

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

301  
60302  
1

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. \_\_\_\_\_ S. \_\_\_\_\_ D. \_\_\_\_\_

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO  
Radicación: 01001065 00000003  
Fecha (AND): 2001 05-09 17:22:33  
Trámite: 002 PATENTES 0 1 REGISTRO/ 329 COMPLETOS  
Dependencia: 2000 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES  
Folios: 190

Re Expediente No 01 001 065  
Solicitud de Patente de Invención titulada  
"NUEVOS COMPUESTOS FUNGICIDAS"  
Solicitante AVENTIS CROPSCIENCE S A

CARLOS R. OLARTE, mayor de edad y vecino de Bogotá, identificado tal como aparece al pie de mi firma en mi carácter de apoderado de la sociedad solicitante, respetuosamente me permito presentar la traducción completa de la Copia Certificada de la Solicitud de Patente No 0000140 presentada el 6 de enero de 2000 ante el Instituto Nacional de Propiedad Industrial, de la cual se reivindica prioridad en la Solicitud de Patente de la referencia.

Atentamente,



CARLOS R. OLARTE  
C C No 79 782 747 de Bogotá  
T P 74 295

Anexos Traducción del Capítulo Reivindicatorio del Documento de Prioridad

RAISBECK, LARA, RODRIGUEZ & RUEDA

MIEMBROS DE LA FIRMA

**BAKER & McKENZIE**

CALLE 35 No. 7-25, PISO 4  
TELÉFONO: (57-1) 285-1400  
SANTA FE DE BOGOTÁ, D.C.  
COLOMBIA

302  
00303  
2

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. \_\_\_\_\_ S. \_\_\_\_\_ D. \_\_\_\_\_

Re: Expediente No. 01.001.065

Solicitud de Patente de Invencion Titulada:  
"NUEVOS COMPUESTOS FUNGICIDAS"

Solicitante : AVENTIS CROPS SCIENCE S.A. -

ALVARO CORREA ORDOÑEZ, mayor de edad y vecino de Santafé de Bogotá, D.C. identificado como aparece al pie de mi firma, actuando en mi carácter de apoderado de la sociedad de la 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.

Ratifico toda actuación realizada hasta la fecha.

Atentamente,



ALVARO CORREA ORDOÑEZ  
C.C. No. 79.143.366 de Usaquén  
T.P. 20.281

**DILIGENCIA DE RECONOCIMIENTO  
Y PRESENTACION PERSONAL**

Ante el Notario Once del Circuito de Santafé de Bogotá compareció

Quién exhibió la C C No.

expedida en Uniquen TP 2008

y declaró que la firma y huella que aparecen en el presente memorial son suyas y que el contenido del mismo es cierto

Memorial dirigido a Interesada

Santafé de Bogotá D

12 ENE 2008

Firma del Declarante

HUFLA

Autorizó la anterior Diligencia

NOTA: ONCE DEL CIRCULO DE SANTAFÉ DE BOGOTÁ D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

MONICA BAUTISTA N  
NOTARIA ONCE

303  
60304

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 Francia, 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.

*Clenencia Paredes*  
TRADUCTORA OFICIAL INGLES-FRANCOES-ESPAÑOL  
RES. MIN. JUSTICIA 5594 de 1978

COMO NOTARIO  
CIRCULO HAGO CONSTAR QUE ESTA  
FOTOCOPIA CORRESPONDE AL ORIGINAL  
QUE ME TENGO A LA VISTA

02 NOV 2000

COLOMBIA

MINISTERIO DE RELACIONES  
EXTERIORES

*[Handwritten signature]*  
364070

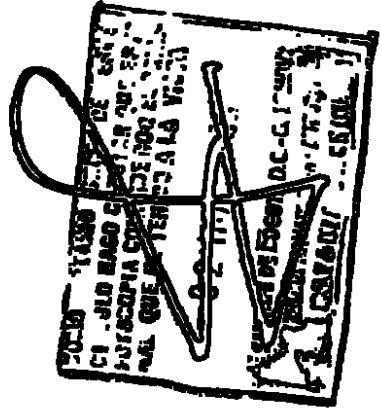
NOYA FIRMA APARECE EN EL  
DOCUMENTO DESECHADA  
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME  
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2000 SEP 26 P 12:54

*[Handwritten signature]*

JEFE DE LEGALIZACIONES  
~~SANTIA DE CECIBU L.~~



Patentes

Colombia

3707570256

304

RAISBECK, LARA, RODRIGUEZ & RUEPA

Members of the Firm

BAKER & MCKENZIE

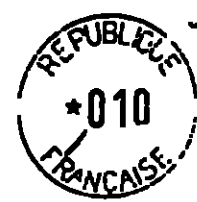
ATTORNEYS AT LAW

APARTADO AEREO 3746

TELEFONO: 285-1488

SANTAFE DE BOGOTÁ, COLOMBIA

MINISTERE DES AFFAIRES ETRANGERES  
DEPARTEMENT  
ETRIER  
STE  
PARIS CHA.



LE MINISTRE DES AFFAIRES ETRANGERES  
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**

**PODER**

The undersigned.

La abajo firmada.

**AVENTIS CROPS SCIENCE S.A.**

**AVENTIS CROPS SCIENCE S.A.**

located in  
55 Avenue René Cassin  
69009 Lyon  
France

domicillada en  
55 Avenue René Cassin  
69009 Lyon  
France

declares that it hereby grants to

declara por el presente otorgar a

ALVARO CORREA ORDOÑEZ and/or  
CARLOS REINALDO OLARTE  
LUZ HELENA VILLAMIL and/or

ALVARO CORREA ORDOÑEZ y/o  
CARLOS REINALDO OLARTE  
LUZ HELENA VILLAMIL y/o

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

poder especial amplio y bastante para recabar de las  
oficinas y autoridades nacionales que correspondan, la  
obtención de:

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

Patentes de invención, fusiones, cambios de  
nombre, traspasos, presentación y tramitación  
de oposiciones, cambios de dirección

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.

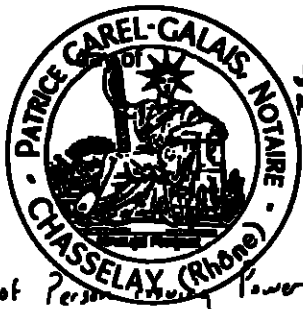
a cuyo efecto los faculta para dar ante dichas  
autoridades, todos los pasos necesarios al objeto  
indicado, elevar solicitudes, formular descripciones,  
protestas, declaraciones, apelaciones y reclamos,  
oblar impuestos, solicitar testimonios, recibir  
documentos y valores, desistir y percibir. Se concede a  
los expresados mandatarios poder bastante para  
recibir notificaciones a nombre de la compañía, otorgar  
poderes a quienes vayan a representar a la compañía  
judicial y extrajudicialmente, responder en juicio a  
todas las reclamaciones o demandas que por motivo  
de las patentes se presentaren y hacer cuanto fuere  
necesario, ante las autoridades administrativas o  
judiciales de cualquier orden, dándoles asimismo  
facultad para sustituir el presente y en caso necesario  
revocar dichas sustituciones. Adicionalmente, la  
compañía por medio de la presente ratifica toda  
actuación tomada en representación suya en relación  
con este poder.

Done and subscribed in

Dado y firmado en

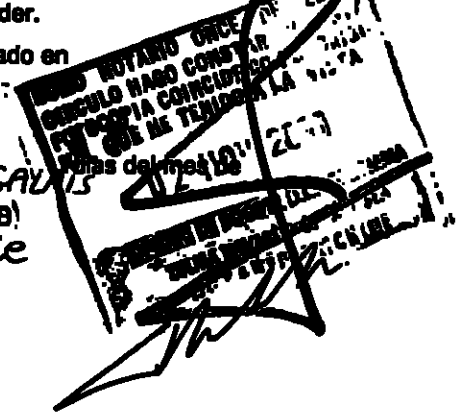
On the

19



Signature of Person Having Power

Je soussigné M<sup>e</sup> GAREL-GALAIS  
Notaire à Chasselay (Rhône)  
certifie sincère la signature de  
A. BRACHOTTE  
qui a été apposée  
le 07/08/2000



CHARLES BRACHOTTE

**AUTHORIZED REPRESENTATIVE**



**CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA**  
**PARIS, FRANCIA**

205  
00305

No. 1365

Paris, 4 de Abril de 2000

El suscrito Cónsul General de Colombia en París, vistos los documentos presentados por los interesados,

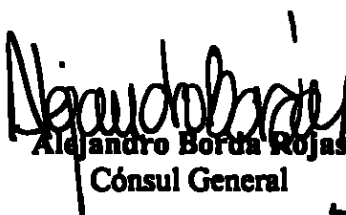
**CERTIFICA:**

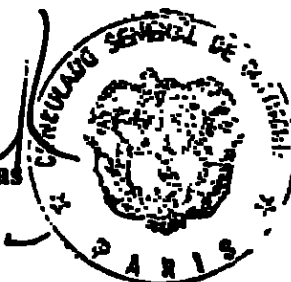
Que el señor **Christophe MANESSE**, quien constató que la autenticación de la firma del signatario del poder precedente fue efectuada de conformidad con la ley francesa, ejercía en la fecha las funciones de Adjunto Administrativo de cancillería de la Dirección de los Franceses en el Exterior y de los Extranjeros en Francia del Ministerio de Asuntos Exteriores de Francia, y que su firma corresponde con la registrada en este Consulado;

Que la compañía **AVENTIS CROPS SCIENCE S.A.** es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes de la República Francesa y que cumple con su objeto conforme a las mismas;

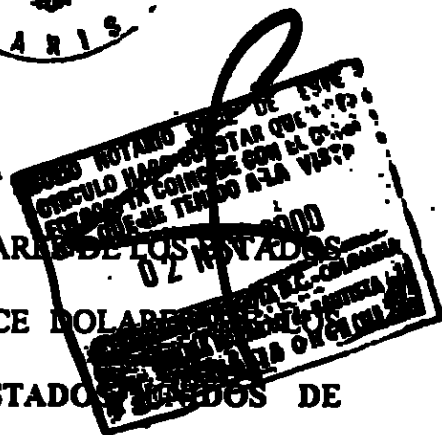
Que el señor **Charles BRACHOTTE**, quien confiere el poder precedente, está debidamente facultado para representar legalmente a dicha compañía en todo lo relacionado con asuntos de propiedad intelectual.

El Cónsul General no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento.

  
Alejandro Borda Rojas  
Cónsul General



Pagado Impuesto de Timbre por valor de US\$7,00 (SIETE DOLARES DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA)  
Pagados Derechos Consulares por valor de US\$15 (QUINCE DOLARES DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA)  
Total: US\$22 (VEINTIDOS DOLARES DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA).



NO SE ASUME  
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2000 ABR 17 ALP 34

JEFES DE LEGALIZACIONES  
SANTAFE DE BOGOTA DC.

AL SEÑOR ALFONSO BORDA  
CALLE 100 NO. 2000  
BOGOTA D.C.  
DOCUMENTO DE SEMPENA  
LAS FUNCIONES INDICADAS.  
CIRCULO HAGO CONSTAR QUE  
EL FOLIO QUE ME ENVIÓ A LA  
2000

306

✓

## PATENTE DE INVENCION

INPI - Instituto Nacional de Propiedad Industrial

### 5 CERTIFICADO DE UTILIDAD - CERTIFICADO DE ADICION

#### COPIA OFICIAL

10

El Director General del Instituto Nacional de Propiedad Industrial certifica que el documento anexo es una copia certificada de una solicitud de título de propiedad industrial registrada en el Instituto.

15

Expedida en París, 1 de Diciembre de 2000

20

Por el Director  
General del  
Instituto  
Nacional de  
propiedad  
Industrial - el  
Jefe de División

25

-  
  
Firma  
Martine Planche.

30

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
|             | Sede :                  |
| INSTITUTO   | 26 bis, rue de Saint    |
| Petersbourg |                         |
| NACIONAL DE | 75800 París, Cedex 08   |
| PROPIEDAD   | Teléfono 01 53 04 53 04 |

307  
~~00306~~

INDUSTRIAL

Fax: 01 42 93 59 30.

ESTABLECIMIENTO PUBLICO NACIONAL Creado por la ley N. 51-444 del 19 de Abril de 1951.

5

INPI - Instituto Nacional de Propiedad Industrial

10

## Código de la Propiedad Intelectual

### SOLICITUD DE ENTREGA

15

#### DE UN TITULO DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

Fecha de entrega de documentos: 6 de Enero 2000

20 Número de registro nacional: 0000140

Departamento de Registro : LYON

Fecha de inscripción: 6 Enero 2000

25

1. Nombre y dirección del solicitante o de su representante a quien se debe dirigir toda la correspondencia:

30

AVENTIS CROPSCIENCE SA

-Jean-Louis PRAS - DPI

BP 9163

35

69263 Lyon, CEDEX 09

00307

Número del poder permanente: 6228

Referencia del correspondiente: PM 00001

Teléfono del correspondiente; 4 72 85 25 08

5

## 2. Solicitud - Naturaleza del título de propiedad industrial

a ☒ Patente de Invenciónb ☐ Certificado de Utilidad10 c ☐ Solicitud divisiónd ☐ Transformación de una solicitud de patente Europea

• Solicitud inicial

• Patente de Invención ( ) Certificado de utilidad

15 Establecimiento del informe de Investigación

( ) Definido (x) Inmediato

El solicitante persona natural requiere el pago escalonado de recibos

( ) Si (x) No

20

Título de la invención: Máximo 200 caracteres:

NUEVOS DERIVADOS DE ACIDO 3-HIDROXIPICOLINICO, A

UN PROCEDIMIENTO PARA SU PREPARACION Y COMPOSIONES FUNGICIDAS QUE LOS CONTIENEN".

25

3. Solicitante: N.

Siren. \_\_\_\_\_

30 Apellido y nombre (subrayar el patronímico) o denominación jurídica.

AVENTIS CROPS SCIENCE S.A

Forma Jurídica : S.A

Nacionalidad(es): Francesa

35 Dirección completa:

País:

55, Av. Rene Cassin

69009 LYON

Francia

X

## 4. Inventores:

- 5 Los inventores son los solicitantes el único ( )  
Si (x) No  
Si la respuesta es Negativa, diligenciar la  
designación aparte.
- 10 5. Reducción de impuestos de canones  
( ) Si ( ) No
- 15 6. Declaración de prioridad o solicitud de beneficio  
de la fecha de depósito de una solicitud anterior.  
País de Origen; Fecha de Inscripción; Número:  
Naturaleza de Solicitud
- 20 7. Divisiones: Anteriores a esta solicitud No.  
No.
- 25 8. Firma del solicitante o del representante. Nombre  
y cargo del firmante - N. de inscripción  
Jean-Louis PRAS - Firma ilegible -  
Ingeniero Responsable  
- Firma del funcionario de recepción: Sello D.  
GIRAUD
- 30 Firma después del registro de la solicitud en la  
INPI-

PATENTE DE INVENCION  
CERTIFICADO DE  
UTILIDAD

4

5 DESIGNACIÓN DE INVENTORES (Página No.  
1/3)  
(Si la solicitud excede de un inventor o  
un único inventor)

10 Su Referencia : PM 00001

Número de Registro Nacional 0000140

15 Título de la Invención:  
NUEVOS COMPUESTOS FUNGICIDAS

El solicitante:  
AVENTIS CROPSCIENCE S.A.  
Jean-Louis Pras

20 DESIGNACION DE INVENTORES (indicar en la parte  
superior derecha página 1/1 cuando son más de tres  
inventores, indicar en el formulario utilizado un  
formulario idéntico y número de pagina e indicar  
25 el número total de paginas)

30 Apellido NIETO-ROMAN  
Nombres Francisco  
Dirección Rue General Godet, No. 9  
Código Postal 34005, Valencia,  
España

35 Apellido VORS  
Nombres Jean-Pierre  
Dirección Rue 9 chemin de  
Montpellas  
Código Postal 69009, Lyon, Francia

Apellido VILLIER  
Nombres Alain  
Dirección Rue 18 chemin des Esses  
5 Código Postal 69370, Saint Didier  
au Mont d'Or,  
Francia

Fecha de la Firma  
10 Solicitante  
Lyon, 6 de julio de 2000  
Jean-Louis Pras

15 PATENTE DE INVENCION  
CERTIFICADO DE  
UTILIDAD

DESIGNACIÓN DE INVENTORES (Página No.  
2/3)  
20 (Si la solicitud excede de un inventor o  
un único inventor)

Su Referencia : PM 00001

25 Número de Registro Nacional 0000140

Título de la Invención:  
NUEVOS COMPUESTOS FUNGICIDAS

30 El solicitante:  
AVENTIS CROPSCIENCE S.A.  
Jean-Louis Pras

35 Designan como inventores (indica Página 1/1 y a  
una inventores utilizado un formulario idéntico y  
número de pagina e indicando el número total de  
paginas)

5                    Apellido                    LACHAISE  
                     Nombres                    Helene  
Dirección Rue                    11 chemin de Montpellas  
                                         Código Postal 69009 Lyon, Francia

10                    Apellido                    MOUSQUES  
                     Nombres                    Adeline  
Dirección Rue                    176 rue de St Cyr  
                                         Código Postal 69009 Lyon, Francia

15                    Apellido                    BARRIERE  
                     Nombres                    Jean-Claude  
Dirección Rue                    24 rue Max Ernst  
                                         Código Postal 91400 Bures sur Yvette,  
                                         Francia

20                    Fecha de la Firma  
Solicitante  
Lyon, 6 de julio de 2000  
Jean-Louis Pras

25

PATENTE DE INVENCION  
CERTIFICADO DE  
UTILIDAD

30

DESIGNACIÓN DE INVENTORES (Página No.  
3/3)

(Si la solicitud excede de un inventor o  
un único inventor)

35

Su Referencia : PM 00001

Número de Registro Nacional 0000140

00312

Título de la Invención:  
NUEVOS COMPUESTOS FUNGICIDAS

5

El solicitante:  
AVENTIS CROPSCIENCE S.A.  
Jean-Louis Pras

10 Designan como inventores (indica Página 1/1 y a una inventores utilizado un formulario idéntico y número de pagina e indicando el número total de paginas)

15

Apellido BACQUE  
Nombres Eric  
Dirección Rue 19 rue Colas  
Código Postal 91390 Morsang sur Orge,  
20 Francia

Fecha de la Firma  
Solicitante  
25 Lyon, 6 de julio de 2000  
Jean-Louis Pras (firma ilegible)

30 DOCUMENTO QUE RELACIONA LAS MODIFICACIONES

35

| PAGINAS DE LA DESCRIPCION O DE LAS REIVINDICACIONES O PLANCHAS DE DISEÑO |            |             |      |                             |                              |
|--------------------------------------------------------------------------|------------|-------------|------|-----------------------------|------------------------------|
| Modificadas                                                              | Suprimidas | Adicionadas | R.M. | Fecha de la Correspondencia | Sello fechador del corrector |
| 97 a 107                                                                 |            |             | X    | 06/07/00                    | 25 Julio/CM                  |
| 108                                                                      |            |             | X    | 19/07/00                    | 25 Julio/CM                  |

Un cambio en la redacción de la reivindicaciones de origen, salvo que este se derive de las disposiciones del Artículo R.612-36 de acuerdo con la Propiedad Industrial, señala por la mención "R.M."

5 (reivindicaciones modificadas).

### Nuevos compuestos fungicidas

[0001] La presente invención se refiere a nuevos  
5 derivados de ácido 3-hydroxipicolínico, a un  
procedimiento para su preparación, su utilización como  
fungicidas, especialmente en forma de composiciones  
fungicidas, y los procedimientos de lucha contra hongos  
fitopatógenos de los cultivos con la ayuda de estos  
10 compuestos o de estas composiciones.

[0002] Los derivados de ácido 3-hydroxipicolínico con  
acción fungicida son conocidos en la literatura  
científica. Así, la antimicina y ciertos de sus  
15 derivados, descritos especialmente en la solicitud de  
patente WO-A-99/11127 y por Kuzo SHIBATA y col. (*The  
Journal of Antibiotics*, 51 (12), (1998), 1113-1116), se  
presentan como eficaces contra los hongos fitopatógenos  
de las plantas, y con buena eficacia.

20

[0003] Estos compuestos conocidos presentan sin embargo  
la desventaja de ser productos tóxicos, haciendo  
imposible la utilización de estos compuestos en  
agricultura para la erradicación de las enfermedades  
25 fitopatógenas de los cultivos. Más aún, estos  
compuestos se obtienen a partir de los mostos de  
fermentación y poseen estructuras químicas  
relativamente complejas. Así, las preparaciones y

316  
تذكرة

purificaciones de estos compuestos son todavía operaciones delicadas y costosas, haciendo poco rentables su síntesis industrial y su puesta en marcha.

5 [0004] Los derivados amídicos de ácido 3-hydroxipicolínico son igualmente conocidos por la publicación de la solicitud de patente JP-11228542. Según se indica, estos derivados poseen actividades potenciales antifúngicas y poca toxicidad para ser  
10 empleados en productos farmacéuticos. Otros derivados de ácido 3-hydroxipicolínico son igualmente conocidos por la solicitud de patente EP-A-0.690.061, en la que se utilizan tales compuestos como intermediarios de síntesis para la preparación de piridotiadiazoles.

15

[0005] Por lo tanto, un primer objeto de la presente invención consiste en proporcionar una nueva familia de derivados de ácido 3-hydroxipicolínico que no poseen los inconvenientes citados anteriormente.

20

[0006] Otro objeto de la presente invención es proporcionar una nueva familia de compuestos que tienen una actividad mejorada, tanto cuantitativamente como cualitativamente, en comparación con los fungicidas  
25 conocidos, antimicina o sus derivados. Por actividad, se entiende una actividad fungicida; por mejora cuantitativa, se entiende un mejor control de los hongos fitopatógenos sobre los cultivos y por mejora

cualitativa, un espectro de acción más amplio, es decir una represión de una variedad más grande de hongos fitopatógenos de los cultivos.

5 [0007] Otro objeto de la presente invención es proporcionar una nueva familia de compuestos que tiene una toxicidad y/o fitotoxicidad y/o ecotoxicidad mejoradas en relación con los compuestos fungicidas conocidos, especialmente la antimicina y sus derivados.

10

[0008] Otro objeto de la presente invención es proporcionar una nueva familia de compuestos que poseen las características enumeradas aquí anteriormente, especialmente sobre cultivos tales como cereales, arroz, maíz, árboles frutales, árboles forestales, vid, cultivos de oleaginosas, cultivos de proteaginosas, cultivos de hortalizas, solanáceas, remolacha, lino, cítricos, bananas, cultivos ornamentales y tabaco.

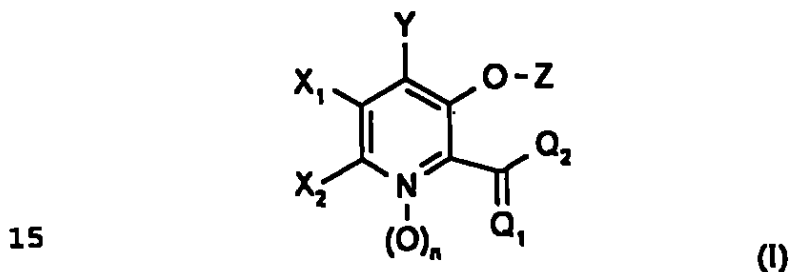
20 [0009] Otro objeto de la presente invención es proporcionar una nueva familia de derivados de ácido 3-hydroxipicolínico que poseen las características presentadas aquí anteriormente, especialmente sobre cultivos tales como cereales, arroz, maíz, árboles frutales, árboles forestales, vid, cultivos de oleaginosas, cultivos de proteaginosas, cultivos de hortalizas, solanáceas, remolacha, lino, cítricos, bananas, cultivos ornamentales y tabaco.

