05 a 95% en peso de materia activa.

50x
445

227

12. Procedimiento de lucha a título preventivo o curativo contra los hongos fitopatógenos de los cultivos, caracterizado porque las hojas, los troncos de las plantas o el suelo donde brotan o son susceptibles de brotar estas plantas se tratan por aplicación, pulverización o inyección de una cantidad agrónomicamente eficaz y no fitotóxica de:

al menos un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o una de sus sales aceptables en agricultura o un complejo metálico o metaloide de este compuesto igualmente aceptable en agricultura o una composición fungicida que comprende una materia activa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y/o

al menos uno de los compuestos siguientes:

- ! *trans*-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinil)-5-(4-fluorofenil)-3-(1-metiletil)-1*H*-pirazol-4-il]etil]tetrahidro-4-hidroxi-2*H*-piran-2-ona;
- ! *trans*-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinil)-5-(4-fluorofenil)-3-(1-metiletil)-1*H*-pirazol-4-il]etenil]tetrahidro-4-hidroxi-2*H*-piran-2-ona;
- ! 3-metil-1-(4-metilquinolin-2-il)-5-trifluorometilpirazol;
- ! 3-trifluorometil-1-(4-metilquinolin-2-il)-5-trifluorometilpirazol;
- ! 3-fenil-1-(4-metilquinolin-2-il)-5-trifluorometilpirazol;
- ! 3-(2-tienil)-1-(4-metilquinolin-2-il)-5-trifluorometilpirazol;
- ! los 1-(metil-quinolin-4-il)-3-metil-5-trifluorometilpirazoles;
- ! los 1-(trifluorometil-quinolin-4-il)-3-metil-5-trifluorometilpirazoles;
- ! los 1-(fenil-quinolin-4-il)-3-metil-5-trifluorometilpirazoles;
- ! los 1-[(2-tienil)-quinolin-4-il]-3-metil-5-trifluorometilpirazoles;
- ! endo-1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-metil-N-(9-azabicyclo[3,3,1]non-3-il)-1*H*-pirazol-3-carboxamida;
- ! 5-amino-1-(7-cloro-4-quinolinil)-1*H*-pirazol-4-carbonitrilo;
- ! 4-acetil-1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-metil-1*H*-pirazol;
- ! ácido 5-metil-1-(4-quinolinil)-1*H*-pirazol-4-carboxílico;
- ! ácido 5-ciclopropil-1-(4-quinolinil)-1*H*-pirazol-4-carboxílico.

13. Procedimiento de tratamiento a título preventivo o curativo de los productos de la multiplicación de las plantas, así como de los vegetales resultantes, contra las enfermedades fúngicas, caracterizado porque dichos productos se recubren con una cantidad eficaz y no fitotóxica de:

el compuesto o la composición según una de las reivindicaciones precedentes

502
496

y/o

al menos uno de los compuestos siguientes:

- ! *trans*-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinil)-5-(4-fluorofenil)-3-(1-metiletil)-1*H*-pirazol-4-il]etil]tetrahydro-4-hidroxi-2*H*-piran-2-ona;
- 5 ! *trans*-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinil)-5-(4-fluorofenil)-3-(1-metiletil)-1*H*-pirazol-4-il]etenil]tetrahydro-4-hidroxi-2*H*-piran-2-ona;
- ! 3-metil-1-(4-metilquinolin-2-il)-5-trifluorometilpirazol;
- ! 3-trifluorometil-1-(4-metilquinolin-2-il)-5-trifluorometilpirazol;
- ! 3-fenil-1-(4-metilquinolin-2-il)-5-trifluorometilpirazol;
- 10 ! 3-(2-tienil)-1-(4-metilquinolin-2-il)-5-trifluorometilpirazol;
- ! los 1-(metil-quinolin-4-il)-3-metil-5-trifluorometilpirazoles;
- ! los 1-(trifluorometil-quinolin-4-il)-3-metil-5-trifluorometilpirazoles;
- ! los 1-(fenil-quinolin-4-il)-3-metil-5-trifluorometilpirazoles;
- ! los 1-[(2-tienil)-quinolin-4-il]-3-metil-5-trifluorometilpirazoles;
- 15 ! endo-1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-metil-N-(9-azabicyclo[3,3,1]non-3-il)-1*H*-pirazol-3-carboxamida;
- ! 5-amino-1-(7-cloro-4-quinolinil)-1*H*-pirazol-4-carbonitrilo;
- ! 4-acetil-1-(7-cloro-4-quinolinil)-5-metil-1*H*-pirazol;
- ! ácido 5-metil-1-(4-quinolinil)-1*H*-pirazol-4-carboxílico;
- 20 ! ácido 5-ciclopropil-1-(4-quinolinil)-1*H*-pirazol-4-carboxílico.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 ó 13, en el que se tratan cereales, arroz, árboles frutales, árboles forestales, vid, cultivos oleaginosos, cultivos hortícolas, solanáceas o remolacha.