7

[0010] De manera sorprendente, se ha encontrado que estos objetos pueden ser obtenidos en su totalidad o en parte por los derivados de ácido 3-hydroxipicolínico  
5 tales como los que se describen en la presente invención.

Definición general de la invención

10 [0011] La invención se refiere a derivados de ácido 3-hydroxipicolínico, de fórmula general (I):



en la que :

- n representa 0 o 1,
- Q<sub>1</sub> se elige entre un átomo de oxígeno, azufre,  
20 un grupo NR<sub>1</sub> y un grupo N-NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>,
- Q<sub>2</sub> se elige entre un grupo R<sub>2</sub>, SR<sub>3</sub> y un grupo -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, o bien
- Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub> pueden formar juntos un ciclo de 5 a 7 átomos que contiene de 2 a 3 átomos de oxígeno y/o  
25 nitrógeno, opcionalmente sustituido con uno o más radicales iguales o diferentes elegidos entre los halógenos, radicales alquilo y haloalquilo,

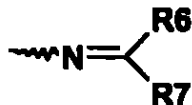
- Z se elige entre un átomo de hidrógeno, un radical ciano, un radical alquilo, alilo, arilo, arilalquilo, propargilo, cicloalquilo, halocicloalquilo, alquenilo, alquinilo, cianoalquilo, haloalquilo, alcoxialquilo, haloalcoxi-alquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, N-alquilaminoalquilo, N,N-dialquilaminoalquilo, acilaminoalquilo, alcoxycarbonilaminoalquilo, aminocarbonilaminoalquilo, alcoxycarbonilo, N-alquilaminocarbonilo, N,N-dialquilaminocarbonilo, acilo, tioacilo, alcoxitiocarbonilo, N-alquilaminotiocarbonilo, N,N-dialquilaminotiocarbonilo, alquilsulfinilo, haloalquilsulfinilo, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, alcoxisulfonilo, aminosulfonilo, N-alquilaminosulfonilo, N,N-dialquilaminosulfonilo, arilsulfinilo, arilsulfonilo, ariloxi-sulfonilo, N-arilaminosulfonilo, N,N-diarilaminosulfonilo, y N,N-arilalquilaminosulfonilo;
- Y se elige entre un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical hidroxilo, mercapto, nitro, tiocianato, azido, ciano, pentafluorosulfonilo, un radical alquilo, haloalquilo, alcoxilo, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alcoxialquilo, haloalcoxialquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, cianoalquilo, cianoalcoxi,

8

un grupo amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino, -  
 10 NHCOR<sub>10</sub>, -NHCSR<sub>10</sub>, N-alquilaminocarbonilamino, N,N-  
 dialquilaminocarbonil-amino, aminoalquilo, N-alquil-  
 aminoalquilo, N,N-dialquilaminoalquilo,  
 acilaminoalquilo, tioacilamino,  
 alcoxitiocarbonilamino, N-alquil-  
 15 aminotiocarbonilamino, N,N-  
 dialquilaminotiocarbonilamino, N,N-arilal-  
 quilaminocarbonilamino, N-alquilsulfinilamino, N-  
 alquil-sulfonilamino, N-arilsulfinilamino, N-  
 arilsulfonilamino, N-alcoxisulfonilamino, N-  
 20 alcoxisulfinilamino, N-haloalcoxisulfinil-amino, N-  
 haloalcoxisulfonilamino, N-arilamino, N,N-  
 diarilamino, arilcarbonilamino, alcoxi-  
 carbonilamino, N-arilaminocarbonilamino, N,N-  
 diarilamino-carbonilamino, ariltiocarbonilamino,  
 25 ariloxitiocarbonilamino, N-  
 arilaminotiocarbonilamino, N,N-  
 diarilaminotiocarboni-lamino, N,N-  
 arilalquilaminotiocarbonilamino, un radical acilo

carboxi, carbamoilo, N-alquilcarbamoilo, N,N-dialquilcarbamoilo, alcoxycarbonilo inferior, N-arilcarbamoilo, N,N-diarilcarbamoilo, ariloxycarbonilo, N,N-arilalquilcarbamoilo, y

5 un grupo imino de fórmula :



• X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son iguales o diferentes y se eligen independientemente uno de otro entre un átomo de  
10 hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical hidroxí, mercapto, nitro, tiocianato, azido, ciano, pentafluoro-sulfonilo, un radical alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alcoxialquilo, haloalcoxialquilo,  
15 alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, cianoalquilo, cianoalcoxi, cianoalquiltio, alquilsulfinilo, haloalquil-sulfinilo, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, y alcoxisulfonilo, o bien

20

• X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> pueden también estar unidos entre sí, formando así un ciclo de 4 a 8 miembros, saturado, parcialmente insaturado o totalmente insaturado, y que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos  
25 elegidos entre azufre, oxígeno, nitrógeno y fósforo,

- $R_2$  y  $R_3$  son iguales o diferentes y se eligen independientemente uno de otro entre un radical alquilo que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, haloalquilo, cicloalquilo, halocicloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alcoxialquilo, haloalcoxialquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, cianoalquilo, acilo, un radical nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, 3-oxetaniloxicarbonilo, un radical N-alquilcarbamoilo, N,N-dialquilcarbamoilo, alcoxycarbonilo, alquiltiocarbonilo, haloalcoxycarbonilo, alcoxitiocarbonilo, haloalcoxitiocarbonilo, alquiltiotiocarbonilo, alquenilo, alquinilo, N-alquilamino, N,N-dialquilamino, N-alquilaminoalquilo, y N,N-dialquilaminoalquilo, o bien un radical elegido entre arilo, arilalquilo, heterociclilo y heterociclilalquilo, opcionalmente sustituido con uno o más radicales  $R_9$  y/o arilo y/o arilalquilo, iguales o diferentes y/o un agrupamiento  $-T-R_8$ , o bien,
- $R_1$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R_7$  son iguales o diferentes y se eligen independientemente uno de otro entre un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que comprende de 1 a 12 átomos de carbono en cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido, haloalquilo, cicloalquilo, halocicloalquilo, alcoxi, ariloxi, arilalcoxi, haloalcoxi, alquiltio,

haloalquiltio, alcoxialquilo, haloalcoxialquilo,  
 alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo,  
 cianoalquilo, alquilo, un radical nitro, ciano,  
 carboxi, carbamoilo, 3-oxetaniloxicar-bonilo, un  
 5 radical N-alquilcarbamoilo, N,N-dialquilcarbamoilo,  
 alcoxycarbonilo, alquiltiocarbonilo,  
 haloalcoxycarbonilo, alcoxitiocarbonilo,  
 haloalcoxitiocarbonilo, alquiltiotiocarbonilo,  
 alquenilo, alquinilo, N-alquilamino, N,N-  
 10 dialquilamino, N-alquilaminoalquilo, y N,N-  
 dialquilaminoalquilo, o bien  
 un radical elegido entre arilo, arilalquilo,  
 heterociclilo y heterociclilalquilo, opcionalmente  
 sustituido con uno o más radicales  $R_1$  y/o arilo y/o  
 15 aril-alquilo, iguales o diferentes y/o un  
 agrupamiento  $-T-R_2$ , o bien,  
 •  $R_4$  y  $R_5$  por un lado o  $R_6$  y  $R_7$  por otro pueden estar  
 unidos entre sí, formado así un ciclo de 4 a 3  
 miembros, saturado, parcialmente insaturado o  
 20 totalmente insaturado, y que comprende  
 opcionalmente uno o más heteroátomos elegidos entre  
 azufre, oxígeno, nitrógeno y fósforo,  
 • T representa un enlace directo o un radical  
 25 divalente elegido entre un radical  $-(CH_2)_m-$ ,  
 teniendo m un valor comprendido entre 1 y 12,  
 ambos incluidos, estando dicho radical  
 opcionalmente interrumpido o limitado por uno o dos

heteroátomos elegidos entre nitrógeno, oxígeno y/o  
 azufre, un radical oxialquileo, alcoxialquileo,  
 carbonilo (-CO-), oxicarbonilo (-O-CO-),  
 carboniloxi (-CO-O-), sulfinilo (-SO-), sulfonilo (-  
 5 .. SO<sub>2</sub>-), oxisulfonilo (-O-SO<sub>2</sub>-), sulfoniloxi (-SO<sub>2</sub>-O-  
 .. ), oxisulfinilo (-O-SO-), ulfiniloxi (-SO-O-), tio  
 (-S-), oxi (-O-), vinilo (-C=C-), etinilo (-C≡C-),  
 -NR<sub>9</sub>-, -NR<sub>9</sub>O-, -ONR<sub>9</sub>-, -N=N-, -NR<sub>9</sub>.NR<sub>10</sub>-, -NR<sub>9</sub>-S-, -  
 NR<sub>9</sub>-SO-, -NR<sub>9</sub>-SO<sub>2</sub>-, -S-NR<sub>9</sub>-, -SO-NR<sub>9</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NR<sub>9</sub>-, -  
 10 CO-NR<sub>9</sub>-O-, y -O-NR<sub>9</sub>-CO-,

• R<sub>8</sub> se elige entre un átomo de hidrógeno y un  
 radical arilo, o heterociclilo,

15 • R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub>, iguales o diferentes, se eligen  
 independientemente uno de otro entre un átomo de  
 hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical  
 hidroxilo, mercapto, nitro, tiocianato, azido, ciano  
 o pentafluorosulfonilo, un radical alquilo,  
 20 haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio,  
 haloalquiltio, alcoxialquilo, haloalcoxialquilo,  
 alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo,  
 arilalquilo, cianoalquilo, cianoalcoxi,  
 cianoalquiltio, alquilsulfinilo,  
 25 haloalquilsulfinilo, alquilsulfonilo,  
 haloalquilsulfonilo, y alcoxisulfonilo,

así como los posibles N-óxidos, isómeros geométricos y/o ópticos, enantiómeros y/o diastereoisómeros, formas tautómeras, sales, complejos metálicos y metaloides de los compuestos de fórmula (I) tal como se han definido aquí anteriormente,

con la condición de que cuando  $Q_1$  representa oxígeno, Z representa un átomo de hidrógeno, o tiene un radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo de oxígeno transportado por el ciclopíridino,  $Q_2$  representa un radical  $-NR_4R_5$  y  $R_4$  representa un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, entonces  $R_5$  no puede representar hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

[0012] Las formas tautómeras de los compuestos de fórmula (I) tal como se han definido anteriormente, también están incluidas dentro de la invención. Por formas tautómeras, se entienden todas las formas isómeras descritas en el artículo "The tautomerism of heterocycles, Advances in Heterocyclic Chemistry, Supplement 1" por J. Elguero, C. Marin, A.R. Katritzky y P. Linda, editado por Academic Press, New York, 1976, páginas 1-4.

[0013] Por otro lado, se utilizan los siguientes términos genéricos con los siguientes significados:

átomo de halógeno significa un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo,

los radicales alquilo, así como los grupos que contienen estos radicales alquilo (alcoxi, alquilcarbonilo o acilo, etc.) contienen, salvo indicación en contrario, de 1 a 6 átomos de carbono, de 5 cadena lineal o ramificada y están opcionalmente sustituidos,

los radicales alquilo, alcoxi y halocicloalquilo halogenados pueden contener uno o más átomos de halógeno iguales o diferentes, los radicales 10 cicloalquilo contienen de 3 a 6 átomos de carbono y están opcionalmente sustituidos,

los radicales alqueno y alquino, así como los grupos que contienen estos radicales, contienen, salvo indicación en contrario, 2 a 6 átomos de carbono, de 15 cadena lineal o ramificada, y están opcionalmente sustituidos,

el radical acilo significa alquilcarbonilo, o cicloalquilcarbonilo, conteniendo el resto alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y conteniendo el resto 20 cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono, salvo indicaciones específicas en contrario y están opcionalmente sustituidos,

el radical alqueno designa el radical bivalente  $-(CH_2)_m$  donde m representa un número entero igual a 1, 25 2, 3, 4, 5 ó 6,

el término "arilo" en "arilo" y "arilalquilo" significa fenilo o faftilo, opcionalmente sustituidos,

el término "heterociclilo" en "heterociclilo" y  
"heterociclilalquilo" significa un ciclo de 4 a 10  
miembros, saturado, parcialmente insaturado o  
insaturado, opcionalmente sustituidos, que contiene uno  
5 o más heteroátomos, iguales o diferentes, elegidos  
entre nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio y fósforo,

cuando el radical amino está disustituido, los  
dos sustituyentes son iguales o diferentes o bien  
pueden formar junto con el átomo de nitrógeno al que  
10 están unidos un heterociclonitrogenado saturado,  
parcialmente insaturado a insaturado, de 5 ó 6 átomos  
en total,

cuando el radical carbamoilo está disustituido,  
los dos sustituyentes son iguales o diferentes o bien  
15 pueden formar junto con el átomo de nitrógeno saturado,  
parcialmente insaturado o insaturado, de 5 ó 6 átomos  
en total,

salvo indicación en contrario, la expresión  
"opcionalmente sustituido" calificando a un grupo  
20 orgánico se aplica a los diferentes radicales que  
constituyen ese grupo y significa que los diferentes  
radicales están opcionalmente sustituidos con uno o más  
radicales R, y/o arilo y/o arilalquilo, iguales o  
diferentes.

25

[014] Según una variante de la presente invención, ésta  
abarca los derivados de ácido 3 hidroxipicolínico, de

fórmula general (I), tal como se ha definido aquí  
anteriormente y para la que:

$X_1$  y  $X_2$  representan cada uno un átomo de hidrógeno,  
siendo los demás sustituyentes tal como se han  
5 definido anteriormente,

así como los posibles N-óxidos, isómeros  
geométricos y/u ópticos, anantiómeros y/o  
diastereoisómeros, forman tautómeras, sales, complejos  
metálicos y metaloides de los compuestos de fórmula (I)  
10 tal como se ha definido anteriormente,

con la condición de que cuando  $Q_1$  representa  
oxígeno, Z representa un átomo de hidrogeno, o tiene un  
radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo  
de oxigeno trasportado por el ciclopíridino,  $Q_2$   
15 representa un radical  $-NR_4R_5$  y  $R_4$  representa un radical  
alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono,  
entonces  $R_5$  no puede representar hidrogeno o un radical  
alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

20 [0015] Según otra variante de la presente invención,  
ésta se refiere a los derivados de ácido 3-  
hidroxipicolínico, de fórmula general (I), tal como se  
ha definido aquí anteriormente, y para la que:

$Q_1$  se elige entre un átomo de oxígeno y azufre,  
25 siendo los demás sustituyentes tal como se han  
definido anteriormente, así como los posibles N-óxidos,  
isómeros geométricos y/u ópticos, anantiómeros y/o  
diastereoisómeros, forma tautómeras, sales, complejos

metálicos y metaloides de los compuestos de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente,

con la condición de que cuando  $Q_1$  representa oxígeno, Z representa un átomo de hidrogeno, o tiene un radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo de oxigeno trasportado por el ciclopiridino,  $Q_2$  representa un radical  $-NR_4R_5$  y  $R_4$  representa un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, entonces  $R_5$  no puede representar hidrogeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

[0016] Según una tercera variante de la presente invención, ésta se refiere a derivados de ácido 3 hidroxipicolínico, de fórmula general (I), tal como se ha definido aquí anteriormente, y para la que:

Z se elige entre un radical alquilo y un átomo de hidrógeno o un radical fácilmente eliminable y susceptible de volver a dar hidrógeno, por ejemplo, alcoxialquilo, haloalcoxi-alquilo, N-alquilamino-alquilo, N,N-dialquilamino-alquilo, acilamino-alquilo, acilo, tioacilo, cianoalquilo, alcoxitiocarbonilo, N-alquilamino-tiocarbonilo, N,N-dialquilaminiotriocarbonilo, o alquilsulfinilo,

siendo los demás sustituyentes tal como se han definido anteriormente,

así como los posibles N-óxidos, isómeros geométricos y/u ópticos, anantiómeros y/o diastereoisómeros, formas tatómeras, sales, c mplejos

matálicos y mataloides de los compuestos de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente,

con la condición de que cuando  $Q_1$  representa oxígeno, Z representa un átomo de hidrogeno, o tiene un radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo de oxígeno trasportado por el ciclopiridino,  $Q_2$  representa un radical  $-NR_4R_5$  y  $R_4$  representa un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, entonces  $R_5$  no puede representar hidrogeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

[0017] Otra variante de la presente invención se refiere a derivados de ácido picolínico, de fórmula general (I), tal como se ha definido aquí anteriormente y para la que:

Y se elige entre un átomo de halógeno, un radical hidroxí, mercapto, nitro, tiocianato, azido, ciano, pentafluorosultono, un radical alquilo, haloalquilo, alquilitio, haloalquiltio, alcoxialquilo, haloalcoxialquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, alquilsulfinilo, haloalquilsulfinilo, alquilsulronilo, haloalquilsulfonilo, alcoxisulfonilo, un grupo amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino,  $NHCOR_{10}$ ,  $-NHCSR_{10}$ , N-arilamino, N,N-diarilamino, arilcarbonilamino, ariltiocarbonilamino, ariloxitiocarbonilamino y N,N-arilalquilaminotiocarbonilamino,

siendo los demás sustituyentes tal como se han  
definido anteriormente,

así como los posibles N-óxido, isómeros  
geométricos y/u ópticos, anantiómeros y/o  
5 diastereoisómeros, formas tautómeras, sales, complejos  
metálicos y metaloides de los compuestos de fórmula  
(I), tal como se ha definido anteriormente,

con la condición de que cuando  $\bar{Q}_1$  representa  
oxígeno, Z representa un átomo de hidrogeno, o tiene un  
10 radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo  
de oxigeno trasportado por el ciclopíridino,  $Q_2$   
representa un radical  $-NR_4$ ,  $R_5$  y  $R_4$  representa un radical  
alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono,  
entonces  $R_5$  no puede representar hidrogeno o un radical  
15 alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

[0018] Según otra variante más de la presente  
invención, ésta se refiere a derivados de ácido  
picolínico, de fórmula general (i), tal como se ha  
20 definido aquí anteriormente y para la que:

$Q_2$  representa  $-NR_4R_5$ , en el que  $R_4$  representa un  
átomo de hidrógeno y  $R_5$  se elige entre un radical  
alquilo que comprende de 1 a 12 átomos de carbono de  
cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido,  
25 haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio,  
haloalquiltio, alquenilo, alquinilo y un radical  
elegido entre arilo, arilalquilo, heterociclilo y  
heterociclilalquilo, opcionalmente sustituido con uno o

más radicales R<sub>3</sub> y/o arilo y/o arilalquilo, iguales o diferentes y/o un agrupamiento -T-R<sub>3</sub>,

siendo los demás sustituyentes tal como se han definido aquí anteriormente, así como los posibles N-  
5 óxido, isómeros geométricos y/u ópticos, anantiómeros y/o diastereoisómeros, formas tautómeras, sales, complejos metálicos y metaloides de los compuestos de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente,

con la condición de que cuando Q<sub>1</sub> representa  
10 oxígeno, Z representa un átomo de hidrógeno, o tiene un radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo de oxígeno transportado por el ciclopiridino, Q<sub>2</sub> representa un radical -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> y R<sub>4</sub> representa un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono,  
15 entonces R<sub>5</sub> no puede representar hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

Más particularmente, la presente invención se refiere a derivados de ácido 3-hidroxipicolínico, de fórmula general (I), tal como se ha definido aquí  
20 anteriormente, que poseen las características siguientes, tomadas aisladamente o en combinación:

X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> representan cada uno un átomo de hidrógeno, Z se elige entre un radical alquilo y el átomo de hidrógeno o un radical fácilmente eliminable y  
25 susceptible de volver a dar hidrógeno, por ejemplo, alcoxialquilo, halcalcoxi-alquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltialquilo, N-alquilamino-alquilo, N,N dialquilaminoalquilo, acilaminoalquilo, acilo,

tioacilo, cianoalquilo, alcoxitiocarbonilo, N-alquilamino-tiocarbonilo, N,N-dialquilaminotiocarbonilo o alquilsulfinilo,

Y se elige entre un átomo de halógeno, radical hidroxilo, mercapto, nitro, tiocianato, azido, ciano, pentafluorosulfonilo, un radical alquilo, haloalquilo, alquiltio, haloalquiltio, alcoxialquilo, haloalcoxialquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, alquilsulfinilo, haloalquilsulfinilo, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, alcoxisulfonilo, un grupo amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino,  $\text{NHCOR}_{10}$ ,  $\text{-NHCSR}_{10}$ , N-arilamino, N,N-diarilamino, arilcarbonilamino, ariltiocarbonilamino, ariloxitiocarbonilamino, N,N-arilalquilaminotiocarbonilamino,

$Q_1$  se elige entre un átomo de oxígeno y azufre,  $Q_2$  representa un grupo  $\text{-NR}_4\text{R}_5$ , en el que  $R_4$  representa un átomo de hidrógeno, y  $R_5$  se elige entre un radical alquilo que contiene de a 1 a 12 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido, haloalquilo, alcoxilo, haloalcoxilo, alquiltio, haloalquiltio, alqueno, alquino y un radical elegido entre arilo, arilalquilo, heterociclilo y heterociclilalquilo, opcionalmente sustituido con uno o más radicales  $R$ , y/o arilo y/o arilalquilo, iguales o diferentes y/o un agrupamiento  $\text{-T-R}_6$ , siendo los demás sustituyentes tal como se han definido anteriormente,

así como los posibles N-óxidos, isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereoisómeros, formas tautómeras, sales, complejos metálicos y metaloides de los compuestos de fórmula (I), tal como se ha definido  
5 anteriormente,

con la condición de que cuando  $\overline{Q_1}$  representa oxígeno, Z representa un átomo de hidrogeno, o tiene un radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo de oxigeno trasportado por el ciclopiridino,  $Q_2$   
10 representa un radical  $-NR_4R_5$  y  $R_4$  representa un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, entonces  $R_5$  no puede representar hidrogeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

15

[0020] Más particularmente aún, la presente invención se refiere a derivados de ácido picolínico, de fórmula general (i), tal como se ha definido aquí anteriormente y que poseen las características  
20 siguientes:

- $X_1$  el  $X_2$  representan cada uno un átomo de hidrógeno,
- Z se elige entre un radical alquilo y el átomo de hidrógeno o un radical fácilmente eliminable y susceptible de volver a dar hidrógeno, por ejemplo  
25 alcoxialquilo, haloalcoxi-alquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, N-alquilamino-alquilo, N,N-dialquilaminoalquilo, acilaminoalquilo, acilo, tioacilo, cianoalquilo,

- alcoxitiocarbonilo, N-alquilamino-tiocarbonilo, N,N-dialquilaminotiocarbonilo o alquilsulfinilo, .
- Y se elige entre un átomo de halógeno, un radical hidroxí, mercapto, nitro, tiocianato, azido, ciano,
- 5 pentafluorosulfonilo, un radical alquilo, haloalquilo, alquiltio, haloalquiltio, alcoxialquilo, haloalcoxialquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, alquilsulfinilo, haloalquilsulfinilo, alquilsulfonilo,
- 10 haloalquilsulfonilo, alcoxisulfonilo, un grupo amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino, -NHCOR<sub>10</sub>, -NHCSR<sub>10</sub>, N-arilamino, N,N-diarilamino, arilcarbonilamino, ariltiocarbonilamino, ariloxitiocarbonilamino, N,N-
- 15 arilalquilaminotiocarbonilamino,
- Q<sub>1</sub> se elige entre un átomo de oxígeno y azufre,
- Q<sub>2</sub>, representa un grupo -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, en el que R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno, y R<sub>5</sub> se elige entre un radical alquilo que contienen de 1 a 12 átomos de
- 20 carbono de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido, haloalquiltio, alcoxí, haloalcoxí, alquiltio, haloalquiltio, alquénilo, alquínilo y un radical elegido entre arilo, arilalquilo, heterociclilo y heterociclilalquilo, opcionalmente
- 25 sustituido con uno o más radicales R<sub>9</sub> y/o arilo y/o arilalquilo, iguales o diferentes y/o un agrupamiento -T-R<sub>8</sub>,

• siendo los demás sustituyentes tal como se han  
definido anteriormente,

así como los posibles N-óxidos, isómeros geométricos  
y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereoisómeros, formas  
5 tautómeras, sales, complejos metálicos y metaloides de  
los compuestos de fórmula (I), tal como se ha definido  
anteriormente,

— con la condición de que cuando Q<sub>1</sub> representa  
oxígeno, Z representa un átomo de hidrogeno, o tiene un  
10 radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo  
de oxígeno transportado por el ciclopíridino, Q<sub>2</sub>  
representa un radical -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> y R<sub>4</sub> representa un radical  
alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono,  
entonces R<sub>5</sub> no puede representar hidrogeno o un radical  
15 alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

[0021] Más específicamente aún, la presente  
invención se refiere a derivados de ácido picolínico,  
de fórmula general (i), tal como se ha definido aquí  
20 anteriormente, que poseen las características  
siguientes:

- X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> representan cada uno un átomo de hidrogeno,
- Z se elige entre un radical alquilo y un átomo de  
hidrógeno o un radical fácilmente eliminable y  
25 susceptible de volver a dar hidrógeno, por ejemplo  
alcoxialquilo, haloalcoxi-alquilo, alquiltioalquilo,  
haloalquiltioalquilo, N-alquilamino-alquilo, N,N-  
dialquilaminoalquilo, acilaminoalquilo, acilo,

tioacilo, cianoalquilo, alcoxitiocarbonilo, N-  
alquilamino-tiocarbonilo, N,N-  
dialquilaminotiocarbonilo o alquilsulfinilo y se  
elige entre un átomo de halógeno, un radical  
5 hidroxí, azido, alquiltio, alquilsulfonilo, un grupo  
amino,  $\text{NHCOR}_{10}$  y  $\text{-NHCSR}_{10}$ ,

- $Q_1$  representa un átomo de oxígeno,
- $Q_2$  representa un grupo  $\text{-NR}_4\text{R}_5$ , en el que  $R_4$  representa  
un átomo de hidrógeno, y  $R_5$  se elige entre un radical  
10 arilo, arilalquilo, heterociclilo y  
heterociclílalquilo, opcionalmente sustituido con  
uno o más radicales  $R_9$  y/o arilo y/o arilalquilo,  
iguales o diferentes y/o un agrupamiento  $\text{-T-R}_8$ ,

- siendo los demás sustituyentes tal como se han  
15 definido anteriormente,

así como los posibles N-óxidos, isómeros geométricos  
y/u ópticos, anantiómeros y/o diastereoisómeros, formas  
tautómeras, sales, complejos metálicos y metaloides  
de los compuestos de fórmula (I), tal como se ha  
20 definido anteriormente,

[0022] Dentro del alcance de la presente invención,  
el término "arilo" significa fenilo o naftilo, el  
término "arilalquilo" significa entonces fenilalquilo o  
25 naftilalquilo, más particularmente bencilo, fenetilo,  
fenilpropilo, fenilbutilo, naftilmetilo, faftiletilo,  
faftilpropilo, o naftilbutilo. Se entiende que estos  
radicales diferentes pueden estar opcionalmente

sustituidos con uno o mas radicales R, y/o arilo y/o arilalquilo, iguales o diferentes.

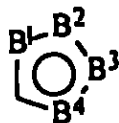
[0023] Los términos heterociclilo y hetericilalquilo se definen de manera similar, entendiéndose que "heterociclo" significa un monociclo o un biciclo de 4 a 10 miembros, saturado, parcialmente insaturado o insaturado, que contiene al menos un heteroátomo elegido entre nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio y fósforo.

10

[0024] Más particularmente, se entiende que el término "heterocíclico" es uno de los ciclos (i) a (v) siguientes:

un ciclo de 5 miembros representado por la fórmula (i):

15



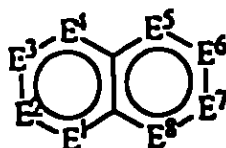
(i)

20 en la que cada uno de los grupos de la lista B¹, B², B³, B⁴, se elige entre los átomos de carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre, de manera que dicha lista comprende 0 a 3 átomos de carbono, o a 1 átomo de azufre, o a 1 átomo de oxígeno y o a 4 átomos de nitrógeno; un ciclo  
25 de 6 miembros representando por la fórmula (ii):



(ii)

5 en la que cada uno de los grupos de la lista  $D^1$ ,  $D^2$ ,  $D^3$ ,  $D^4$ ,  $D^5$ , se elige entre los átomos de carbono o nitrógeno de manera que dicha lista comprende 1 a 4 átomos de carbono y 1 a 4 átomos de nitrógeno, dos ciclos condensados con 6 miembros cada uno representados por  
10 la fórmula (iii)



(iii)

15 en la que cada uno de los grupos de lista  $E^1$ ,  $E^2$ ,  $E^3$ ,  $E^4$ ,  $E^5$ ,  $E^6$ ,  $E^7$ ,  $E^8$  se elige entre los átomos de carbono o se elige entre los átomos de carbono o nitrógeno de manera que dicha lista comprende 4 a 7 átomos de carbono y 1 a 4 átomos de nitrógeno,  
• un ciclo de 6 miembros y un ciclo de 5 miembros  
25 condensados representados por la fórmula (iv):



(iv)

- 5 en la que:
- cada uno de los grupos de lista  $J^1, J^2, J^3, J^4, J^5, J^6$ , se elige entre los átomos de carbono o nitrógeno de manera que dicha lista comprende de 3 a 6 átomos de carbono y de 0 a 3 átomos de nitrógeno, y
  - 10 • cada uno de los grupos de la lista  $L^1, L^2, L^3$  se elige entre los átomos de carbono, nitrógeno, oxígeno o azufre de manera que dicha lista comprende de 0 a 3 átomos de carbono, de 0 a 1 átomo de azufre, de 0 a 1 átomo de oxígeno y de 0 a 3 átomos
  - 15 de nitrógeno y
  - cada uno de los grupos de la lista  $J^1, J^2, J^3, J^4, J^5, J^6, L^1, L^2, L^3$  se elige de tal manera que dicha lista comprende de 3 a 8 átomos de carbono;
  - dos ciclos condensados de 5 miembros cada uno
  - 20 representados por la fórmula (v):



(v)

25

en la que

341  
~~00847~~  
~~2~~

cada uno de los grupos de la lista  $M^1$ ,  $M^2$ ,  $M^3$ ,  
representa los átomos de carbono, nitrógeno, oxígeno o  
azufre, de manera que dicha lista comprende 0 a 3  
átomos de carbono, o a 1 átomo de azufre, 0 a 1 átomo  
5 de oxígeno y 0 a 3 átomos de nitrógeno;

cada uno de los grupos de la lista  $T^1$ ,  $T^2$ ,  $T^3$  representa  
los átomos de carbono, nitrógeno, oxígeno o azufre, de  
manera que dicha lista comprende 0 a 3 átomos de  
carbono, 0 a 1 átomos de azufre, 0 a 1 átomos de  
10 oxígeno y 0 a 3 átomos de nitrógeno;

Z representa el átomo de carbono o nitrógeno; cada uno  
de los grupos de la lista  $M^1$ ,  $M^2$ ,  $M^3$ ,  $T^1$ ,  $T^2$ ,  $T^3$  se elige  
de manera que dicha lista comprende de 0 a 6 átomos de  
carbono.

15

[0025] De modo más particular aún, el 'termino  
'heterociclo' significa en la presente invención:  
furanilo, pirrolilo, tiofenilo, piraxolilo,  
imidazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo,  
20 isotiazolilo, 1,2,3-oxadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo,  
1,2,5,-oxadiazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,2,3 -  
tiadiazolilo; 1,2,4-tiadiazolilo, 1,2,5-tiadiazolilo,  
1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo,  
tetrazolilo, piridilo, piriminilo, pirazinilo,  
25 piradazinilo, 1,2,3-triaazinilo, 1,2,4-triazinilo,  
1,3,5-triazinilo, 1,2,3,4-tetrazinilo, 1,2,3,5-  
tetrazinilo, 1,2,4,5,-tetrazinilo, bencimidazolilo,  
indazolilo, bencisoxazolilo, benzotiazolilo, 1,2-

342  
46041

benzisotiazolilo, 2,1-benzisotiazolilo, 1,2,3-  
 benzoxadiazolilo, 1,2,5-benzoxadiazolilo, 1,2,3-  
 benzotiadiazolilo, 1,2,5-benzotiadiazolilo,  
 quinolinilo, isoquinolinilo, quinoxazolinilo,  
 5 quinazolinilo, cinolilo o. ftalacilo, pteridinilo,  
 benzotriazinilo, 1,5-naftiridinilo, 1,6-naftiridinilo,  
 1,7-naftiridinilo, 1,8-naftiridinilo, imidazo [2,1-b]  
 tiazolilotieno [3,4-b] piridilo, purino, o también  
 pirrolo [1,2-b] tiazolilo.

10

[0026] De manera muy especial, la presente invención  
 se refiere a derivados de ácido 3-hidroxipicolínico, de  
 fórmula general (I), tal como se ha definido aquí  
 anteriormente, que son:

- 15 • 3-hidroxi-N-{[3-trifluorometil)benzil}-2-piridina  
 carboxamida,
- 1-{3-hidroxi-2-[(4-fenoxianilino)carbonilo]-4-  
 piridinil}-1,2-triazidina-2-ium,
- 4-amino-3-hidroxi-N-{4-[4-  
 20 trifluorometil)fenoxi]fenilo}-2-piridincarboxamida,
- 4-amino-3-hidroxi-N-[4-(4-metilfenoxi)fenil]-2-  
 piridincarboxamida,
- 4-(formilamino)-3-hidroxi-N-{4-[3-  
 (trifluorometil)fenoxi]fenil}-2-piridincarboxamida,
- 25 • N-[4-(4-clorofenoxi)fenil]-4-(formilamino)-3-  
 hidroxi-2-piridincarboxamida,

343  
00342

- 4-(formilamino)-3-hidroxi-N-{4-[4-(trifluorometil)fenoxil]fenil}-2-piridincarbozamida, y

- N-[4-(benciloxi)fenil]-4-(formilamino)-3-dihidroxi-2-piridin carboxamida

así como los posibles N-óxidos, isómeros geométricos y/o ópticos, anantiómeros y/o diastereoisómeros, formas tautómeras, sales, complejos metálicos y metaloides.

10

[0027] Los compuestos de fórmula general (I) y los compuestos posiblemente utilizados como intermediarios en los procedimientos de preparación, y que serán definidos con ocasión de la descripción de estos procedimientos, pueden existir en una o más formas de isómeros geométricos atendiendo al número de dobles enlaces del compuestos. Los compuestos de fórmula general (I) en los que Q1 es -NR1 o -N-NR4R5 pueden comprender dos isómeros geométricos diferentes, designados (E) o (Z) según la configuración de los dos dobles enlaces. La notación E y Z puede ser reemplazada respectivamente por los términos "sin" y "anti" o cis y trans. Se hace referencia en particular al artículo por E. Eliel y S. Wilen "Stereochemistry of Organic Compounds", Ed. Wiley (1994), para la descripción y utilización de estas notaciones.

3214  
00343

[0028] Los compuest s de fórmula general (I) y los compuestos posiblemente utilizables como intermediarios en los procedimientos de preparación y que serán definidos con ocasión de la descripción de estos  
5 procedimientos, pueden existir bajo una o más formas de isómeros ópticos o quirales atendiendo al número de centros asimétricos del compuesto. La invención se refiere por tanto también a todos los isómeros ópticos así como a sus mezclas racémicas o escalémicas (se  
10 designa por escalémica un amezcla de anantiómeros en proporciones diferentes), así como las mezclas de todos los esteroisómeros posibles en todas las proporciones, incluida la racémica. La separación de los diateroisómeros y/o isómeros ópticos se puede efectuar  
15 según métodos conocidos por sí mismos (E, Eliel ibid.).

[0029] La presente invención se refiere también al procedimiento de preparación de los compuestos de  
20 fórmula general (I) y a los compuestos posiblemente utilizables como intermediarios en los procedimientos de preparación. Estos compuestos pueden prepararse según el método de preparación general descrito aquí más adelante. Si bien son generales, estos métodos de  
25 preparación proporcionan el conjunto de condiciones operativas para poner en práctica la síntesis de los compuestos de fórmula (I) según la presente invención. Sin embargo, será bien entendido que los expertos en

345  
00344

las técnicas sabrán adaptar estos métodos en función de las necesidades de cada uno de los compuestos que vayan a ser sintetizados.

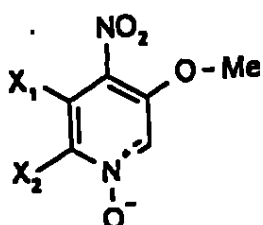
5

[0030] La preparación de los reactivos utilizados en uno u otro de los métodos de preparación general, es habitualmente conocida de por sí y está descrita normalmente y de modo específico en la técnica anterior o de una manera tal que el experto en la técnica pueda adaptarla a su objetivo. La técnica anterior utilizable por los expertos en la técnica para establecer las condiciones de preparación de los reactivos pueden concentrarse en numerosas obras bibliográficas de química tales como "Advanced Organic Chemistry" de J. March, Ed, Wiley (1992), "Methoden der organischen Chemie" (Houben- Weyl), Ed. Georg, Thieme Verlag o los "Chemical Abstracts" Ed. American Chemical Society así como en las bases de datos informáticos accesibles al público.

[0031] Los compuestos de fórmula general (I) pueden ser ventajosamente entre preparaciones a partir de un compuesto de la fórmula (II) (descrito por ejemplo en la solicitud US-5,652,363):

246  
~~0032~~

77



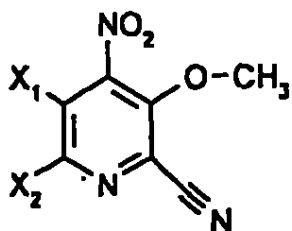
(II)

5

en las que cuales  $X_1$  y  $X_2$  son tales como se han definido anteriormente.

que este puesto en contacto con un cianuro, derivado de alcalino o alcalinoterreo de ácido cianhídrico en presencia de un agente alquilante y de un disolvente o de cianuro de trimetilsililo en presencia de un cloruro de dimetilcarbamoilo y de un solvente, por conducción a un compuesto de fórmula (III):

15

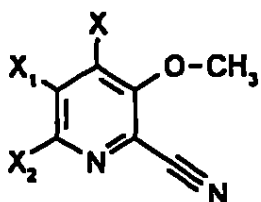


(III)

20

en las cuales  $X_1$  y  $X_2$  son tales como se han definido anteriormente.

25 [0032] Los compuestos de fórmula (III) mencionados anteriormente pueden transformarse en derivados de halógenos correspondientes a la fórmula (IVa):



(IVa)

5

en las cuales X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son tales como se han definido anteriormente y X representa un átomo de halógeno, seleccionado por fluor, cloro, bromo y yodo,

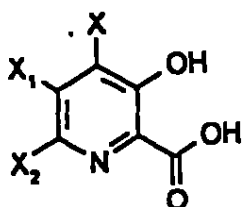
10 por reacción con un halógeno de acilo en presencia de un disolvente, tal como, de preferencia, pero no exclusivamente, un disolvente eter como dietileter, diisopropiléter, tetrahidrofurano, dioxano, 1,2-dimetoxietano.

15

[0033] Los derivados halógenos de fórmula (IVa) son entonces

hidrólisis en compuestos de fórmula (Ia):

20



(Ia)

25

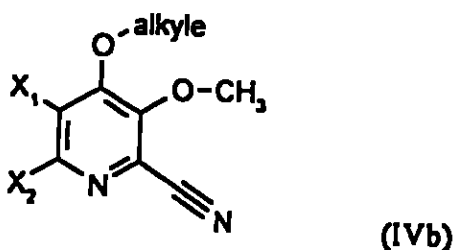
en las que cuales X, X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son tales como se han definido anteriormente,

por acción de un hidracido caliente o de una base mineral fuerte, eventualmente en presencia de un oxígeno - y eventualmente de un tribromuro de boro como se ha descrito aquí anteriormente,

5

[0034] Una posible variante se reacciona por hidrólisis que consiste en tratar un nitrilo de fórmula (IVa) por un ácido, en particular un ácido clorhídrico, hiodídrico o bromídrico, o los ácidos alquilsulfónicos, se reaccionan de hidrólisis entre realizar por exceso un ácido, en ausencia o en presencia de un disolvente, a reflujo o a una temperatura comprendida entre 20°C y 200°C.

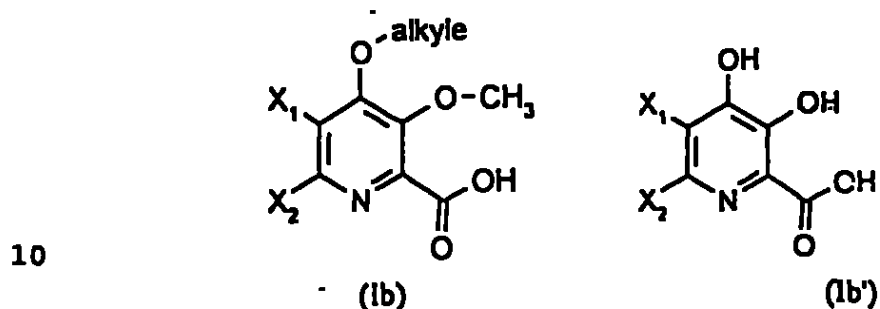
15 [0035] Los compuestos de las fórmulas (III) o (IVa) pueden someterse a estar en contacto de un alcohol o de un alcoolato en presencia de un disolvente tal como, de preferencia pero no exclusivamente, un disolvente prótico o aprótico polar, para producir compuestos de  
20 fórmula (IVb):



25

en las que cuales X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son tales como se han definido anteriormente,

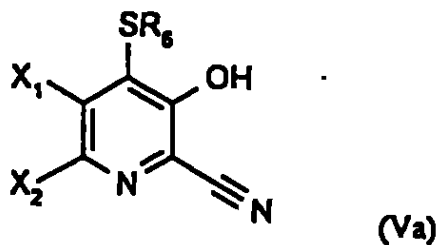
pues introduce en una reacción de hidrólisis según sus condiciones operatorias similares a las utilizadas por la formación de compuestos de fórmula (Ia), por conducir compuestos de las respectivas fórmulas (Ib) y (Ib'):



en las que cuales  $X_1$  y  $X_2$  son tales como se han definido anteriormente.

[0036] Los compuestos de fórmula (IVa) pueden someterse a transformarse en derivados de ácido picolinico de fórmula (Va):

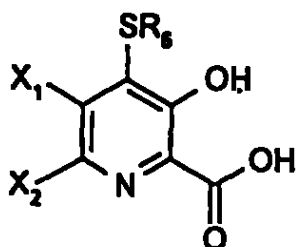
20



25

en las que cuales  $X_1$  y  $X_2$  y  $R_6$  son tales como se han definido anteriormente,

haciendo reaccionar un compuesto de fórmula  $R_6SH$  o una  
sal de metal alcalino o alcalinotérreo  
correspondiente, en un disolvente polar aprórico, como  
dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona,  
5 dimetilprolilina-urre, dimetilsulfoxida, a una  
temperatura comprendida entre  $0^{\circ}C$  y la temperatura de  
ebullición del disolvente. Los nitrilos de fórmula  
(Va) pueden entonces introducirse en una reacción  
hidrólisis por conducción a un ácido correspondiente a  
10 la fórmula (Ic):

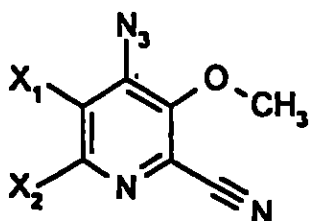


15

(Ic)

en las que cuales  $X_1$ ,  $X_2$  y  $R_6$  son tales como se han  
definido anteriormente,  
20 segun una reacción similar a aquellos empleados en la  
formulación de compuetos de fórmula (Ia).

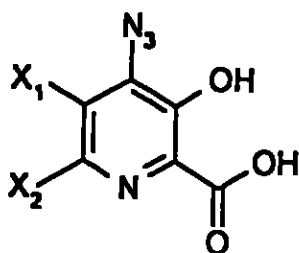
[0037] Los halogenuros de la fórmula (IVa) pueden aún  
ser tratados con una sal de ácido azotidrico,  
25 particularmente con asoturo de sodio, por conducción a  
un compuesto de fórmula (Vb):



(Vb)

en las que cuales  $X_1$  y  $X_2$  son tales como se han definido  
5 anteriormente,  
se reaccionan entre un conducto preferiblemente a un  
disolvente polar aprótico como dimetilformamida,  
dimetilacetamida, N-metilpirrolidina, dimetilproliline-  
uree o dimetilsuldoxido, a una temperatura comprendida  
10 entre  $0^{\circ}\text{C}$  y la temperatura de ebullición de un  
disolvente.

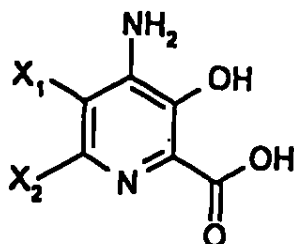
[0038] Los compuestos de la fórmula (Vb) pueden  
entonces entre hidrólisis según las técnicas similares  
15 a la presente por la preparación de un ácido de fórmula  
(Ia) encima por conducción a un ácido de fórmula (Id):



(Id)

20 en las que cuales  $X_1$  y  $X_2$  son tales como se han definido  
25 anteriormente,

[0039] Los nitruros de fórmula (Id) son entonces eventualmente reducidas en derivados de aminas de fórmula (Ie):



(Ie)

10

en las que cuales X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son tales como se han definido anteriormente,

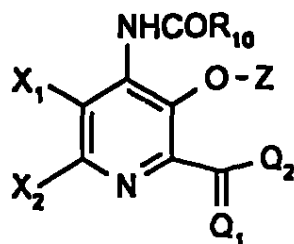
por acción de un agente reductor , tal como por ejemplo, aluminohidruro de litio, trifenilfosfino o un hidrógeno en presencia de un catalizador o tambien como se describe en J. March, ibid, p. 1219-1220.

[0040] Los ácidos de fórmulas (Ia) a (Ie) pueden transformarse en trioácidos, en derivados imino (-C(=NR<sub>1</sub>)) o aún amino-imino (-C(=N-NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>)) según las técnicas clásicas bien conocidas por los expertos en la técnica en síntesis orgánica.