25 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14, en el que se trata arroz, trigo, cebada, centeno, derivados del trigo, árboles frutales, maíz, algodón, lino, colza, vid, árboles forestales, guisantes, patatas o remolacha.

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que se trata trigo o cebada.

30 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, en el que se tratan las semillas de cereales, patatas, algodón, guisante, colza, maíz, lino o también las semillas de árboles forestales.

18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17, caracterizado porque las plantas son plantas modificadas genéticamente.

503
497

19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, en el que la dosis de materia activa aplicada está comprendida entre 10 y 800 g de materia activa por hectárea, con preferencia entre 50 y 300 g de materia activa por hectárea en el caso de los tratamientos foliares.

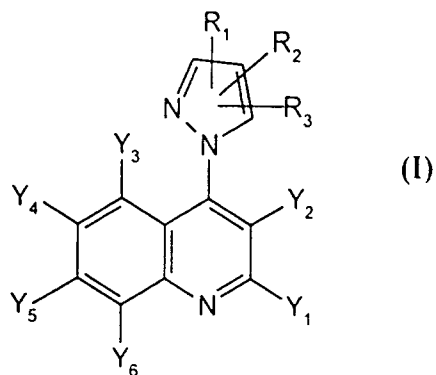
5 20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18, en el que la dosis de materia activa aplicada está comprendida entre 2 y 200 g de materia activa por 100 kg de semillas, con preferencia entre 3 y 150 g por 100 kg en el caso de los tratamientos de las semillas.

270

804
493

RESUMEN

Compuestos de fórmula general (I):



en la cual R_1 , R_2 , R_3 , Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 e Y_6 son tales como se han definido en la descripción.

15 Procedimientos de tratamiento de las plantas por aplicación de estos compuestos.

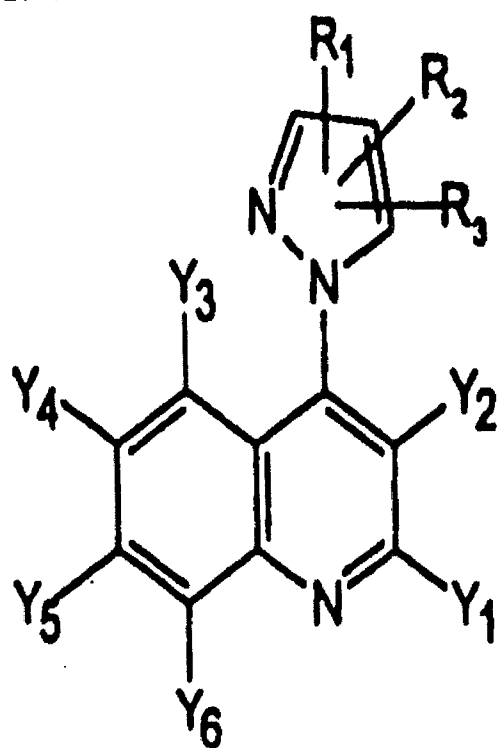
51A
499

197

Retirado arte
2002-07-25
202013

~~575~~
500

2



Legalizaciones del documento PODER otorgado por AVENTIS CROPS SCIENCE S.A. a
ALVARO CORREA ORDOÑEZ y/o CARLOS REINALDO OLARTE y/o LUZ HELENA
VILLAMIL, firmado por CHARLES BRACHOTTE.