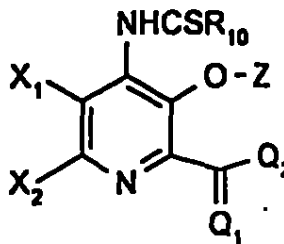
[0041] De igual, los ácidos (Ia) a (Ie) o sus derivados tio, imino e imino-amino definido encima sustituidos en posición 3 (por informe a un átomo de nitrógeno piridinico) por -OH o metioxi puede ser sumiso a

diversas reacciones ya comunes en el arte anterior a fin de conducir a un derivado correspondiente substituidos en posición 3 (por informe de un átomo de nitrogeno piridinico) por -O-Z, Z tal como se ha  
5 definido entre los compuestos de fórmula (I).

[0042] Los compuestos de fórmula (I) definidos anteriormente por lo cual Y representa un radical amino (-NH<sub>2</sub>) pueden ser a contacto de un agente acilante en  
10 presencia de un disolvente y eventualmente de una base. Por un agente acilante preferiblemente pero de manera no limitativa, un halógeno, acilo, un anhídrido, un ácido, un amida primario, sus homologos tio-, como es descrito en J. March, ibid, páginas 417-424, a fin de  
15 conducir los compuestos de las fórmulas (VIa) y (VIb):



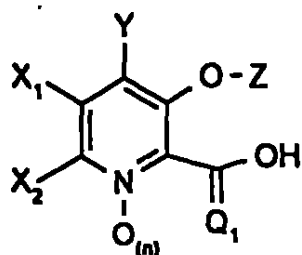
(VIa)



(VIb),

en las que cuales X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> Z y R<sub>10</sub> son tales como se han definido anteriormente.

[0043] Los derivados de ácido picolinico de fórmula  
25 (VII):

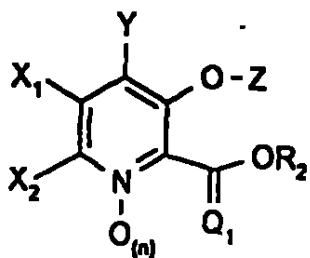


(VII)

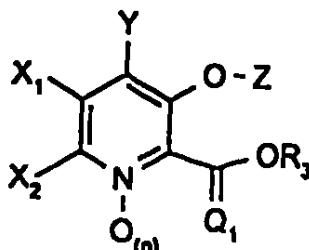
en las que cuales  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Q_1$ ,  $n$ ,  $Z$  y  $Y$  son tales como se  
5 han definido anteriormente,

puede ser puesto en contacto con un reactivo de fórmula  
 $R_2OH$ ,  $R_3SH$ , o  $HNR_4R_5$ ,  $R_2$  compuestos de fórmula (VIIIa),  
(VIIIb), y (VIIIc) formando conjuntamente el compuesto  
de fórmula (VIII):

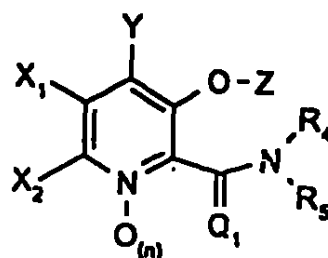
10



(VIIIa)



(VIIIb)



(VIIIc)

15

caso particular de los compuestos de fórmula (I) en los  
cuales  $Q_1$  representa respectivamente  $-OR_2$ ,  $-SR_3$ , y  $-$   
 $NR_4R_5$ .

20 [0044] La reacción anterior es realizada en presencia  
de un agente activado comocloruro de tionilo, cloruro  
de oxalilo, diciclocarbidi-imido, 1-  
hidroxibensotriazol, oxicloruro de fosforo o de otros  
como los descritos aquí anteriormente de referencia en  
25 presencia de una base organica o inorgánica, en  
ausencia o en prensencia de un disolvente. Puede ser  
reactivo entre el caso que vence a una resina  
polimerica.

[0045] La reacción es generalmente efectuada a una temperatura comprendida entre  $-80^{\circ}\text{C}$  y  $180^{\circ}\text{C}$  (de preferencia entre  $0^{\circ}\text{C}$  y  $150^{\circ}\text{C}$ ) o un punto de ebullición de un disolvente utilizado. El disolvente apropiado por ser reaccionado proviene entre un hidrocarburo alifático, como un pentano, hexano, heptano, octano, un hidrocarburo aromático como benceno, tolueno, cilenos, halogenobencenos, un éter como dietileter, diisopropileter, tetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano, un halógeno de hidrocarburo como diclorometano, cloroformo, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, un éster como acetato de metilo, acetato de etilo, un nitrilo como acetonitrilo, propionitrilo, benzonitrilo, un disolvente polar aprotico como dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dimetilprolilinaura, dimetilsulfoxida, piridina o agua. Desde las mezclas de sus diferentes disolventes pueden ser sometidos a su utilización.

20

[0046] La duración reaccionada depende de las condiciones utilizadas y estas generalmente comprenden entre 0,1 a 48 h. Como base orgánica o inorgánica apropiada por su reacción, se pueden citar los hidroxidos de metales alcalinos y alcalinoterreos como hidróxido de sodio, de potasio, cesio o de calcio, los alcoholatos de metales alcalinos y alcalinoterreos como tertio-butilato de potasio, hidruros de metales

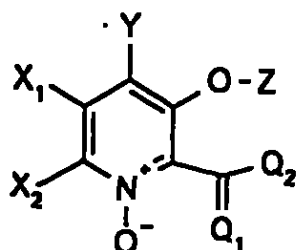
25

alcalinos y alcalinoterreos, como hidruro de sodio, de potasio o de cesio, los carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalinoterreos como carbonato de sodio, de potasio, de calcio, y bicarbonato de sodio, de potasio o de calcio, las bases organicas, de preferencias de nitrogeno, como la piridina, alquilpiridinas, alquilaminas como la trimetilamina, trietilamina o la di-isopropiletilamina, los derivados como 1-5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7ene.

[0047] La reacción puede conducir en exceso a la utilización de una base liquida a la temperatura reaccionada, este actúa entonces tambien como un disolvente. Un poco citadas en las bases organicas de nitrógeno como la piridina o las alquilpiridinas.

[0048] Entonces ellos a paso de limitación estricta para las proporciones relativas de compuestos de fórmula (VII) y de fórmula (VIII), ellos sin embargo son ventajosamente seleccionados por un informe molar (VIII)/(VII) comprendidos entre 0,1 y 10 de preferencia 0,5 a 2.

[0049] Los compuestos de fórmula general (IX):

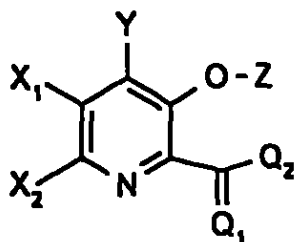


(IX)

5

caso particular de los compuestos de fórmula (I) para los cuales n es igual a 1, puede ser obtenido para un procedimiento que consistente en poner en contacto con un compuesto de

10 fórmula (X):



(X)

15

caso particular de los compuestos de fórmula (I) para los cuales n es igual a 0, con un agente oxidante como

20 se ha descrito por J. March, ibid., pp. 1200, en particular agua oxigenada o perácidos carboxílicos, borónicos, sulfúrico.

[0050] Debe entenderse que las reacciones descritas en

25 los párrafos precedentes pueden efectuarse en todo en cualquier orden diferente y conveniente para obtener los compuestos de fórmula (I) deseado. El orden de las reacciones será muy particular mente fijado por los

imperativos de compatibilidad de los diferentes  
sustituyentes del núcleo piridinico. Las  
compatibilidades de los diferentes radicales y  
reactivos utilizados son bien conocidas por el experto  
5 en la técnica que podrá demas referirise a los ejemplos  
de preparación de los compuestos de la fórmula (I)  
expuestos más adelante en esta descripción.

[0051] La invención se refiere igualmente a  
10 composiciones fungicidas que comprenden una cantidad  
eficaz de al menos una materia activa de la fórmula  
(I). Las composiciones fungicidas según la invención  
comprenden, además de la materia activa de fórmula (I),  
soportes sólidos o líquidos, aceptables en agricultura  
15 y/o agentes tensioactivos igualmente aceptables en  
agricultura. En particular son utilizables los soportes  
inertes y usuales y los agentes tensioactivos usuales.  
Estas composiciones recubren no solamente las  
composiciones prestas a ser aplicadas sobre la planta o  
20 semilla a tratar por medio de un dispositivo adaptado,  
tal como un dispositivo de pulverización o de  
espolvoreo, sino igualmente las composiciones  
concentradas comerciales que deben diluirse antes de  
la aplicación sobre el cultivo.

25

[0052] Estas composiciones fungicidas según la  
invención pueden contener también cualquier clase de  
otros ingredientes tales como, por ejemplo, coloides

protectores, adhesivos, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes de penetración, estabilizantes, secuestrantes, etc.... Más generalmente las materias activas pueden combinarse con todos los aditivos  
5 sólidos o líquidos correspondientes a las técnicas habituales de puesta en formulación.

[0053] De un modo general, las composiciones según el invento contienen habitualmente de 0,05 a 99% (en peso)  
10 de materia activa, uno o varios soportes sólidos o líquidos y, eventualmente, uno o varios agentes tensioactivos.

[0054] Con el término "soporte", en la presente  
15 exposición, se designa una materia orgánica o mineral, natural o sintética, con la cual la materia activa se combina para facilitar su aplicación sobre las partes de la planta. Este soporte es pues generalmente inerte y debe ser aceptable en agricultura. El soporte puede  
20 ser sólido (arcillas, silicatos naturales o sintéticos, sílice, resinas, ceras, abonos sólidos, etc...) o líquido (agua, alcoholes, principalmente butanol, etc....)

25 [0055] 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 p r ejemplo las sales de ácidos

poliacrílicos, sales de ácido lignosulfónico, sales de ácidos fenolsulfónicos o naftalensulfónicos, policondensados de óxido de etileno sobre alcoholes grasos o sobre ácidos grasos o sobre aminas grasas, 5 fenoles sustituidos (principalmente alquilfenoles o arilfenoles), sales de ésteres de ácidos sulfosuccínicos, derivados de la taurina (principalmente alquilataurato), ésteres fosfóricos de alcoholes o fenoles polioxietilados, ésteres de ácidos 10 grasos y de polioles, derivados con función sulfatos, sulfonatos y fosfatos de los compuestos precedentes. La presencia de al menos un agente tensioactivo es generalmente indispensable cuando la materia activa y/o el soporte inerte no sean solubles en agua y cuando el 15 agente vector de la aplicación sea el agua.

[0056] Así pues, las composiciones para uso agrícola según la invención pueden contener la materia activa en límites muy grandes, que van de 0,05% a 99% (en peso). 20 Su contenido en agente tensioactivo está ventajosamente comprendido entre 5% y 40% en peso. Salvo indicación en contrario los porcentajes dados en esta descripción son porcentajes ponderales.

25 [0057] Estas composiciones según la invención están por sí mismas en forma bastante diversas, sólidas o líquidas. Como formas de composición sólidas, se pueden citar los polvos para espolvoreo (con contenido en

materia activa que puede llegar hasta el 100%) y los granulados, principalmente los obtenidos por extrusión, atomización, compactación, impregnación de un soporte granulado, granulación a partir de un polvo (estando el contenido de materia activa en estos granulados entre 0,05 y 80% para estos últimos casos).

[0058] Las composiciones fungicidas según la invención también pueden ser empleadas en forma de polvos para espolvoreo; se pueden así utilizar composiciones que comprenden 50 g de materia activa y 950 g de talco; se pueden también utilizar composiciones que comprenden 20 g de materia activa, 10 g de sílice finamente dividida y 970 g de talco; se mezcla y se trituran estos constituyentes y se aplica la mezcla por espolvoreo.

[0059] Como formas de composiciones líquidas o destinadas a constituir composiciones líquidas durante la aplicación, se pueden citar soluciones, en particular los concentrados solubles en agua, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones concentradas, polvos humectables (o polvos para pulverizar).

25

[0060] Las suspensiones concentradas, aplicables en pulverización, se preparan con el fin de obtener un producto fluido estable que no se deposita y que

contienen habitualmente de 10% a 75% de materia activa,  
de preferencia de 10% a 25%, de 0,5 a 75% de agentes  
tensioactivos, de preferencia de 0,5% a 15%, de 0 a 10%  
de agentes tixitropos, de 0 a 10% de aditivos  
5 apropiados, como agentes anti-espumas, inhibidores de  
corrosión, estabilizantes, agentes de penetración y de  
adhesión y como vehículo, agua o un líquido orgánico en  
el cual la materia activa es poco o nada soluble:  
ciertas materias sólidas orgánicas o sales minerales  
10 pueden estar disueltas en el soporte para ayudar a  
impedir la sedimentación o como anticongelantes para el  
agua.

[0061] En calidad de ejemplo, véanse una composición de  
15 suspensión concentrada:

**Ejemplo SC 1:**

- materia activa  
20 500g
- fosfato de triestirilfenol polietoxilado  
50g
- alquilfenol polietoxilado  
50g
- 25 - polícarboxilato de sodio  
20g
- etilenglicol  
50g

363

~~00382~~

- organopolisiloxanico (antiespumante)
- 1g
- polisaclorido
- 1,5g
- 5 - agua
- 316,5g

[0062] Los polvos humectables (o polvos para pulverizar) se preparan habitualmente de tal manera que  
10 contienen de 20% a 95% de materia activa, y contienen habitualmente, además del soporte 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/o otros aditivos, como  
15 agentes de penetración, adhesivos, o agentes antiapelmazantes, colorantes, etc....

[0063] Para obtener los polvos a pulverizar o polvos humectables, se mezclan íntimamente las materias  
20 activas en los mezcladores apropiados con las sustancias adicionales y se les tritura en molinos u otros trituradores apropiados. Se obtienen así polvos para pulverizar cuya humectabilidad y puesta en suspensión son ventajosas; se les puede poner en  
25 suspensión con agua a cualquier concentración deseada y estas suspensiones son utilizables muy ventajosamente en particular para la aplicación por ejemplo sobre las hojas de vegetales o sobre las semillas.

364  
00363  
7

[0064] A título de ejemplo, véanse a continuación diversas composiciones de polvos humectables (o polvos para pulverizar):

5

**Ejemplo PM 1:**

|    |                                                    |       |
|----|----------------------------------------------------|-------|
|    | - materia activa                                   | 50%   |
| 10 | - alcohol grasos etoxilado (agente humectante)     | 2,5%  |
|    | - poliestirillfenol etolixado (agente dispersante) | 5%    |
|    | - greda (soporte inerte)                           | 42,5% |

15 **Ejemplo PM 2:**

|    |                                                                                                   |       |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
|    | - materia activa                                                                                  | 10%   |
|    | - alcohol sintético oxo de tipo ramificado, de C13 etolixado con 8 a 10 moles de óxido de etileno |       |
| 20 | (agente humectante)                                                                               | 0,75% |
|    | - lignosulfonato de calcio neutro (agente dispersante)                                            | 12%   |
|    | - carbonato de calcio (carga inerte) c.s.p.                                                       | 100%  |

25

365

00364

**Ejemplo PM 3:**

Este polvo humectable contiene los mismos ingredientes que en el ejemplo precedente, en las proporciones siguientes:

|   |                                             |       |
|---|---------------------------------------------|-------|
| 5 | - materia activa                            | 75%   |
|   | - agente humectante                         | 1,50% |
|   | - agente dispersante                        | 8%    |
|   | - carbonato de calcio (carga inerte) c.s.p. | 100%  |

**10 Ejemplo PM 4:**

|    |                                                 |     |
|----|-------------------------------------------------|-----|
|    | - materia activa                                | 90% |
|    | - alcohol graso etoxilado (agente humectante)   | 4%  |
| 15 | - feniletilfenol etoxilado (agente dispersante) | 6%  |

**Ejemplo PM 5:**

|    |                                                                       |       |
|----|-----------------------------------------------------------------------|-------|
| 20 | - materia activa                                                      | 50%   |
|    | - mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos (agente humectante) | 2,5%  |
|    | - lignosulfonato de sodio (agente dispersante)                        | 5%    |
| 25 | - arcilla caolínica (soporte inerte)                                  | 42,5% |

[0065] Las dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo las composiciones obtenidas diluyendo con ayuda

de agua un polvo humectable según la invención, están comprendidas en el cuadro general de la presente invención. Las emulsiones pueden ser del tipo agua-en-aceite o aceite-en-agua y pueden tener una consistencia  
5 espesa como la de una "mayonesa".

[0066] Las composiciones fungicidas según la invención pueden formularse en forma de granulados dispersables en agua, igualmente comprendidos en el marco de la  
10 invención. Estos granulados dispersables, de densidad aparente generalmente comprendida entre aproximadamente 0,3 y 0,6 tienen una dimensión de partículas generalmente comprendidas entre aproximadamente 150 y 2000, y de preferencia entre 300 y 1500 micrómetros.

15

[0067] El contenido de materia activa de estos granulados está generalmente comprendido entre aproximadamente 1% y 90% y de preferencia entre 25% y 90%. El resto del granulado está compuesto  
20 esencialmente de una carga sólida y eventualmente coadyuvantes tensioactivos que confieren al granulado propiedades de dispersabilidad en agua. Estos granulados pueden ser esencialmente de dos tipos distintos según que la carga retenida sea soluble o n  
25 en agua. Cuando la carga es hidrosoluble, puede ser mineral o, de preferencia, orgánica. Se obtuvieron excelentes resultados con urea. En el caso de una carga insoluble, ésta es de preferencia mineral, como por

367

00366

ejempl caolín o bentonita. Ventajosamente está  
acompañada de agentes tensioactivos (a razón de 2 a 20%  
en peso del granulado) del cual más de la mitad está,  
por ejemplo, constituida por al menos un agente  
5 dispersante, esencialmente aniónico, tal como un  
polinaftaleno-sulfonato alcalino o alcalinotérreo o un  
lignosulfonato alcalinotérreo, estando el resto  
constituido por agentes humectantes no iónicos o  
aniónicos, tal como un alquil-naftaleno-sulfonato  
10 alcalino o alcalinotérreo. Por otra parte, aunque no  
sea indispensable, se pueden añadir otros adyuvantes  
tales como agentes antiespumantes.

[0068] El granulado según la invención puede prepararse  
15 por mezcla de los ingredientes necesarios después de la  
granulación según varias técnicas por sí conocidas  
(formador de grageas, leche o fluido, atomizador,  
extrusión, etc...). Se termina generalmente por una  
trituration seguida de un tamizado a la dimensión de  
20 partículas elegida en los límites mencionados  
anteriormente. También se pueden utilizar gránulos  
obtenidos como anteriormente después de ser impregnados  
con una composición que contiene la materia activa.

25 [0069] De preferencia, se obtienen por extrusión,  
operando como se ha indicado en los ejemplos que  
siguen.

78

00367

78

**Ejemplo GD1: Gránulos dispersables**

En un mezclador, se mezclan 90% en peso de materia activa y 10% de urea en perlas. La mezcla se tritura a continuación en un triturador de tachas. Se obtiene un polvo que se humidifica con aproximadamente 8% en peso de agua. El polvo húmedo se extruye en un extrusor de rodillo perforado. Se obtiene un granulado que se seca y después se tritura y tamiza, de modo que no se guarden respectivamente más que los gránulos de una dimensión comprendida entre 150 y 200 micrómetros.

**Ejemplo GD2: Gránulos dispersables**

En un mezclador, se mezclan los constituyentes siguientes:

|    |                                                          |     |
|----|----------------------------------------------------------|-----|
| 15 | - materia activa                                         | 75% |
|    | - agente humectante (alquilnaftaleno-sulfonato de sodio) | 2%  |
|    | - agente dispersante (polinaftaleno-sulfonato de sodio)  | 8%  |
| 20 | - carga inerte insoluble en agua (caolin)                | 15% |

[0070] Esta mezcla se granula en lecho fluido, en presencia de agua, luego se seca, se tritura y tamiza de modo que se obtengan granulados de dimensiones comprendidas entre 0,15 y 0,80 mm.

[0071] Estos granulados pueden utilizarse sólo, en solución o dispersión en agua de modo que se obtenga la dosis buscada. Pueden utilizarse para preparar asociaciones con otras materias activas, principalmente fungicidas, estando estos últimos en forma de polvos humectables, o de granulados o suspensiones acuosas.

[0072] Los compuestos de la invención pueden también mezclarse con uno o varios insecticidas, fungicidas, bactericidas, acaricidas, agentes de atracción o feromonas u otros compuestos con actividad biológica. Los compuestos así obtenidos tienen una actividad de espectro ampliado. En particular, los compuestos según la presente invención no presentan el fenómeno de resistencia cruzada con los derivados de la estrobilurina. En efecto, los compuestos según la invención son activos sobre un sitio bioquímico diferente de los derivados de la estrobilurina.

[0073] Las mezclas con otros fungicidas son particularmente ventajosas, principalmente las mezclas con acibenzolar-S-metilo, tiramo diotofencarbo, dodina, mancosobo, diflumetorim, etirimol, benomilo, cimoxanilo, fenpropidino, fenpropimorfo, triadimefon, captano, captafol, folpel, tiofonato, tiobendazole, ácido fosforico, y sus derivados como fosetil-il, clorotalonil, las composiciones fungicidas a base de cobre, dicloro, metalaxil, propamocarbo, zoxamida,

iprodiona, fenamidona, oxadixil, vinclozolina,  
tebuconazola, bromuconazol, triticonazol, difenco-  
nazol, diniconazol, metconazol, penconazol,  
propiconazol, piroxamina, fenhexamida, procloro,  
5 fenarimol, triadimenol, furalaxil, derivados de cobre  
como hidróxido, oxiclорuro, probenazol, asoxistronina,  
cresoximetil, trifloxistrobina, discostrobina,  
picoxistrobina, epoxiconazol, famoxadóna, fludioxonil,  
pirimetanil, meparipirim, ciprodinil, quinoxifen,  
10 ferimzon, fluazinam, dimetomorfo, benalaxil,  
blastidicidín-S fluquinconazol, triciclazole,  
flucilazole, derivados de valinamida como por ejempl  
iprovalicarbo, flutolanil, guazatina, hexaconazol,  
himexazol, isoprotiolan, kazugamicina, pencicuron,  
15 ftalida, piroquilon, tetraconazol, trifluzamida,  
carboxina.

[0074] La invención tiene como otro objeto un  
procedimiento de lucha, a título curativo o preventivo,  
20 contra los hongos fitopatógenos de los cultivos,  
caracterizado porque se aplica sobre el suelo donde se  
presentan o son susceptibles de presentarse los  
vegetales, sobre las hojas y/o sobre los frutos de los  
vegetales o sobre las semillas de los vegetales, una  
25 cantidad eficaz (agronómicamente eficaz) y no  
fitotóxica de una materia activa de fórmula (I), de  
preferencia en forma de una composición fungicida según  
la invención.

[0075] Por "cantidad eficaz y no fitotóxica", se entiende una cantidad de composición según la invención suficiente para permitir el control o la destrucción de los hongos presentes o susceptibles de aparecer sobre los cultivos, y que no produzcan en dichos cultivos ningún síntoma notable de fitotoxicidad. Dicha cantidad es susceptible de variar en amplios límites según el hongo a combatir, el tipo de cultivo, las condiciones climáticas y los compuestos comprendidos en la composición fungicida según la invención. Esta cantidad puede determinarse por ensayos sistemáticos en el campo, que están al alcance del experto en la técnica.

15

[0076] La invención se refiere finalmente a un método de protección a título preventivo o curativo de productos de multiplicación de vegetales, así como a los vegetales que de ellos resultan, contra las enfermedades fúngicas, caracterizado porque se recubren dichos productos con una dosis eficaz y no fitotóxica de una composición según la invención.