- El suscrito Ma. Garel - Galais, Notario de Chasselay (Rhône) certifica como
auténtica la firma de Ch. Brachotte que ha sido suscrita en el documento adjunto. Fecha:
Chasselay, 03/03/2000. Firmado, Ma. Garel-Galais, Notario Público.

- MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE FRANCIA. Constata que la
presente certificación ha sido efectuada de acuerdo con las leyes de Francia. Por
el Ministro y por Delegación: Firmado: Christophe MANESSE.

- Consulado General de Colombia, Paris - Francia. No. 1365. Paris 4 de abril del
2000. CERTIFICA:

- Que el Sr. Christophe Manesse, ejercía en la fecha las funciones de Adjunto
Administrativo de la Cancillería de la Dirección de los Franceses en el Exterior y de
los Extranjeros en Francia, del Ministerio de Asuntos Exteriores de Francia.

- Que AVENTIS CROPS SCIENCE S.A. es una sociedad constituida de acuerdo con
las leyes de la República de Francesa, y que cumple con su objeto social.

- Que Charles Brachotte, quien confiere el poder precedente, está debidamente
facultado para representar legalmente a dicha compañía en lo relacionado con
asuntos de propiedad intelectual.

Firmado: Alejandro Borda Rojas, Cónsul General.

- Ministerio de Relaciones Exteriores, No. 250408, Visto para la legalización de la
firma de Alejandro Borda Rojas, Cónsul de Colombia en Paris. Fecha: Septiembre
17, 2000. Firmado: Jefe de Legalizaciones.



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2000 SEP 26 P 12: 54

M. J. J. J.

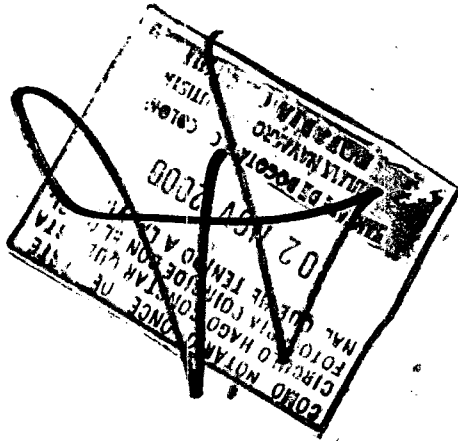
JEFE DE LEGALIZACIONES
SECRETARIA DE GOBIERNO D.F.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

31/07/00

31/07/00

COYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DE LA
LAS FUNCIONES INDICADAS



Patentes

Colombia
5707570254
502

RAISBECK, LARA, RODRIGUEZ & RUEDA

Members of the Firm

BAKER & MCKENZIE

ATTORNEYS AT LAW

APARTADO AEREO 3746

TELEFONO: 285-1400

SANTAFE DE BOGOTA, D.C.
COLOMBIA

MINISTERE

DES AFFAIRES

ETRA

STE

PARIS CHALET

LE MINISTRE DES AFFAIRES ÉTRANGÈRES
Constata que la présente certification de signature
a été effectuée conformément à la loi française.
Pour le Ministre et par délégation



Manesse

Christophe MANESSE

POWER OF ATTORNEY

The undersigned.