[0077] Las composiciones según la invención son útiles para tratar semillas de cereales (trigo, centeno, triticale y cebada principalmente), patatas, algodón, guisantes, colza, maíz, lino o incluso las semillas de árboles forestales (principalmente los resinosos) o

incluso las semillas genéticamente modificadas de estos  
vegetales.

[0078] Se advertirá a este respecto que en el lenguaje  
5 del experto en la técnica, la expresión tratamiento de  
semillas se refiere de hecho al tratamiento de los  
granos. Las técnicas de aplicación son bien conocidas  
por el experto y pueden utilizarse sin inconveniente en  
el marco de la presente invención. Se podrán citar por  
10 ejemplo el revestimiento con películas o el  
revestimiento con líquidos. Entre los productos de  
multiplicaciones de vegetales implicados, se pueden  
citar principalmente las semillas o granos, y los  
tubérculos.

15

[0079] Como se ha indicado precedentemente, las  
modalidades de recubrimiento de los producto de  
multiplicación de los vegetales, principalmente las  
semillas son bien conocidas en la técnica y recurren en  
20 particular a las técnicas de formación de película o de  
formación de revestimiento con líquido.

[0080] Los productos y composiciones según la invención  
pueden también aplicarse mediante técnicas de  
25 aplicación foliar sobre los cultivos vegetales, es  
decir, hojas, flores, frutos y/troncos de los vegetales  
implicados.

[0081] Entre los vegetales considerados p r el método según la invención, se pueden citar arroz, maíz, algodón, cereales, como trigo, cebada, triticales, árboles frutales, en particular manzanos, perales, 5 ciruelos, vides, plataneros, naranjos, limoneros, etc...., cultivos oleaginosos, por ejemplo, colza, girasol, cultivos hortícolas y legumbres, tomates, verduras, cultivos proteaginosos, guisantes, solanáceas, por ejemplo patata, remolacha, lino y 10 árboles forestales, así como los homólogos genéticamente modificados de estos cultivos.

[0082] Entre los vegetales considerados por el método según la invención, se pueden citar:

15

\* el trigo, en lo que concierne a la lucha contra las enfermedades siguientes de las semillas: las fusariosis (*Microdochium nivale* y *Fusarium roseum*), los tizones de las semillas (*Tilletia caries*, *Tilletia controversa* o *Tilletia indica*), 20 la septoriosis (*Septoria nodorum*) ; ee carbón yermo (*Ustilago tritici*) ;

\* el trigo, en lo que concierne a la lucha contra las enfermedades siguientes de las partes aéreas de las plantas: el reblandecimiento escamado 25 (*Tapesia yellundae*, *Tapesia acuiformis*), el reblandecimiento escaldado (*Gaeumannomyces graminis*), la fusariosis de las partes bajas (F.

- culmorum, *F. graminearum*), la fusariosis de los  
épis (*F. culmorum*, *F. graminearum*, *Microdochium*  
*nivale*), la rhizoctona (*Rhizoctonia cerealis*), el  
oidio (*Erysiphe graminis* forma especie tritici),  
5 las royas (*Puccinia striiformis* y *Puccinia*  
*recondita*) y las septoriosis (*Septoria tritici* y  
*Septoria nodorum*), y la helmintosporiosis  
(*Drechslera tritici-repentis*) ; .—
- \* el trigo y la cebada, en lo que concierne a la  
10 lucha contra las enfermedades bacterianas y  
virales, por ejemplo la amarillez enana de la  
cebada ;
- \* la cebada, en lo que concierne a la lucha contra  
las enfermedades siguientes de las semillas: las  
15 helminthosporiosis (*Pyrenophora graminea*,  
*Pyrenophora teres* y *Cochliobolus sativus*), el  
carbón yermo (*Ustilago nuda*) y las fusariosis  
(*Microdochium nivale* y *Fusarium roseum*) ;
- \* la cebada , en lo que concierne a la lucha  
20 contra las enfermedades siguientes de las partes  
aéreas de la planta: el reblandecimiento escamado  
(*Tapesia yallundae*), las helmintosporiosis  
(*Pyrenophora teres* y *Cochliobolus sativus*), el  
oidio (*Erysiphe graminis* forma especie hordei), la  
25 roya enana (*Puccinia hordei*) y la rincosporiosis  
(*Rhynchosporium secalis*) ;
- \* la patata, en lo que concierne a la lucha contra  
las enfermedades del tubércul (principalmente

*Helminthosporium solani*, *Phoma tuberosa*,  
*Rhizoctonia solani*, *Fusarium solani*), el mildiu  
(*Phytophthora infestans*) y ciertas virosis (virus  
Y) ;

- 5 \* la patata, en lo que concierne a la lucha contra  
las siguientes enfermedades de las hojas : la  
alternariosis (*Alternaria solani*), el mildiu  
(*Phytophthora infestans*) ;
- 10 \* el algodón , en lo que concierne a la lucha  
contra las enfermedades siguientes de las plantas  
jóvenes procedentes de semillas : las fundas de  
semillas y las necrosis del cuello (*Rhizoctonia  
solani*, *Fusarium oxysporum*), la putrefacción negra  
de las raíces (*Thielaviopsis basicola*) ;
- 15 \* los cultivos proteaginosos, por ejemplo el  
guisante, en lo que concierne a las enfermedades  
siguientes de las semillas : la antracnosis  
(*Ascochyta pisi*, *Mycosphaerella pinodes*), la  
fusariosis (*Fusarium oxysporum*), la putrefacción
- 20 gris (*Botrytis cinerea*), el mildiu (*Peronospora  
pisi*) ;
- 25 \* los cultivos oleaginosos por ejemplo la colza,  
en lo que concierne a la lucha contra las  
siguientes enfermedades de las semillas : *Phoma  
lingam*, *Alternaria brassicae* y *Sclerotinia  
sclerotiorum* ;
- \* el 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*) ;

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

\* los árboles forestales, en lo que concierne a la  
lucha contra las fundas de las semillas :  
--- (*Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani*) ;

\* el arroz, en lo que concierne a la lucha contra  
10 las siguientes enfermedades de las partes aéreas:  
la piriculariosis (*Magnaporthe grisea*), la  
rizoctona (*Rhizoctonia solani*) ;

\* los cultivos de leguminosas, en lo que concierne  
a la lucha contra las enfermedades siguientes de  
15 las semillas o de plántulas procedentes de  
semillas: las fundas de semillas y las necrosis  
del cuellot (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium roseum*,  
*Rhizoctonia solani*, *Pythium* sp.) ;

los cultivos de leguminosas, en lo que concierne a  
20 la lucha contra las enfermedades siguientes de las  
partes aéreas: la putrefacción gris (*Botrytis*  
sp.), los oidios (principalmente *Erysiphe*  
*cichoracearum*, *Sphaerotheca fuliginea*, *Leveillula*  
*taurica*), las fusariosis (*Fusarium oxysporum*,  
25 *Fusarium roseum*), las cladosporiosis (*Cladosporium*  
sp.), las alternariosis (*Alternaria* sp.), las  
antracnosis (*Colletotrichum* sp.), las septoriosis  
(*Septoria* sp.), la rizoctona (*Rhizoctonia*

*solani*), los mildius (por ejemplo *Bremia lactucae*,  
*Peronospora* sp., *Pseudoperonospora* sp,  
*Phytophthora* sp);

5 \* los árboles frutales, en lo que concierne a las  
enfermedades de las partes aéreas: la moniliosis  
(*Monilia fructigenae*, *M. laxa*), la mancha  
(*Venturia inaequalis*), el oidium (*Podosphaera*  
*leucotricha*);

10 \* la vid, en lo que concierne a las enfermedades  
del follaje: principalmente la putrefacción gris  
(*Botrytis cinerea*), l'oidium (*Uncinula necator*),  
el black-rot (*Guignardia biwelli*), el mildiu  
(*Plasmopara viticola*);

15 \* la remolacha, en lo que concierne a las  
enfermedades siguientes de las partes aéreas: la  
cercosporiosis (*Cercospora beticola*), el oidi  
(*Erysiphe beticola*), la ramulariose (*Ramularia*  
*beticola*).

20 [0083] El trigo y el arroz son los vegetales preferidos  
para la realización del método según la invención.

[0084] En el caso de tratamiento de vegetales, la dosis  
de la composición aplicada está por lo general y de  
25 modo ventajoso, comprendida entre 10 y 800 g/ha, de  
preferencia 50 a 300 g/ha de materia activa para  
aplicaciones en tratamiento foliar.

La dosis de la composición aplicada está, en general, de modo ventajoso tal que la dosis de la materia activa está comprendida entre 2 y 200 g de materia activa por 100 kg de semilla, de preferencia entre 3 y 150 kg por 5 100 kg en el caso de tratamientos de semillas. Ha de quedar bien entendido que las dosis indicadas anteriormente lo son en calidad de ejemplos de ilustración de la invención. El experto en la técnica sabrá adaptar las dosis de aplicación en función de la 10 naturaleza del cultivo a tratar.

[0085] La presente invención se refiere igualmente al tratamiento de plantas genéticamente modificadas con los compuestos según la invención o las composiciones 15 agroquímicas según la invención. Las plantas genéticamente modificadas son plantas en cuyo genoma ha sido integrado de manera estable un gen heterólogo que codifica una proteína de interés.

20 [0086] Por gen heterólogo que codifica una proteína de interés se entiende esencialmente según la invención los genes que confieren a las plantas transformadas nuevas propiedades agronómicas, o los genes de mejora de la calidad agronómica de la planta transformada.

25

[0087] Entre los genes que confieren nuevas propiedades agronómicas a las plantas transformadas se pueden citar los genes que confieren una tolerancia a ciertos

herbicidas, los que confieren una resistencia a ciertos insectos, los que confieren una tolerancia a ciertas enfermedades, etc. Dichos genes están descritos principalmente en las solicitudes de patentes WO 5 91/02071 y WO 95/06128.

[0088] Entre los genes que confieren una tolerancia a ciertos herbicidas se pueden, citar el gen Bar, que confiere una tolerancia al bialafos, el gen que  
10 codifica una EPSPS apropiada que confiere una resistencia a los herbicidas que tienen EPSPS como diana como el glifosato y sus sales (Patente de EE.UU. 4.435.060, Patente de EE.UU. 4.769.061, Patente de EE.UU. 5.094.945, Patente de EE.UU. 4.940.835, Patente  
15 de EE.UU. 5.188.642, Patente de EE.UU. 4.971.908, Patente de EE.UU. 5.145.783, Patente de EE.UU. 5.310.667, Patente de EE.UU. 5.312.910, Patente de EE.UU. 5.627.061, Patente de EE.UU. 5.633.435, Patente Francesa 2 736 926) el gen que codifica la glifosato-  
20 oxidorreductasa (Patente de EE.UU. 5.463.175), o incluso un gen que codifica una HPPD que confiere tolerancia a los herbicidas que tienen como diana HPPD como los isoxazoles, principalmente isoxafutol (Patente Francesa 95 06800, Patente Francesa 95 13570),  
25 dicetonitrilos (Patente europea 496630, Patente Europea 496631) o las tricetonas, principalmente las sulcotriona (Patente Europea 625505, Patente Europea 625508, Patente de EE.UU. 5.506.195). Tales genes que

codifican una HPPD que confiere una tolerancia a los herbicidas que tienen por diana el HPPD están descritos en la solicitud de Patente WO 96/38567.

5 [0089] En los casos de los genes que codifican EPSPS o HPPD, y más particularmente los genes anteriores, la secuencia codificadora para estas enzimas está precedida ventajosamente por una secuencia que codifica un péptido de tránsito, en particular el péptido de  
10 tránsito denominado péptido de tránsito optimizado descrito en la patente de US. 5,510,471 ó US 5,633,448.

[0090] Entre los genes que confieren nuevas propiedades de resistencia a los insectos se citarán más  
15 particularmente los genes que codifican proteínas Bt, principalmente los descritos en la bibliografía y bien conocidos por el experto en la técnica. Se citarán también los genes que codifican las proteínas extraídas de bacterias como *Phororabdus* (solicitudes de patente  
20 internacional WO 97/17432 y WO 98/08932).

[0091] Entre los genes que confieren nuevas propiedades de resistencia a las enfermedades se citarán principalmente a los genes que codifican quitinasas,  
25 glucanasas, oxalato-oxidasa, estando principalmente descritas todas estas proteínas y sus secuencias codificadoras en la bibliografía, o incluso los genes que codifican péptidos antibacterianos y/o

antifúngicos, en particular péptidos de menos de 100 aminoácidos ricos en cisteínas como tioninas o defensinas de plantas, y más particularmente péptidos líticos de todos los orígenes que comprenden uno o  
5 varios puentes disulfuros entre la cisteína y las regiones que comprenden aminoácidos básicos, principalmente los péptidos líticos siguientes: androctonina (solicitudes de patentes WO 97/30082 y PCT/FR98/01814, depositadas el 18 de Agosto de 1998) o  
10 la drosomicina (solicitud PCT/FR98/01462, depositada el 8 de Julio de 1998). Se citarán igualmente los genes que codifican péptidos desencadenadores fúngicos, en particular las elicitinas (Kamoun & al., 1993; Panabières & al., 1995).

15

[0092] Entre los genes que modifican la constitución de plantas modificadas, se puede citar en particular los genes que modifican el contenido y la calidad de ciertos ácidos grasos esenciales (Patente Europea 666  
20 918) o incluso el contenido y la calidad de proteínas, en particular de hojas y/o granos de dichas plantas. Se citarán en particular los genes que codifican proteínas enriquecidas en aminoácidos sulfurados (Korit, A.A. & al., Eur. J. Biochem. (1991) 195, 329-334; WO 98/20133;  
25 WO 97/41239; WO 95/31554; WO 94/20828; WO 92/14822.

[0093] La presente invención se refiere más particularmente al tratamiento de 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  
5 espectro de actividad complementario del espectro de actividad de los compuestos según la invención.

[0094] Por espectro complementario, se entiende según la invención un espectro de actividad para el gen  
10 heterólogo distinto del espectro de actividad de los compuestos según la invención, o un espectro de actividad sobre agentes infecciosos idénticos pero que permite un control idéntico o mejorado para menor dosis de aplicación en compuestos según la invención.

15

[0095] Los ejemplos siguientes ilustran de manera no limitativa algunos ejemplos de compuestos fungicidas según la invención. En los ejemplos que siguen, "PF" significa "Punto de fusión" y se expresa en "Celsius  
20 (°C).

Ejemplo a):

Preparación de la 2-ciano-3-metoxi-4-nitropiridina

25 Una mezcla de 12,5 g (12,5 moles) de N-óxido de 3-metoxi-4-nitropiridina, 7,72 ml (1,1 equivalente) de sulfato de metilo y 70 ml de 1,2-dicloroetano se calentó a 70°C durante 2,5 horas. Se dejó enfriar y se

añadieron 70 ml de agua. Se enfrió en un baño de hielo y de sal, y se añadieron, en porciones, 7,55 g (2,1 moles) de cianuro de sodio controlando que la temperatura no sobrepasara 101C. Después de 4 horas de 5 agitación, la mezcla de reacción se extrajo con éter etílico, se lavó la fase orgánica con agua, se concentró y el residuo se cromatografió (acetato de etilo diclorometano). Se obtuvieron 7,06 g de un aceite amarillo (rendimiento 53%).

10

**Ejemplo b):**

**Preparación de 4-bromo-2-ciano-3-metoxipiridina**

Una mezcla de 6 g (0,0335 moles) de 2-ciano-3-metoxi-4-nitropiridina obtenida en el ejemplo a), 12,37 15 g (0,100 moles) de bromuro de acetilo y 36 ml de dimetoxi-1,2-etano se calentó a 851C durante 1,5 horas. Se dejó enfriar y se vertió la mezcla de reacción sobre 100 g de hielo triturado. Se añadieron 30 ml de 1,2-dicloroetano y se neutralizó suavemente hasta pH = 8 20 con una solución acuosa de amoníaco al 28%. Después de la extracción por 1,2-dicloroetano, lavado con agua, secado y concentración, el residuo se cromatografió (acetato de etilo/heptano, 3:7) para obtener 5,32 g (rendimiento 75%) de un sólido blanco (PF = 116°C).

25 Del mismo modo, reemplazando el bromuro de acetilo por el cloruro de acetilo se obtuvo la 4-cloro-2-ciano-3-metoxipiridina (rendimiento 83%) en forma de un sólido blanco (PF. = 91°C).

Ejemplo c):

Preparación de 4-azido-2-ciano-3-metoxipiridina

En 1 g (0,0155 moles) de nitruro de sodio en 25  
5 ml de dimetilformamida a 0°C, se añadieron suavemente,  
3 g (0,0141 moles) de 4-bromo-2-ciano-3-metoxipiridina  
del ejemplo b), disueltos en 40 ml de dimetilformamida.  
Se dejó la mezcla bajo agitación durante 6 horas a  
temperatura ambiente. Se diluyó la mezcla de reacción  
10 en 200 ml de agua helada y se extrajo con  
diclorometano. Se lavó la fase orgánica dos veces con  
agua, se seca, se concentra y se cromatografía el  
residuo (acetato de etilo/heptano, 3:7). Se obtuvieron  
0,87 g (rendimiento 35% de un sólido blanco (PF =  
15 102°C.).

Ejemplo d):

Preparación del ácido 4-cloro-3-hidroxi3-  
hydroxipicolínico

20 Una mezcla de 2 g (0,012 moles) de 4-cloro-2-  
ciano-3-metoxipiridina obtenida en el ejemplo b) y 7 ml  
de ácido clorhídrico al 37% se calentó a 100°C durante  
12 horas. Después de enfriamiento el sólido formado se  
filtró, lavó una vez con agua y tres veces con acetona  
25 y se secó bajo vacío durante 8 horas. Se obtuvieron  
1,78 g (rendimiento 86% de un sólido amarillo (PF =  
228°C).

De la misma manera, se obtuvieron los hidroxid-ácidos siguientes:

| Y                                  | Hidrácido | Rendt°, PF (°C)             |
|------------------------------------|-----------|-----------------------------|
| Ácido 4-bromo-3-hidroxipicnófilico | HBr       | sólido amarillo, 82%, 230°C |
| Ácido 4-azido-3-hidroxipicnófilico | HCl       | sólido violeta, 63%         |
| Ácido 3,4-dihidroxipicnófilico     | HBr       | sólido blanco, 74%, 264°C   |

Ejemplo e):

5 Preparación de 2-ciano-3,4-dimetoxipiridina

3 g (0,017 moles) de 2-ciano-metoxi-4-nitropiridina obtenida en el ejemplo a) y una solución de metilato de sodio preparada con 0,77 g (0,33 moles) de sodio y 65 ml de metanol se agitaron a temperatura ambiente durante 4 horas. Se añadieron 100 ml de agua, se eliminó el metanol y la fase acuosa se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se lavó con agua, se secó, se concentró y el residuo se cromatografió (acetato de etilo/etano, 1:1) para obtener 1,96 g (rendimiento 72%) de un sólido blanco (PF = 133°C).

Ejemplo f):

Preparación de 2-ciano-3-hidroxi-4-tiometoxipiridina

2 g de 4-bromo-2-ciano-3-metoxipiridina obtenida en el ejemplo b) y 2,16 g de tiometilato de sodio en 40 ml de dimetilformamida anhidra se calentaron a 85°C durante 5 horas. Después de enfriamiento y adición de 20 ml de agua la mezcla de reacción se concentró hasta sequedad. El residuo se extrajo tres veces con metanol caliente. La fase metanólica enfriada y filtrada se concentró. Se obtuvieron 1,51 g (rendimiento 97%) de un producto de aspecto de miel marrón utilizado en bruto.

Ejemplo g):

Preparación del ácido 3-hidroxi-4-tiometoxi3-hydroxipicolínico

2,5 g (0,015 moles) de 2-ciano-3-hidroxi-4-tiometoxipiridina del ejemplo f), 8,5 de hidróxido de potasio y 25 ml de agua se calentaron a reflujo durante 2,5 horas. Se dejó enfriar y en un baño de hielo se neutralizó suavemente con ácido clorhídrico 1N hasta pH = 2-3. Se filtró el sólido formado. Se lavó el sólido una vez con agua y tres veces con acetona; se secó bajo vacío durante 8 horas. Se obtuvieron 1,81 g (rendimiento 68%) de un sólido blanco (PF = 247°C).

25

Ejemplo h):

Preparación del ácido 3,4-dimetoxi3-hydroxipicolínico

1 g de 3,4-dimetoxi-2-cianopiridina obtenida en el Ejemplo e) y 3,5 g de hidróxido de potasio en 15 ml de agua se calentaron a 85°C durante una media hora. Se dejó enfriar y en un baño de hielo se añadió suavemente  
5 ácido clorhídrico hasta pH = 2-3. Después de concentración hasta sequedad, el residuo se extrajo tres veces con metanol caliente; se dejó enfriar, se filtró y se concentró. Se obtuvo un sólido utilizado en bruto.

10

**Ejemplo i):**

Preparación del N-óxido del ácido 3-hidroxi3-hydroxipicolínico

A una mezcla de 20 ml de ácido acético y 20 ml de  
15 agua oxigenada, se añadieron 2 g de ácido 3-hidroxi3-hydroxipicolínico; la mezcla se llevó a 80°C durante 5 horas. Después de eliminación de los disolventes bajo vacío el sólido obtenido se lavó con alcohol caliente para obtener 2,02 g del compuesto esperado en forma de  
20 un sólido blanco (PF = 182°C).

**Ejemplo 1:**

**3-hidroxi-4-metoxi-N-parafenoxifenilpicolinamida**

0,046 g de parafenoxianilina, 0,04 g de ácido 3-  
25 hidroxi-4-metoxi3-hydroxipicolínico (obtenido según un procedimiento similar al descrito en el ejemplo g)), 0,034 g de 1-hidroxibenzotriazol y 0,060 g de hidrocioruro de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-

etilcarbodiimida se calentaron en 2 ml de piridina entre 75 y 85°C durante 1 a 2 horas. Después de enfriamiento, el residuo se recogió en una mezcla de diclorometano y 2 ml de ácido clorhídrico 1N. Después  
5 de la extracción por diclorometano, concentración y cromatografía sobre sílice se obtuvieron 0,057 g del compuesto del epígrafe, sólido amarillo (PF = 186°C).

Ejemplo 2:

10 **4-amino-3-hidroxi-N-parafenoxifenilpicolinamida**

A 0,14 g de 4-azido-hidroxi-N-parafenoxifenilpicolinamida (obtenida a partir del compuesto del ejemplo 1 de preparación según los modos operatorios descritos en los ejemplos a) a g)) disuelto  
15 en una mezcla de etanol/acetato de etilo, 1:2, se añadió una punta de espátula de paladio sobre carbono al 10%. La hidrogenación se realizó a 20 bares de presión y a temperatura ambiente durante 4-5 horas. Después de filtración, concentración y cromatografía  
20 del residuo en acetato de etilo se obtuvieron 0,099 g de un sólido blanco (PF : 197°C).

Ejemplo 3:

**4-formamido-3-hidroxi-N-parafenoxifenilpicolinamida**

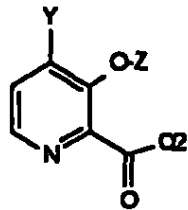
25 Se calentaron a reflujo 61,2 mg de anhídrido acético y 27,6 mg de ácido fórmico durante 4 horas y se añadieron 46 mg de 4-amino-3-hidroxi-N-parafenoxifenilpicolinamida del ejemplo 2, disueltos en

5 ml de tetrahidrofurano. Después de 8 horas de reflujo, la mezcla de reacción se concentró y purificó por cromatografía para dar 39 mg de un sólido amarillo (PF 208 °C).

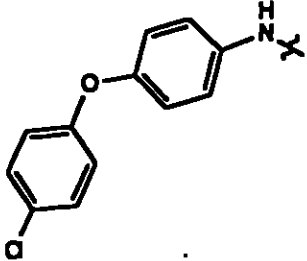
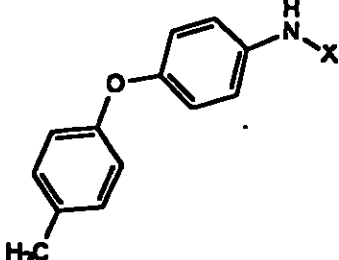
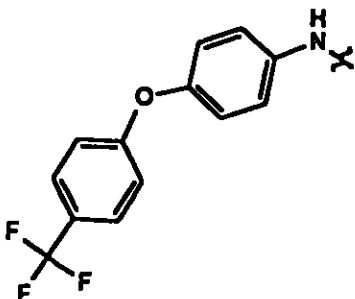
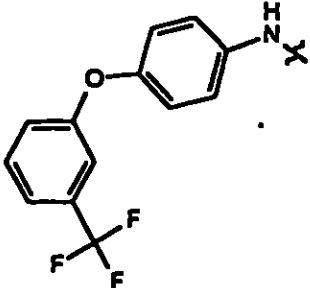
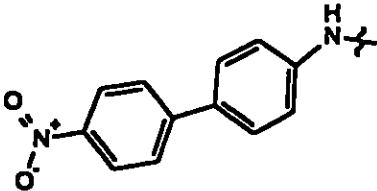
5

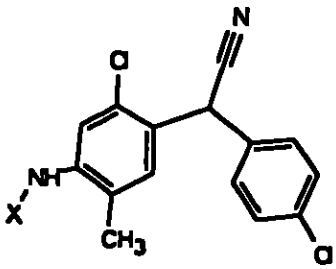
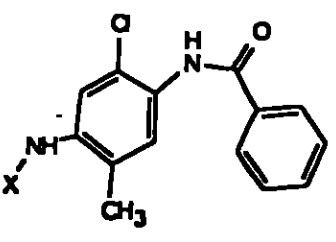
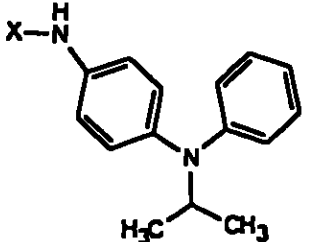
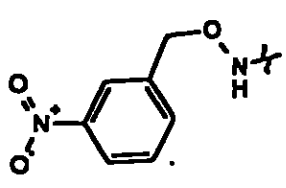
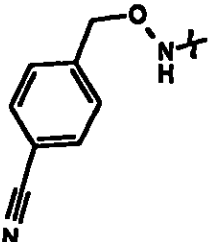
Los compuestos descritos en las tablas 1 y 2 siguientes se preparan de manera análoga:

TABLA 1:

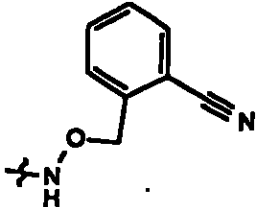
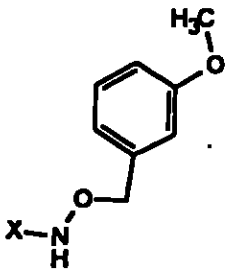
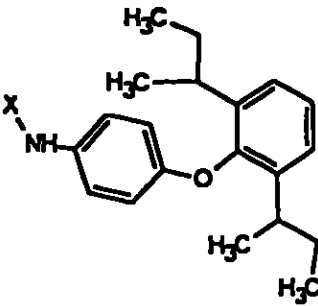
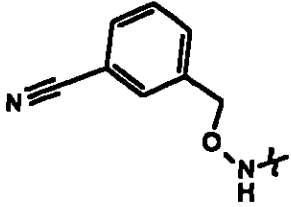
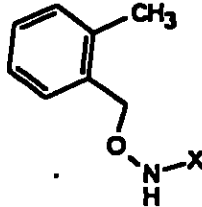


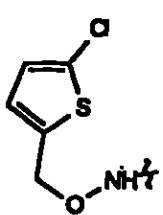
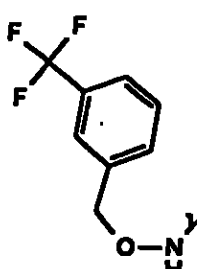
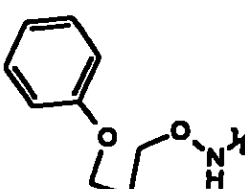
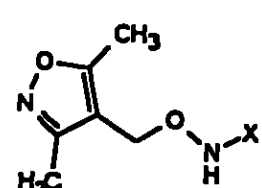
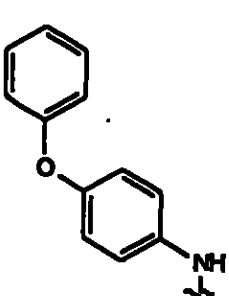
| N° | Q2 | O-Z  | Y  | PF  |
|----|----|------|----|-----|
| 4  |    | XOH  | -H | 114 |
| 5  |    | HO-X | -H | 151 |
| 6  |    | XOH  | -H | 250 |
| 7  |    | XOH  | -H | 234 |

| N° | Q2                                                                                  | O-Z       | Y        | PF  |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------|-----|
| 5  |    | $X^{OH}$  | $\neq H$ | 108 |
| 10 |   | $X^{OH}$  | $\neq H$ | 98  |
| 15 |  | $X^{OH}$  | $\neq H$ | 144 |
| 20 |  | $X^{OH}$  | $\neq H$ | 116 |
| 25 |  | $HO \neq$ | $\neq H$ | 260 |

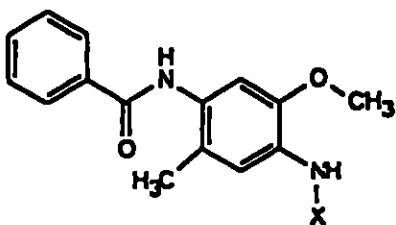
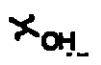
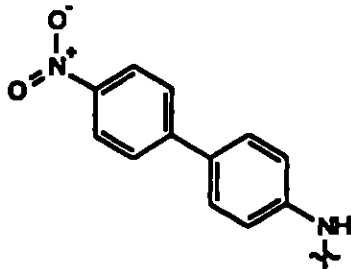
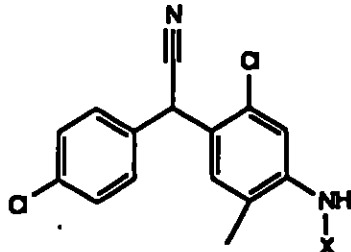
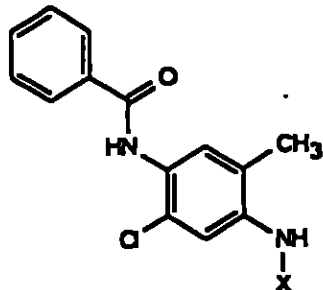
| N°       | Q2                                                                                  | O-Z                                  | Y                     | PF   |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|------|
| 5<br>13  |    | $\text{X}^{\text{H}}$<br>$\text{OH}$ | $\text{X}^{\text{H}}$ | 186  |
| 10<br>14 |   | $\text{X}^{\text{H}}$<br>$\text{OH}$ | $\text{X}^{\text{H}}$ | 238' |
| 15<br>15 |  | $\text{X}^{\text{H}}$<br>$\text{OH}$ | $\text{X}^{\text{H}}$ | 260  |
| 20<br>16 |  | $\text{HO}^{\text{H}}$               | $\text{X}^{\text{H}}$ | 165  |
| 25<br>17 |  | $\text{HO}^{\text{H}}$               | $\text{X}^{\text{H}}$ | 178  |

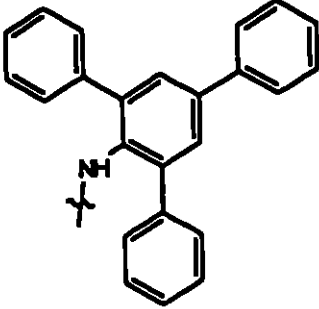
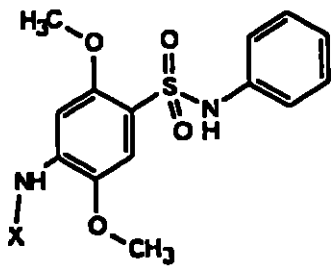
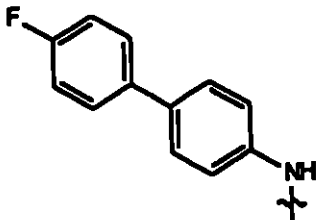
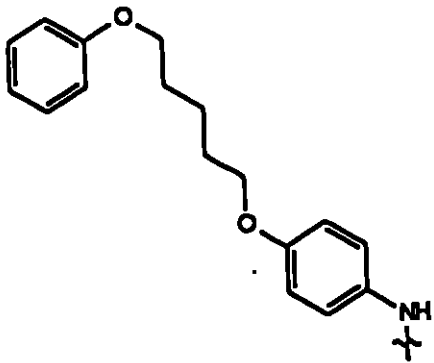
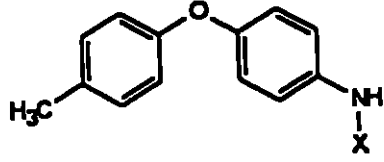
2

|    | N° | Q2                                                                                  | O-Z             | Y  | PF  |
|----|----|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----|-----|
| 5  | 18 |    | HO <sup>X</sup> | -H | 120 |
| 10 | 19 |   | HO <sup>X</sup> | -H | 62  |
| 15 | 20 |  | OH <sup>X</sup> | -H | 72  |
| 20 | 21 |  | OH <sup>X</sup> | -H | 124 |
| 25 | 22 |  | OH <sup>X</sup> | -H | 76  |

|    | N° | Q2                                                                                  | O-Z             | Y  | PF    |
|----|----|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----|-------|
| 5  | 23 |    | X <sub>OH</sub> | +H | 128   |
| 10 | 24 |   | X <sub>OH</sub> | +H | 86    |
| 15 | 25 |  | X <sub>OH</sub> | +H | 1,58° |
| 20 | 26 |  | X <sub>OH</sub> | +H | 138   |
| 25 | 27 |  | X <sub>OH</sub> | +H | 186   |

~~171~~

|    |                                                                                   |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       |    |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5  | N°                                                                                | Q2                                                                                  | O-Z                                                                                  | Y                                                                                     | PF |
| 28 |  |   |   |                                                                                       |    |
| 10 | 29                                                                                |   |  |  |    |
| 15 | 30                                                                                |  |  |  |    |
| 20 | 31                                                                                |  |  |  |    |
| 25 |                                                                                   |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       |    |

|    | N° | Q2                                                                                  | O-Z             | Y                                                                                     | PF  |
|----|----|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5  | 32 |    | X <sub>OH</sub> |    | 122 |
| 10 | 33 |   | X <sub>OH</sub> |    | 162 |
| 15 | 34 |  | X <sub>OH</sub> |  | 248 |
| 20 | 35 |  | X <sub>OH</sub> |  |     |
| 25 | 36 |  | X <sub>OH</sub> |  | 174 |

~~4/4~~

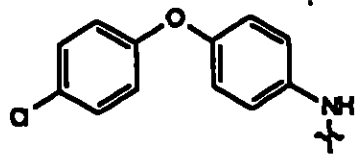
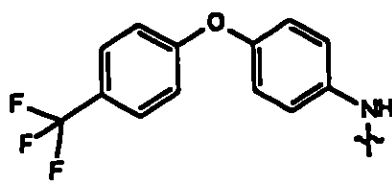
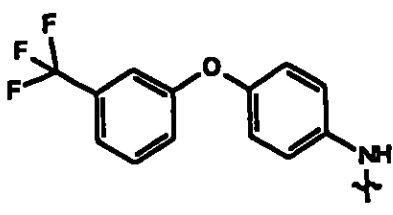
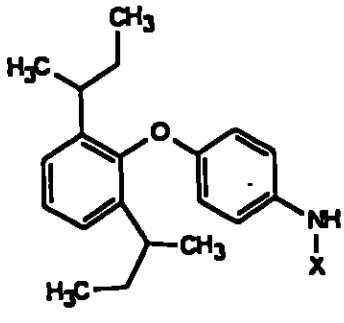
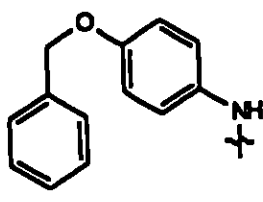
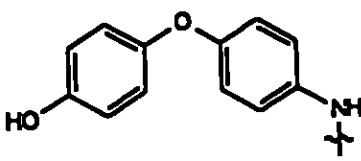
5

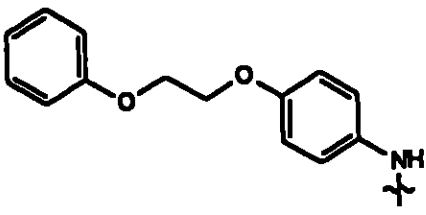
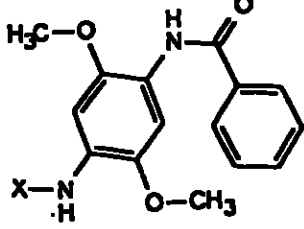
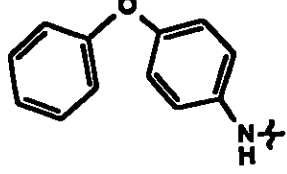
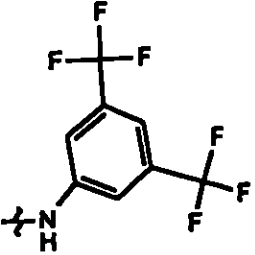
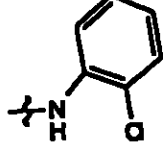
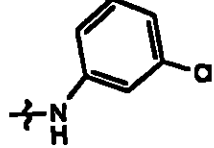
10

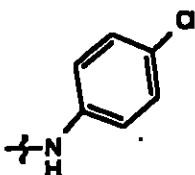
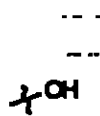
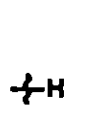
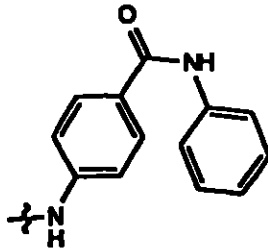
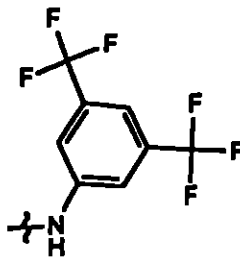
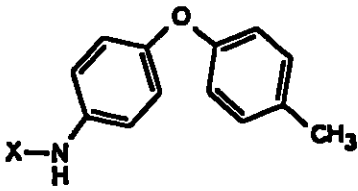
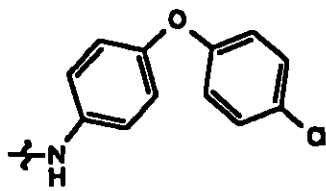
15

20

25

| N° | Q2                                                                                  | O-Z | Y   | PF  |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|
| 37 |    | XOH | —O— | 161 |
| 38 |    | XOH | —O— | 144 |
| 39 |   | XOH | —O— | 170 |
| 40 |  | XOH | —O— | 182 |
| 41 |  | XOH | —O— | 162 |
| 42 |  | XOH | —O— | 210 |

| N° | Q2                                                                                  | O-Z          | Y            | PF  |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|-----|
| 5  |    | $\text{XOH}$ | $\text{XO}$  | 158 |
| 10 |    | $\text{XOH}$ | $\text{XO}$  |     |
| 15 |  | $\text{HOX}$ | $\text{BrX}$ | 140 |
| 20 |  | $\text{XOH}$ | $\text{XH}$  | 159 |
| 25 |  | $\text{XOH}$ | $\text{XH}$  | 116 |
| 25 |  | $\text{XOH}$ | $\text{XH}$  | 134 |

| N° | Q2                                                                                  | O-Z                                                                                  | Y                                                                                     | PF  |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 49 |    |    |    | 138 |
| 50 |   |    |    |     |
| 51 |  |  |  |     |
| 52 |  |  |  | 168 |
| 53 |  |  |  | 155 |

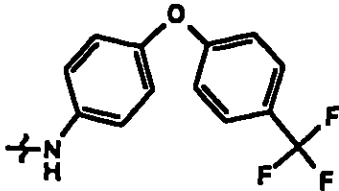
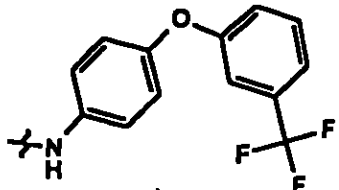
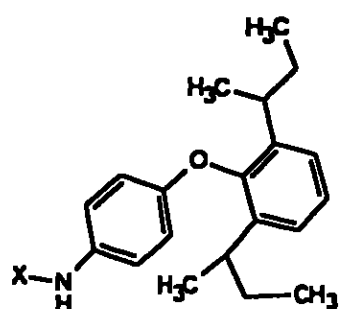
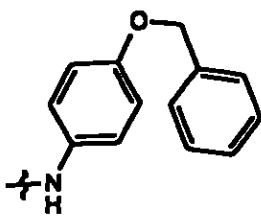
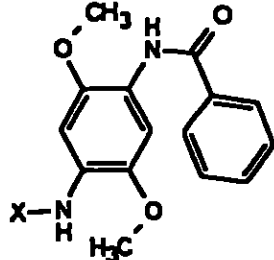
5

10

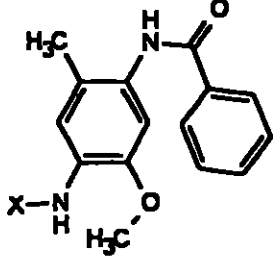
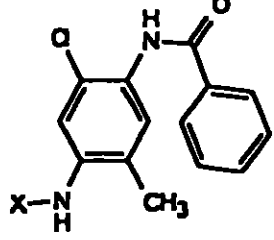
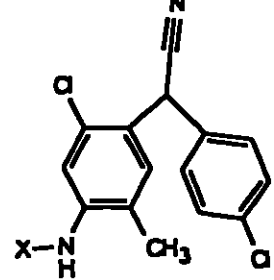
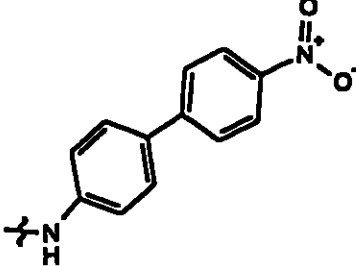
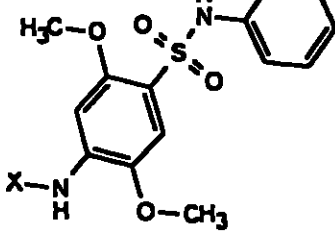
15

20

25

| N° | Q2                                                                                  | O-Z              | Y                                               | PF  |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------------------|-----|
| 54 |    | $\neq \text{OH}$ | $\begin{matrix} \text{Br} \\ \chi \end{matrix}$ | 145 |
| 55 |    | $\neq \text{OH}$ | $\begin{matrix} \text{Br} \\ \chi \end{matrix}$ | 118 |
| 56 |  | $\neq \text{OH}$ | $\begin{matrix} \text{Br} \\ \chi \end{matrix}$ | 86  |
| 57 |  | $\neq \text{OH}$ | $\begin{matrix} \text{Br} \\ \chi \end{matrix}$ | 165 |
| 58 |  | $\neq \text{OH}$ | $\begin{matrix} \text{Br} \\ \chi \end{matrix}$ | 250 |

~~24~~

| N°       | Q2                                                                                  | O-Z           | Y                      | PF  |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------|-----|
| 5<br>59  |    | $\text{X-OH}$ | $\text{X}^{\text{Br}}$ | 255 |
| 10<br>60 |   | $\text{X-OH}$ | $\text{X}^{\text{Br}}$ | 235 |
| 15<br>61 |  | $\text{X-OH}$ | $\text{X}^{\text{Br}}$ | 162 |
| 20<br>62 |  | $\text{X-OH}$ | $\text{X}^{\text{Br}}$ | 292 |
| 25<br>63 |  | $\text{X-OH}$ | $\text{X}^{\text{Br}}$ | 168 |

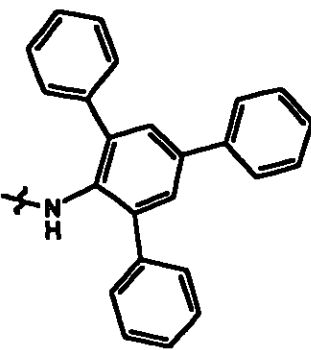
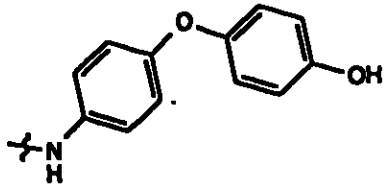
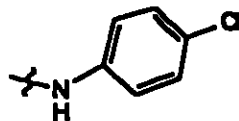
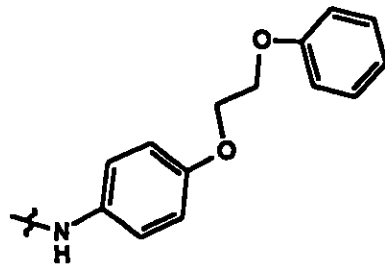
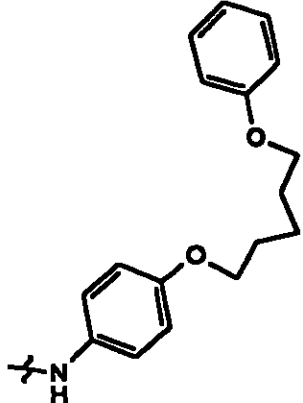
5

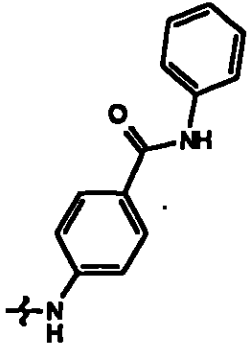
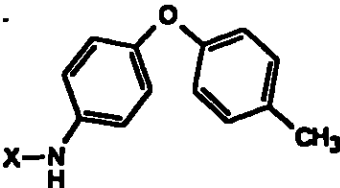
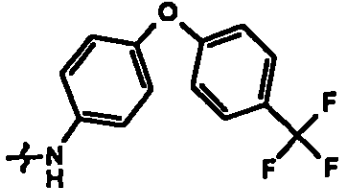
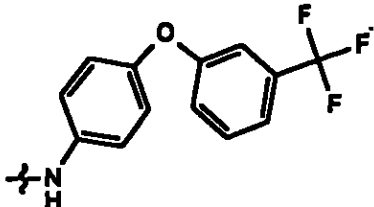
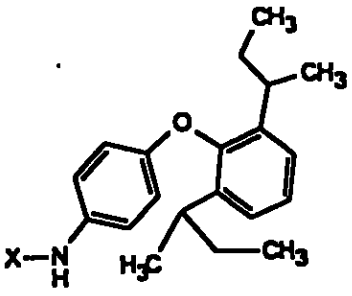
10