AVENTIS CROPSCIENCE S.A.

located in

55 Avenue René Cassin

69009 Lyon

France

declares that it hereby grants to

ALVARO CORREA ORDOÑEZ and/or

CARLOS REINALDO OLARTE

LUZ HELENA VILLAMIL and/or

a full and sufficient power of attorney to apply to the
proper national officers and authorities for the issue of:

**Letters Patent, mergers, changes of name,
assignments, filing and prosecution of oppositions,
changes of address**

to which end it empowers them to take all steps
necessary before said authorities for the objects stated,
to file petitions, prepare descriptions, make protests,
declarations, appeals and objections, pay imposts,
apply for certifications, receive documents and
securities, abandon applications and collect refunds.
To the said mandatories sufficient power is granted
hereby to receive notifications for and on behalf of the
Company, to confer powers on those who are to
represent the company judicially and extrajudicially, to
answer in court in the matter of all claims and demands
that may be presented in connection with the patents,
and to do everything that may be required, before
administrative or judicial officers of any class giving
them likewise power to substitute these presents and
revoke such substitutions if necessary. Additionally, the
Company hereby ratifies all acts taken to date on its
behalf and in furtherance of this Power of Attorney.

Done and subscribed in

On the

19



Signature of Person Issuing Power

Je soussigné M^r GAREL-GALAIS

Notaire à Chasselay (Rhône)

certifie sincère la signature de

M. BRACHOTTE

qui a été apposée
le 07/08/2000

Dado y firmado en

A los días del mes de

Notary Seal of Patrice Carel-Galais, Notaire à Chasselay (Rhône)

certifie sincère la signature de

M. BRACHOTTE

qui a été apposée
le 07/08/2000

COPIA NOTARIO ORIGINAL DE ESTE
CIRCULO HAGO CONSTAR QUE ESTE
FOTOCOPIA CONCIDE CON EL ORIGINAL
Y HE TENIDO A LA VISTA

02 NOV 2000

TEMPERATURE CONTROLLED
BY MARIA BARRERO DE BAUTISTA
07/08/2000

Signature of Person Issuing Power

Signature of Person Issuing Power

Signature of Person Issuing Power

Signature of Person Issuing Power

Signature of Person Issuing Power

AUTHORIZED REPRESENTATIVE

RAISBECK, LARA, RODRIGUEZ & RUEDA

MIEMBROS DE LA FIRMA

BAKER & MCKENZIE

CALLE 35 No. 7-25, Piso 4

TELÉFONO: (57-1) 285-1400 / 570-0010

SANTA FE DE BOGOTÁ, D.C.

COLOMBIA

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. _____ S. _____ D. _____

Re: Expediente No. 00.049.397

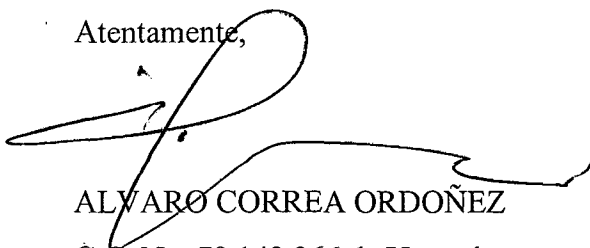
Solicitud de Patente de Invención titulada:
NUEVOS COMPUESTOS FUNGICIDAS QUE COMPRENDEN
ALQUINILPIRAZOLES Y SU PROCEDIMIENTO DE
PREPARACION".

Solicitante: AVENTIS CROPSCIENCE S.A.

ALVARO CORREA ORDOÑEZ, mayor de edad y vecino de Santa fe de Bogotá D.C., identificado como aparece al pie de mi firma, actuando en mi carácter de apoderado de la sociedad en referencia, respetuosamente me permito manifestar que SUSTITUYO el poder a mi conferido por la mencionada sociedad en el doctor **CARLOS R. OLARTE**, identificado con la Cédula de Ciudadanía No. 79.782.747 de Bogotá y con la Tarjeta Profesional No. 74.295.

El apoderado sustituto queda con las mismas facultades del principal.

Atentamente,



ALVARO CORREA ORDOÑEZ

C.C. No. 79.143.366 de Usaquén

T.P.20.281

519
504
286

DILIGENCIA DE RECONOCIMIENTO
Y PRESENTACION PERSONAL

Ante el Notario Once del Circulo de Santafé de
Bogotá, compareció Alonso

Correa Ceballos

Quién exhibió la C.C. No. 79143386

expedida en Usaquen T.P. 2028

y declaró que la firma y huella que aparecen en
el presente memorial son suyas y que el conte-
nido del mismo es cierto.