15

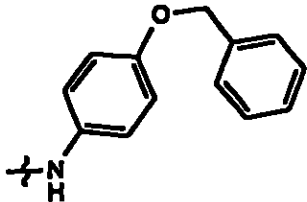
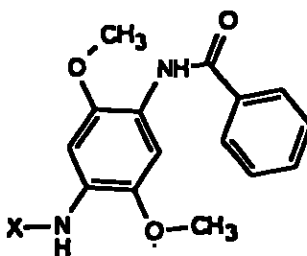
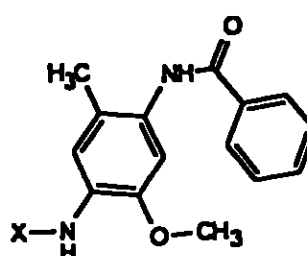
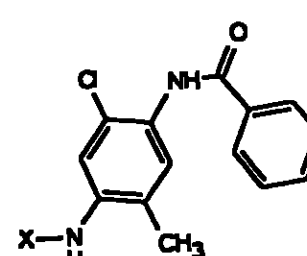
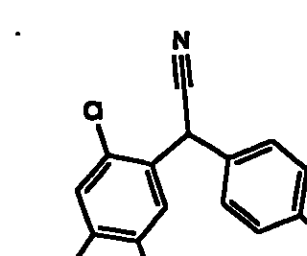
20

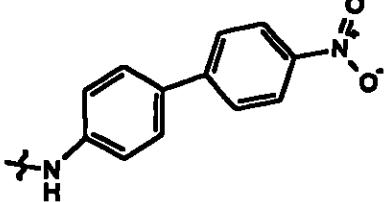
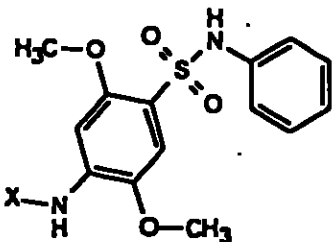
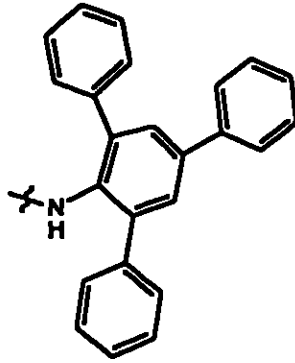
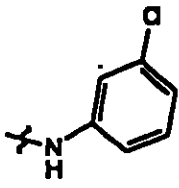
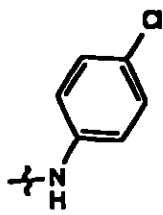
25

| N° | Q2                                                                                  | O-Z            | Y                      | PF  |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------------|-----|
| 64 |    | $\text{---OH}$ | $\text{X}^{\text{Br}}$ | 135 |
| 65 |   | $\text{---OH}$ | $\text{X}^{\text{Br}}$ | 165 |
| 66 |  | $\text{---OH}$ | $\text{X}^{\text{Br}}$ | 161 |
| 67 |  | $\text{---OH}$ | $\text{X}^{\text{Br}}$ | 160 |
| 68 |  | $\text{---OH}$ | $\text{X}^{\text{Br}}$ | 122 |

| N°       | Q2                                                                                  | O-Z            | Y                      | PF  |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------------|-----|
| 5<br>69  |    | $\text{---OH}$ | $\text{X}^{\text{Br}}$ | 256 |
| 10<br>70 |   | $\text{---OH}$ | $\text{X}^{\text{S}}$  | 198 |
| 15<br>71 |  | $\text{---OH}$ | $\text{X}^{\text{S}}$  | 162 |
| 20<br>72 |  | $\text{---OH}$ | $\text{X}^{\text{S}}$  | 139 |
| 25<br>73 |  | $\text{---OH}$ | $\text{X}^{\text{S}}$  | 150 |

102

|    | N° | Q2                                                                                  | O-Z           | Y            | PF  |
|----|----|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------|-----|
| 5  | 74 |    | $\text{X-OH}$ | $\text{X-S}$ | 208 |
| 10 | 75 |   | $\text{X-OH}$ | $\text{X-S}$ | 210 |
| 15 | 76 |  | $\text{X-OH}$ | $\text{X-S}$ | 242 |
| 20 | 77 |  | $\text{X-OH}$ | $\text{X-S}$ | 243 |
| 25 | 78 |  | $\text{X-OH}$ | $\text{X-S}$ | 212 |

|    | N° | Q2                                                                                  | O-Z           | Y              | PF  |
|----|----|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------|-----|
| 5  | 79 |    | $\text{--OH}$ | $\text{--S--}$ |     |
| 10 | 80 |   | $\text{--OH}$ | $\text{--S--}$ | 185 |
| 15 | 81 |  | $\text{--OH}$ | $\text{--S--}$ | 118 |
| 20 | 82 |  | $\text{--OH}$ | $\text{--S--}$ | 172 |
| 25 | 83 |  | $\text{--OH}$ | $\text{--S--}$ | 214 |

405

00/00

7

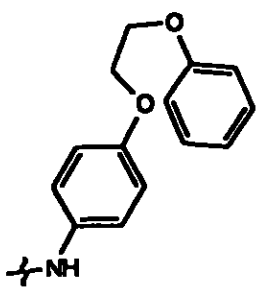
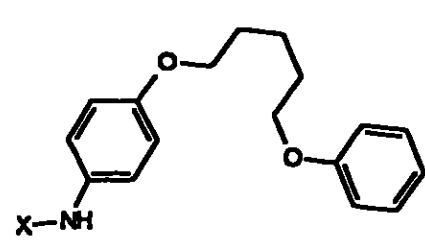
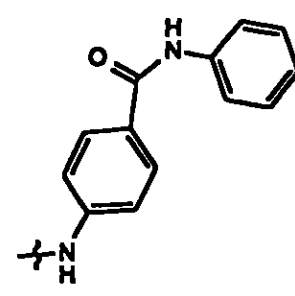
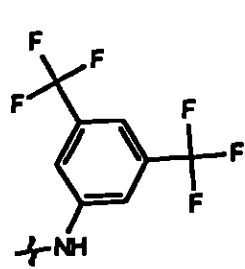
5

10

15

20

25

| N° | Q2                                                                                  | O-Z          | Y            | PF  |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|-----|
| 84 |    | $\text{-OH}$ | $\text{-S-}$ | 172 |
| 85 |  | $\text{-OH}$ | $\text{-S-}$ | 122 |
| 86 |  | $\text{-OH}$ | $\text{-S-}$ | 248 |
| 87 |  | $\text{-OH}$ | $\text{-S-}$ | 168 |

406 ~~cyruj~~

~~TD~~

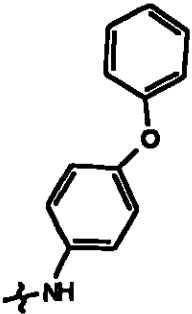
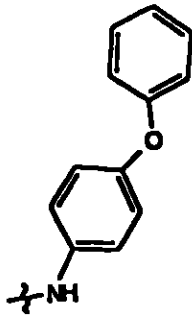
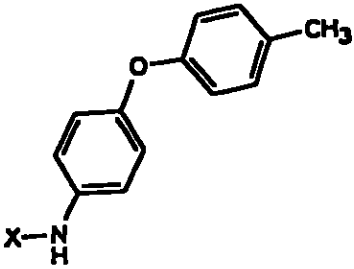
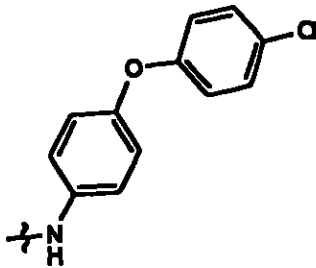
5

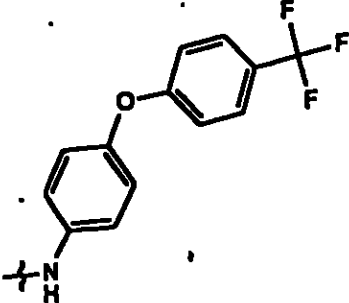
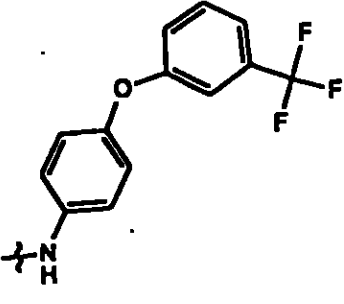
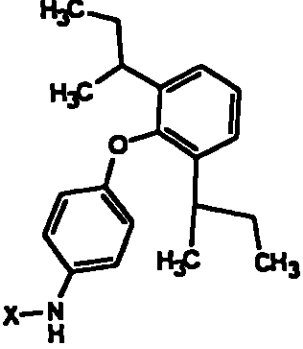
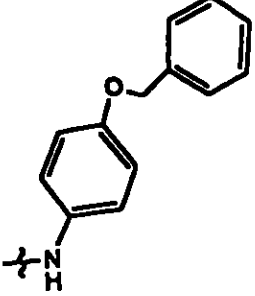
10

15

20

25

| N° | Q2                                                                                  | O-Z                                                   | Y                                                         | PF  |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----|
| 88 |    | $\begin{matrix} - \\ \text{CH} \\ - \end{matrix}$     | $\begin{matrix} / \\ \text{S} \\ \backslash \end{matrix}$ | 186 |
| 89 |   | $\begin{matrix} \text{CH} \\ \backslash \end{matrix}$ | $\begin{matrix} \square \\ \backslash \end{matrix}$       | 120 |
| 90 |  | $\begin{matrix} \text{CH} \\ \backslash \end{matrix}$ | $\begin{matrix} \square \\ \backslash \end{matrix}$       | 146 |
| 91 |  | $\begin{matrix} \text{CH} \\ \backslash \end{matrix}$ | $\begin{matrix} \square \\ \backslash \end{matrix}$       | 148 |

| N° | Q2                                                                                  | O-Z            | Y                     | PF  |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------|-----|
| 5  |    | $\text{---OH}$ | $\text{X}^{\text{O}}$ | 147 |
| 10 |   | $\text{---OH}$ | $\text{X}^{\text{O}}$ | 110 |
| 15 |  | $\text{---OH}$ | $\text{X}^{\text{O}}$ | 66  |
| 20 |  | $\text{---OH}$ | $\text{X}^{\text{O}}$ | 150 |
| 25 |                                                                                     |                |                       |     |

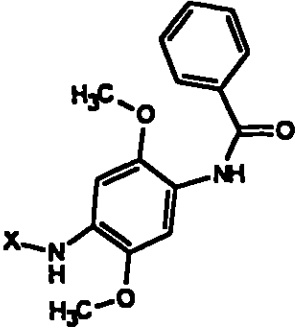
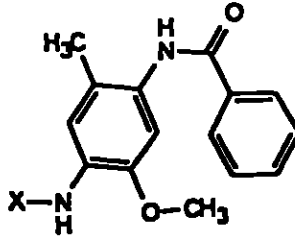
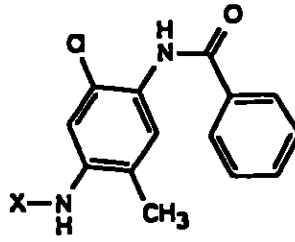
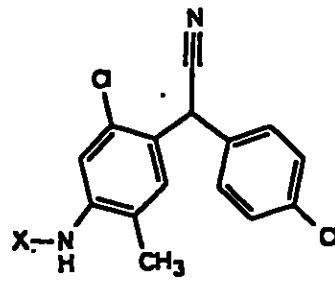
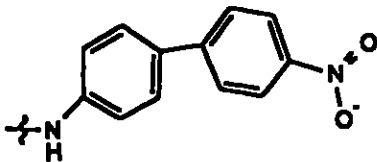
5

10

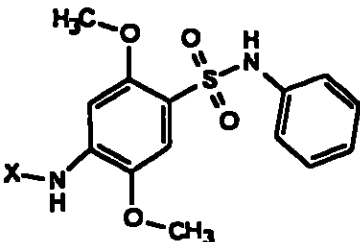
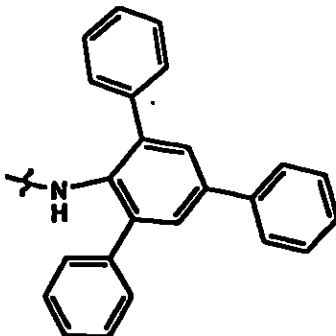
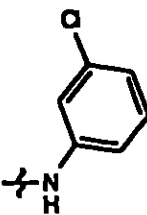
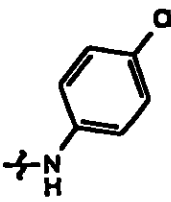
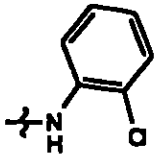
15

20

25

| N°  | Q2                                                                                  | O-Z              | Y        | PF   |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------|------|
| 96  |    | $\neq \text{OH}$ | $\chi^a$ | 246  |
| 97  |   | $\neq \text{OH}$ | $\chi^a$ | 260' |
| 98  |  | $\neq \text{OH}$ | $\chi^a$ | 226  |
| 99  |  | $\neq \text{OH}$ | $\chi^a$ | 140  |
| 100 |  | $\neq \text{OH}$ | $\chi^a$ |      |

~~104~~

|    |     |                                                                                     |                 |                |     |
|----|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------|-----|
|    | N°  | Q2                                                                                  | O-Z             | Y              | PF  |
| 5  | 101 |    | $\frac{1}{2}OH$ | $\frac{1}{2}O$ | 166 |
| 10 | 102 |   | $\frac{1}{2}OH$ | $\frac{1}{2}O$ | 124 |
| 15 | 103 |  | $\frac{1}{2}OH$ | $\frac{1}{2}O$ | 174 |
| 20 | 104 |  | $\frac{1}{2}OH$ | $\frac{1}{2}O$ | 166 |
| 25 | 105 |  | $\frac{1}{2}OH$ | $\frac{1}{2}O$ | 164 |

78

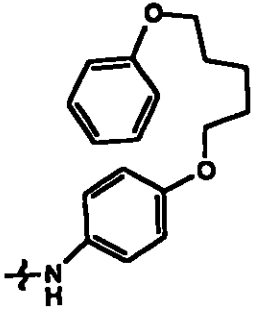
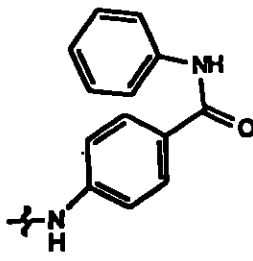
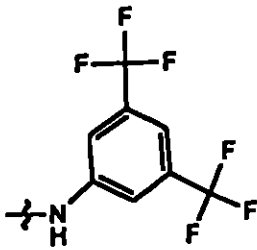
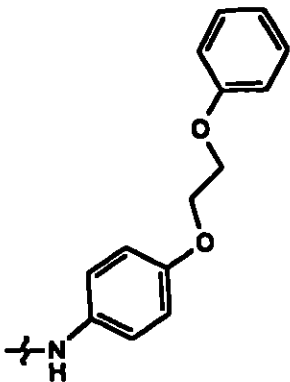
5

10

15

20

25

| N°  | Q2                                                                                  | O-Z          | Y           | PF  |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------|-----|
| 106 |    | $\text{+OH}$ | $\text{+O}$ | 120 |
| 107 |   | $\text{+OH}$ | $\text{+O}$ | 279 |
| 108 |  | $\text{+OH}$ | $\text{+O}$ | 76  |
| 109 |  | $\text{+OH}$ | $\text{+O}$ | 158 |

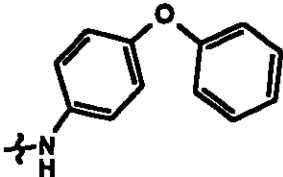
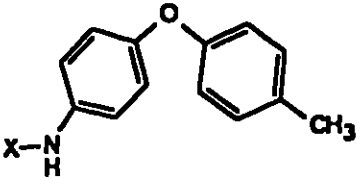
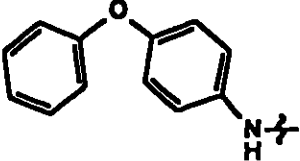
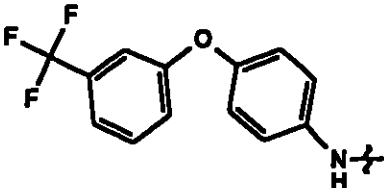
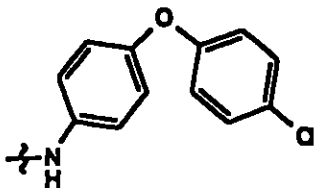
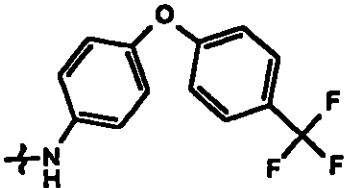
5

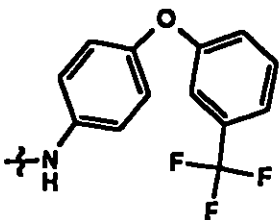
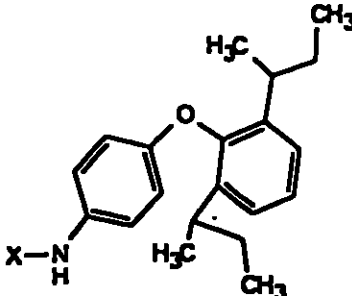
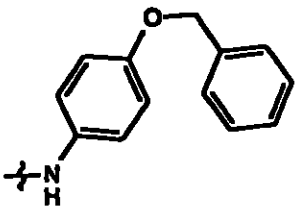
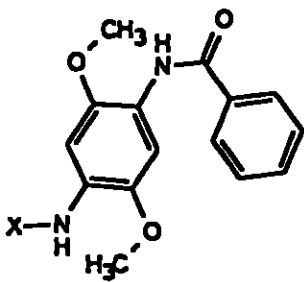
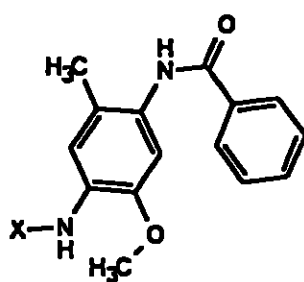
10

15

20

25

| N°  | Q2                                                                                  | O-Z            | Y                  | PF  |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------|-----|
| 110 |    | $\text{---OH}$ | $\text{---OH}$     | 284 |
| 111 |    | $\text{---OH}$ | $\text{---OH}$     | 265 |
| 112 |  | $\text{HO---}$ | $\text{---N=N---}$ | 138 |
| 113 |  | $\text{HO---}$ | $\text{---N=N---}$ |     |
| 114 |  | $\text{---OH}$ | $\text{---OH}$     | 271 |
| 115 |  | $\text{---OH}$ | $\text{---OH}$     | 274 |

|    | N°  | Q2                                                                                  | O-Z           | Y             | PF  |
|----|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|-----|
| 5  | 116 |    | $\text{X-OH}$ | $\text{X-OH}$ | 252 |
| 10 | 117 |   | $\text{X-OH}$ | $\text{X-OH}$ | 272 |
| 15 | 118 |  | $\text{X-OH}$ | $\text{X-OH}$ | 294 |
| 20 | 119 |  | $\text{X-OH}$ | $\text{X-OH}$ | 296 |
| 25 | 120 |  | $\text{X-OH}$ | $\text{X-OH}$ |     |

77

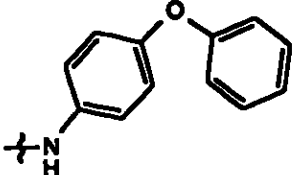
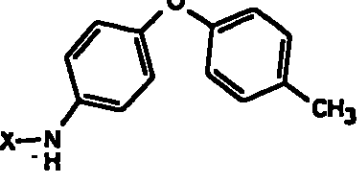
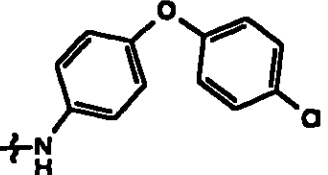
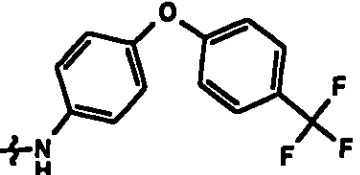
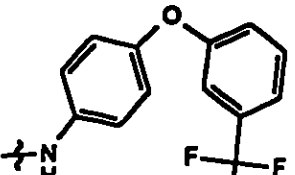
5

10

15

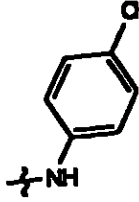
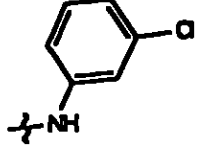
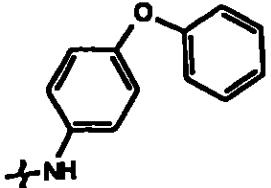
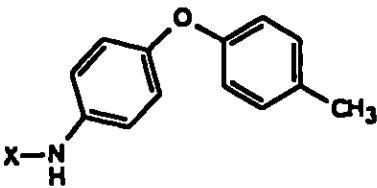
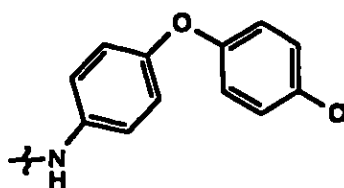
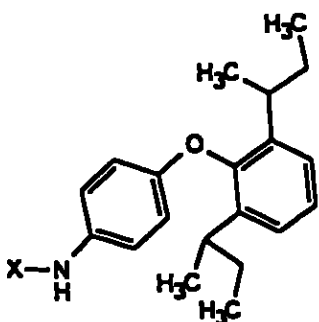
20

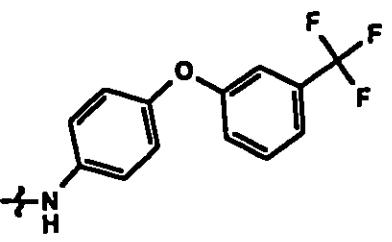
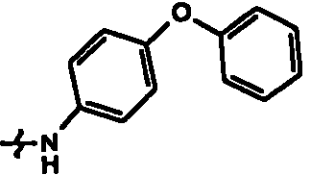
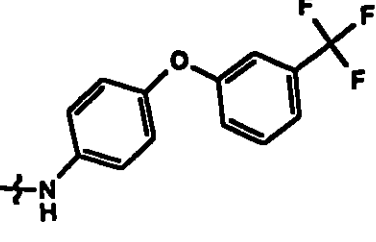
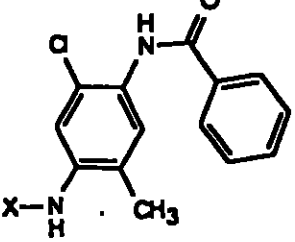
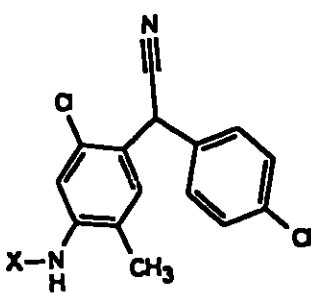
25

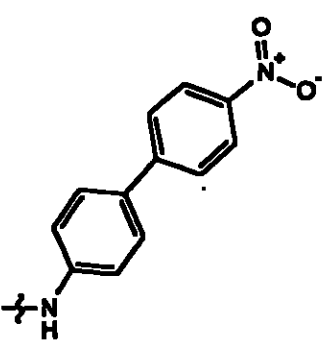
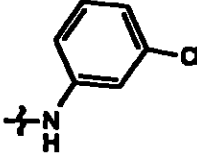
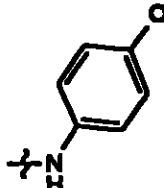
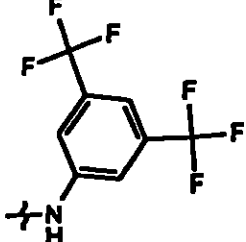
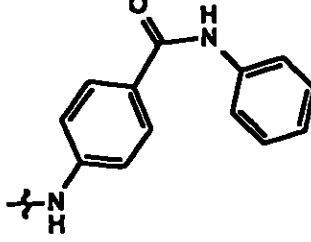
| N°  | Q2                                                                                  | O-Z                                                                                  | Y                                                                                     | PF        |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 121 |    |    |    | 108       |
| 122 |    |    |    | 106       |
| 123 |  |  |  | thick oil |
| 124 |  |  |  | 89        |
| 125 |  |  |  | 92        |

7/11

|    | N°  | Q2 | O-Z | Y | PF        |
|----|-----|----|-----|---|-----------|
| 5  | 126 |    |     |   |           |
| 10 | 127 |    |     |   | thick oil |
| 15 | 128 |    |     |   | 132       |
| 20 | 129 |    |     |   | 254       |
| 25 | 130 |    |     |   | 212       |

| N° | Q2                                                                                         | O-Z                                                                                  | Y                                                                                     | PF        |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 5  | 131<br>   |    |    | 121       |
| 10 | 132<br>   |    |    | thick oil |
| 15 | 133<br> |  |  | thick oil |
| 20 | 134<br> |  |  | 102       |
| 25 | 135<br> |  |  | 114       |
| 25 | 136<br> |  |  |           |

|    | Q2                                                                                         | O-Z             | Y               | PF  |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----|
| 5  | 137<br>   | $\text{--O--}$  | $\text{--S--}$  | 136 |
| 10 | 138<br>  | $\text{--OH--}$ | $\text{--NH}_2$ | 197 |
| 15 | 139<br> | $\text{--OH--}$ | $\text{--NH}_2$ | 199 |
| 20 | 140<br> | $\text{--OH--}$ | $\text{--OH}$   |     |
| 25 | 141<br> | $\text{--OH--}$ | $\text{--OH}$   | 148 |

|    | N°  | Q2                                                                                  | O-Z          | Y            | PF  |
|----|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|-----|
| 5  | 142 |    | $\text{-OH}$ | $\text{-OH}$ |     |
| 10 | 143 |   | $\text{-OH}$ | $\text{-OH}$ | 277 |
| 15 | 144 |  | $\text{-OH}$ | $\text{-OH}$ | 288 |
| 20 | 145 |  | $\text{-OH}$ | $\text{-OH}$ | 278 |
| 25 | 146 |  | $\text{-OH}$ | $\text{-OH}$ |     |

C118

00417

118

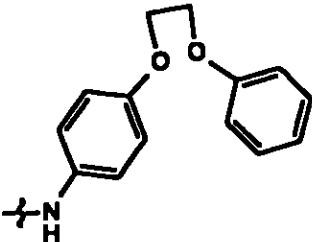
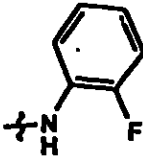
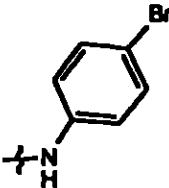
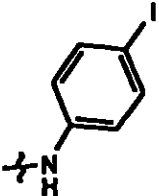
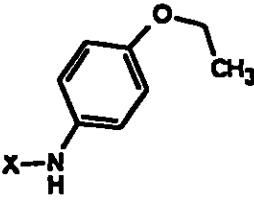
5

10

15

20

25

| N°  | Q2                                                                                  | O-Z          | Y                      | PF  |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------|-----|
| 147 |    | $\text{+OH}$ | $\text{X}^{\text{OH}}$ | 276 |
| 148 |   | $\text{+OH}$ | $\text{X}^{\text{O}}$  | 187 |
| 149 |  | $\text{+OH}$ | $\text{X}^{\text{O}}$  | 227 |
| 150 |  | $\text{+OH}$ | $\text{X}^{\text{O}}$  | 260 |
| 151 |  | $\text{+OH}$ | $\text{X}^{\text{O}}$  | 152 |

~~119~~

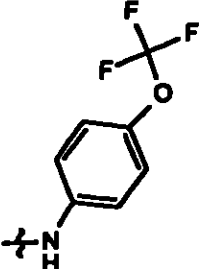
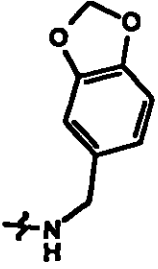
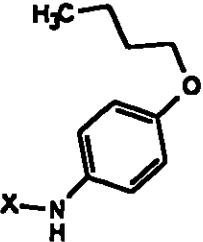
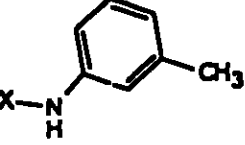
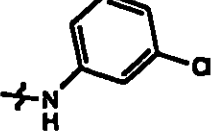
5

10

15

20

25

| N°  | Q2                                                                                  | O-Z          | Y           | PF  |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------|-----|
| 152 |    | $\text{+OH}$ | $\text{+O}$ | 205 |
| 153 |   | $\text{+OH}$ | $\text{+O}$ | 161 |
| 154 |  | $\text{+OH}$ | $\text{+O}$ | 148 |
| 155 |  | $\text{+OH}$ | $\text{+O}$ | 137 |
| 156 |  | $\text{+OH}$ | $\text{+O}$ | 165 |

170

5

10

15

20

25

| N°  | Q2 | O-Z          | Y           | PF  |
|-----|----|--------------|-------------|-----|
| 157 |    | $\text{+OH}$ | $\text{XO}$ | 248 |
| 158 |    | $\text{+OH}$ | $\text{XO}$ | 154 |
| 159 |    | $\text{+OH}$ | $\text{XO}$ | 178 |
| 160 |    | $\text{+OH}$ | $\text{XO}$ | 148 |
| 161 |    | $\text{+OH}$ | $\text{XO}$ | 135 |
| 162 |    | $\text{+OH}$ | $\text{XO}$ | 169 |

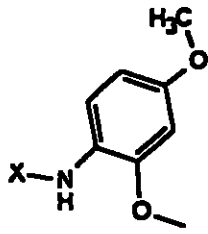
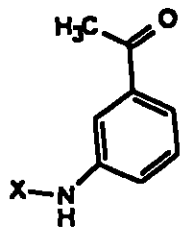
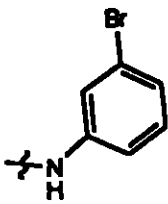
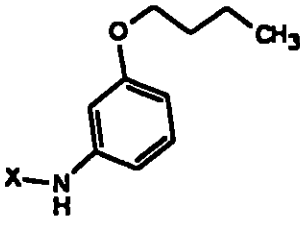
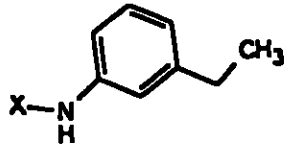
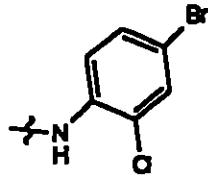
5

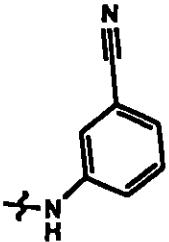
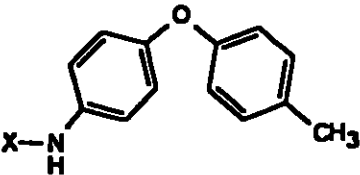
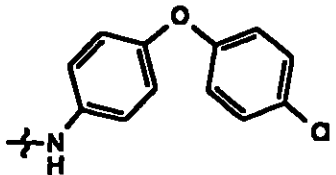
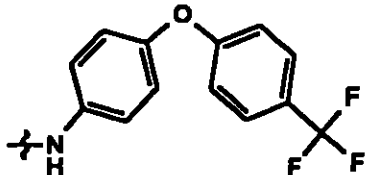
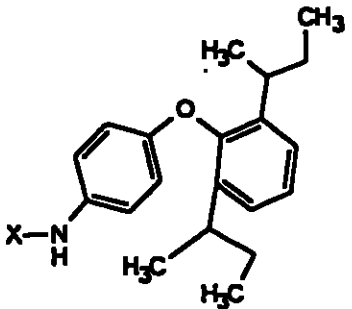
10

15

20

25

| N°  | Q2                                                                                  | O-Z              | Y               | PF  |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------|-----|
| 163 |    | $\neq \text{OH}$ | $\neq \text{O}$ | 130 |
| 164 |   | $\neq \text{OH}$ | $\neq \text{O}$ | 185 |
| 165 |  | $\neq \text{OH}$ | $\neq \text{O}$ | 187 |
| 166 |  | $\neq \text{OH}$ | $\neq \text{O}$ | 162 |
| 167 |  | $\neq \text{OH}$ | $\neq \text{O}$ | 144 |
| 168 |  | $\neq \text{OH}$ | $\neq \text{O}$ | 154 |

| N° | Q2                                                                                                                                                  | O-Z          | Y                                                                                                                    | PF  |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5  | <br><chem>N#Cc1ccc(N)cc1</chem>                                    | $\text{+OH}$ | <br><chem>CO</chem>               | 192 |
| 10 | <br><chem>COc1ccc(Oc2ccc(N)cc2)cc1</chem>                         | $\text{+OH}$ | <br><chem>[N-]=[N+]=[N-]</chem>  | 121 |
| 15 | <br><chem>Clc1ccc(Oc2ccc(N)cc2)cc1</chem>                        | $\text{+OH}$ | <br><chem>[N-]=[N+]=[N-]</chem> | 113 |
| 20 | <br><chem>FC(F)c1ccc(Oc2ccc(N)cc2)cc1</chem>                     | $\text{+OH}$ | <br><chem>[N-]=[N+]=[N-]</chem> | 105 |
| 25 | <br><chem>CC(C)C(C)C1=CC=C(C=C1)C2=CC=C(N)C=C2O3=CC=CC=C3</chem> | $\text{+OH}$ | <br><chem>[N-]=[N+]=[N-]</chem> | 106 |

72

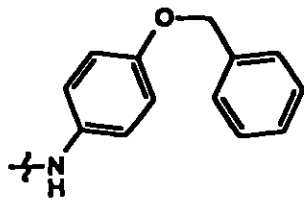
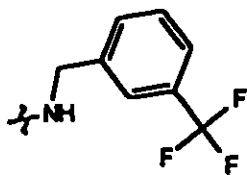
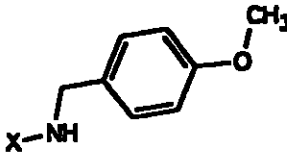
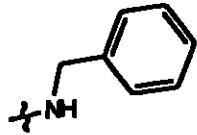
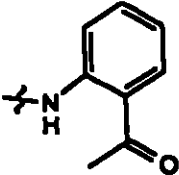
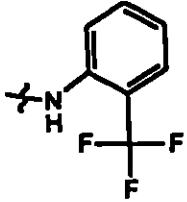
5

10

15

20

25

| N°  | Q2                                                                                  | O-Z          | Y                            | PF  |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------------|-----|
| 174 |    | $\text{-OH}$ | $\text{N} \equiv \text{N}^+$ | 135 |
| 175 |    | $\text{-OH}$ | $\text{X}^{\text{O-}}$       | 138 |
| 176 |  | $\text{-OH}$ | $\text{X}^{\text{O-}}$       | 113 |
| 177 |  | $\text{-OH}$ | $\text{X}^{\text{O-}}$       | 131 |
| 178 |  | $\text{-OH}$ | $\text{X}^{\text{O-}}$       | 171 |
| 179 |  | $\text{-OH}$ | $\text{X}^{\text{O-}}$       | 165 |

121

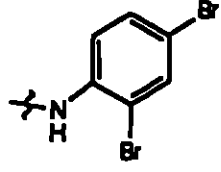
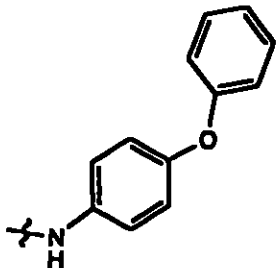
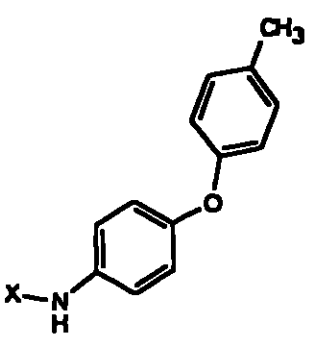
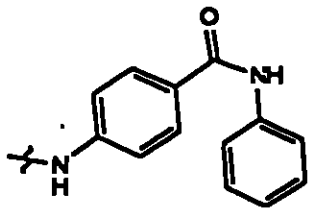
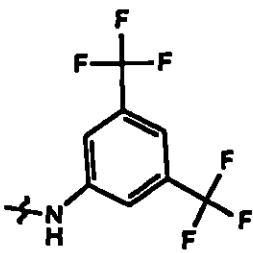
5

10

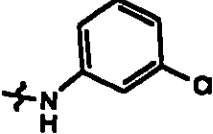
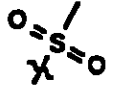
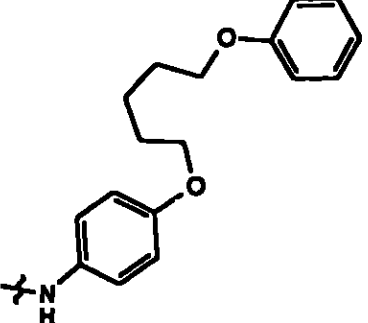
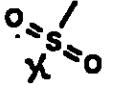
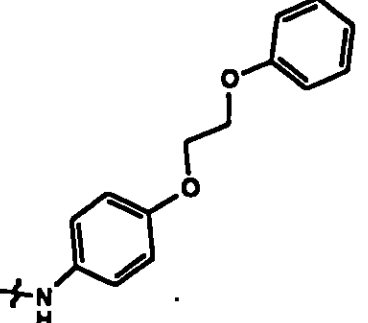
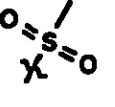
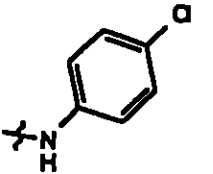
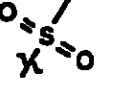
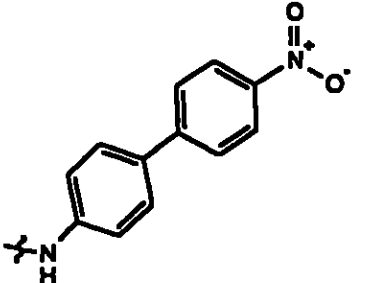
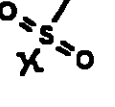
15

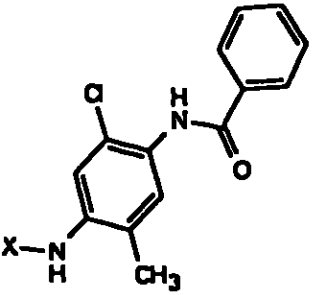
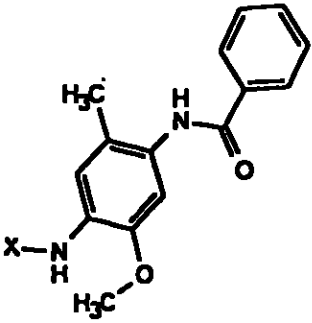
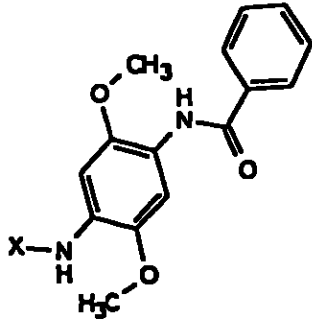
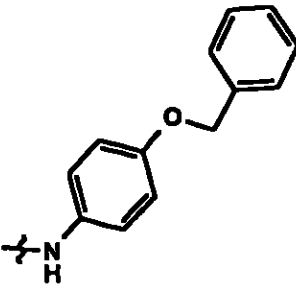
20

25

| N°  | Q2                                                                                  | O-Z          | Y                                      | PF  |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------|----------------------------------------|-----|
| 180 |    | $\text{-CH}$ | $\text{X}^{\text{O-}}$                 | 175 |
| 181 |   | $\text{-CH}$ | $\text{O}=\text{S}(\text{X})=\text{O}$ |     |
| 182 |  | $\text{-CH}$ | $\text{O}=\text{S}(\text{X})=\text{O}$ |     |
| 183 |  | $\text{-CH}$ | $\text{O}=\text{S}(\text{X})=\text{O}$ |     |
| 184 |  | $\text{-CH}$ | $\text{O}=\text{S}(\text{X})=\text{O}$ | 170 |

174

|    | N°  | Q2                                                                                  | O-Z            | Y                                                                                     | PF  |
|----|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5  | 185 |    | $\text{---OH}$ |    | 142 |
| 10 | 186 |   | $\text{---OH}$ |    |     |
| 15 | 187 |  | $\text{---OH}$ |  |     |
| 20 | 188 |  | $\text{---OH}$ |  |     |
| 25 | 189 |  | $\text{---OH}$ |  |     |

| N°  | Q2                                                                                  | O-Z           | Y                                          | PF |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------|----|
| 190 |    | $\text{X-OH}$ | $\text{O}=\text{S}=\text{O}$<br>$\text{X}$ |    |
| 191 |   | $\text{X-OH}$ | $\text{O}=\text{S}=\text{O}$<br>$\text{X}$ |    |
| 192 |  | $\text{X-OH}$ | $\text{O}=\text{S}=\text{O}$<br>$\text{X}$ |    |
| 193 |  | $\text{X-OH}$ | $\text{O}=\text{S}=\text{O}$<br>$\text{X}$ |    |

177

5

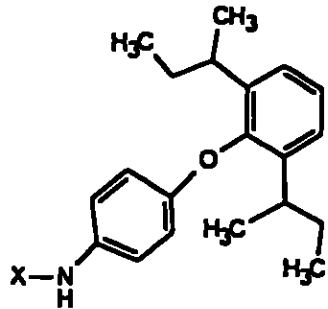
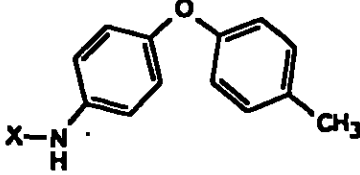
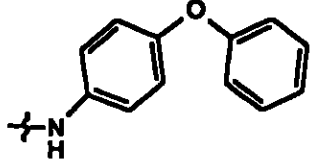
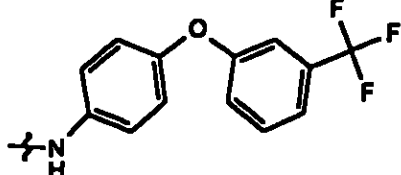
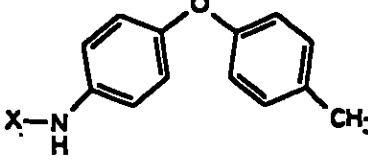
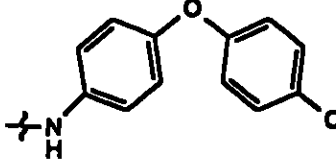
10

15

20

25

| N°  | Q2 | O-Z                    | Y                                          | PF  |
|-----|----|------------------------|--------------------------------------------|-----|
| 194 |    | $\text{---} \text{OH}$ | $\text{O}=\text{S}=\text{O}$<br>$\text{X}$ | 117 |
| 195 |    | $\text{---} \text{OH}$ | $\text{O}=\text{S}=\text{O}$<br>$\text{X}$ |     |
| 196 |    | $\text{---} \text{OH}$ | $\text{NH}_2$<br>$\text{X}$                | 214 |
| 197 |    | $\text{---} \text{OH}$ | $\text{NH}_2$<br>$\text{X}$                | 252 |
| 198 |    | $\text{---} \text{OH}$ | $\text{NH}_2$<br>$\text{X}$                | 232 |

|    | N°  | Q2                                                                                  | O-Z              | Y                         | PF  |
|----|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------------|-----|
| 5  | 199 |    | $\neq \text{OH}$ | $\text{X}^{\text{NH}_2}$  | 246 |
| 10 | 200 |   | $\neq \text{OH}$ | $\text{X}^{\text{NH}_2}$  | 227 |
| 15 | 201 |  | $\neq \text{OH}$ | $\text{X}^{\text{NHCHO}}$ | 208 |
| 20 | 202 |  | $\neq \text{OH}$ | $\text{X}^{\text{NHCHO}}$ | 208 |
| 20 | 203 |  | $\neq \text{OH}$ | $\text{X}^{\text{NHCHO}}$ | 185 |
| 25 | 204 |  | $\neq \text{OH}$ | $\text{X}^{\text{NHCHO}}$ | 198 |

00/23

1981

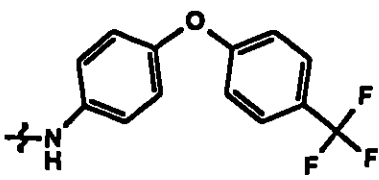
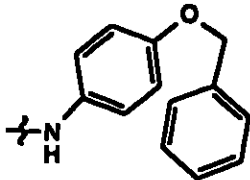
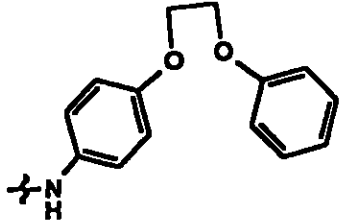
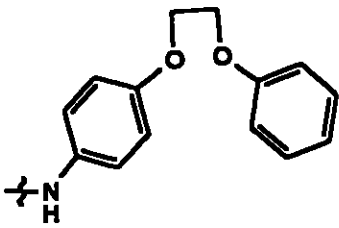
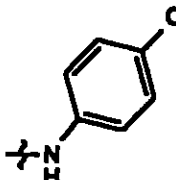
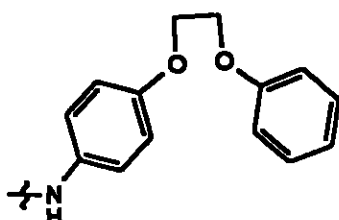
5

10

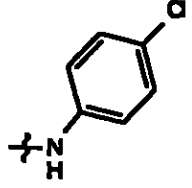
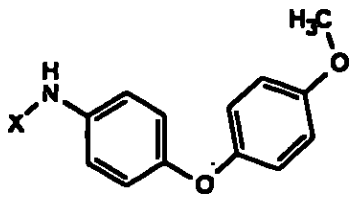
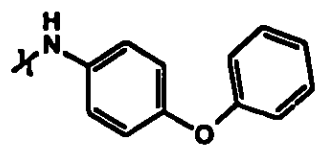
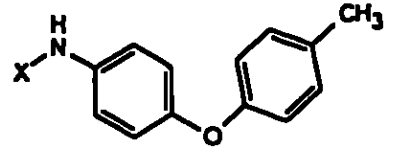
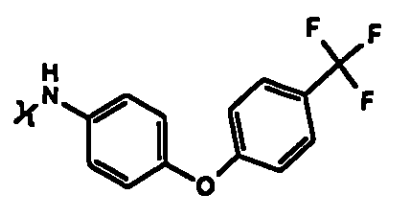
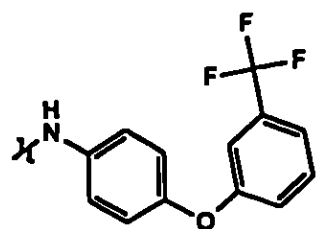
15

20

25

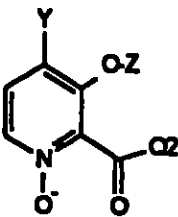
| N°  | Q2                                                                                  | O-Z           | Y                 | PF  |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------|-----|
| 205 |    | $\text{--OH}$ | $\text{X-NH-C=O}$ | 173 |
| 206