Memorial dirigido a Interesado

Santafé de Bogotá, D.C.

20 NOV 2000

Firma del Declarante

HUELLA

Autorizó la anterior Diligencia

NOTARIO ONCE DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA

REPÚBLICA DE COLOMBIA
NOTARIA 119
SANTAFÉ DE BOGOTÁ

MÓNICA Z. BAUTISTA H.
NOTARIA ONCE (E)



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

287
505

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : C3049397 C3000033
Fecha (AMD): 2000-11-21 17:22:38

Folios: 289

Tracite : C32 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA

Dependencia: 2020 DIVISION DE MARCAS REGISTRADAS

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 46,437
FECHA : JULIO 25 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	Vr. PAGO
JORGE LUIS GOMEZ	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00110-6	2885677	25,755,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
22		CANCELACION DE MARCAS POR NOTORIE	371,000.00
TOTAL :			\$ 371,000.00

SON: TRESCIENTOS SETENTA Y UNO MIL PESOS

RESPONSABLE :



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

506

289

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion: C2349397 00000003

Fecha (R.D): 2000-11-21 17:22:38

Folios: 289

Tramite : C22 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REQUERIDA

NIT : 900174000-2

RECIBO ORIGINAL DE CAJA : 50,125
FECHA : SEPTIEMBRE 14 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	NEL. PAGO	VAL. PAGO
ALVARO CORREA ORDONEZ	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOSOTA	050 00110-1	2137011	27.305.000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. CONTABILIZADO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50000 AL 00 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	21
	CONSIGNACIONES	7.300.00
	TOTAL	7.300.00

SON: OCHO MIL SETECIENTOS PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00049397 00000003

Folios: 289

Fecha (AMD): 2000-11-21 17:22:38

Tramite : 032 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 000174100-0

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 50.104
FECHA : SEPTIEMBRE 14 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

ACREDITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	VAL. PAGO	VAL. PAGO
ALVARO CORREA ORDOÑEZ	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050 00110-0	2 02014	27,865,000.00

***** CONCEPTO *****

CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005 01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	7,700.00
01 CERTIFICACIONES	7,700.00
TOTAL :	7,700.00

SOMA: OCHO MIL SETECIENTOS PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

2do. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio ~~523~~

Radicación No 00-49397

Concepto Técnico No 1458 Clasificación Internacional de Patentes: A 01 N 43/56

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- SI ☒ NO ☐ Contiene un resumen de la invención (Art.26-e).
- SI ☒ NO ☐ Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d).
- SI ☒ NO ☐ Contiene la descripción de la invención (Art.26-b).
- SI ☐ NO ☐ NO ES APLICABLE ☒ Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d)
- SI ☒ NO ☐ Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c).
- SI ☐ NO ☒ NO ES APLICABLE ☐ Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h).
- SI ☐ NO ☒ NO ES APLICABLE ☐ Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i).
- SI ☐ NO ☒ La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-J).
- SI ☒ NO ☐ NO ES APLICABLE ☐ La prioridad coincide con la materia reivindicada.
- SI ☒ NO ☐ **CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS**

OBSERVACIONES Y OTROS:

Se acepta nuevo título en folio 234. Se acepta nuevo extracto para publicación junto con tarjetas de archivo temático y de propietarios y arte final. Se aceptan nuevos capítulos descriptivo y reivindicatorio, folios 233-503, aunque se hace claridad que éstos contienen tablas con 738 sustancias, mientras que la solicitud original, cuya prioridad se invoca, tiene tablas con 480 sustancias. Se acepta poder y documentación de existencia y representación de la compañía solicitante.

EXAMINADOR TÉCNICO
202043

Bogotá D. C., 2002-07-29

2020
Bogotá D.C.

416.
2002/02/28

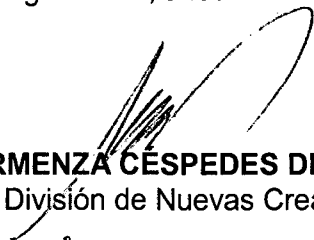
Doctor
CARLOS R. OLARTE
Apoderado

REFERENCIA:	Radicación No.	00-49397
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	416
	Oficio No.	1458
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 40 de la misma Decisión.

Cúmplase

Dado en Bogotá D.C., a los 31 Jul. 2002


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Bogotá, DC, 16/20/2003. El extracto de esta solicitud fue publicado en el número 522 de la Gaceta de Propiedad Industrial, de fecha 28-11-2002. El término hábil señalado por la ley expiró el 25 Feb-2003 y SI ☐ NO ☒ se presentaron oposiciones por parte de terceros.



RAISBECK, LARA, RODRÍGUEZ & RUEDA
MIEMBROS DE LA FIRMA
BAKER & MCKENZIE

AVENIDA 82 N° 10 - 62, PISO 6
TELÉFONO: (57-1) 6341500
BOGOTÁ, D.C. COLOMBIA
WWW.BAKERINFO.COM
OFFICE.BOGOTA@BAKERNET.COM

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. _____ S. _____ D. _____

8
\$510

Radicación : 00049397 00000004
Fecha (AMD): 2003-01-29 17:11:38
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 538 PETICION
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Folios: 3

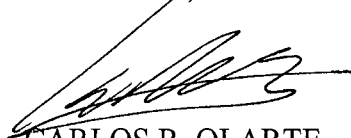
Ref.: Expediente No. **00.049.397.**

Solicitud de Patente de Invención Titulada:
"NUEVOS COMPUESTOS FUNGICIDAS QUE
COMPRENDEN ALQUINILPIRAZOLES Y SU
PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN"
Solicitante: **AVENTIS CROPS SCIENCE S.A.**

**SOLICITUD DE EXAMEN DE FONDO SEGÚN EL ARTICULO 44 DE LA
DECISION 486, GACETA No. 522**

CARLOS R. OLARTE, mayor de edad y vecino de Bogotá, D.C., identificado según aparece al pie de mi firma, en mi condición de apoderado del solicitante, respetuosamente me permito solicitar, dando cumplimiento a lo establecido en el artículo 44 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina de Naciones, que se examine si la invención reúne los requisitos de patentabilidad previstos en la misma. Adjunto recibo por el monto de \$ 335.000 pesos para cubrir la tasa correspondiente, según la Resolución 41687 del año 2002.

Atentamente,



CARLOS R. OLARTE
C.C. No. 79'782.747 de Bogotá
T.P. 74.295

Anexos: Recibo por \$ 335.000 pesos
FTT/P2000/000108 280103.DOC

511 527

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA
SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

Radicacion : 00049397 00000004 Folios: 3
Fecha (AMD): 2003-01-29 17:11:38
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 538 PETICION
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 02 - 63,083
FECHA : SEPTIEMBRE 23 DE 2002

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
JULIAN ANDRES VARGAS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	3135146	23/09/2002	38,825.000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	30005-01-01	SOLICITUDES	
		85 EXAMEN DE PATENTABILIDAD DE INVEN	318,000.00
		TOTAL :	\$ 318,000.00

SON: TRESCIENTOS DIEZ Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia



512 506

Industria y Comercio**SUPERINTENDENCIA**

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00049397 00000004

Folios: 3

Fecha (AMD): 2003-01-29 17:11:38

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 538 PETICION

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMA DE DONACION *****

INTERESANTE	TIPO DE DONACION	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PAGO	VALOR
INDUSTRIA Y COMERCIO	CONTRIBUCION	050-00110 5	0205310	10/01/2003	15,370,000.00

FORMA DE CONCEPTO *****

CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
700 VALOR COMPLEMENTO TARIFA ADO ANTR	17,000.00
TOTAL :	17,000.00

RECORRIDO

FECHA DE ENVIO AL EXPEDIENTE N°

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia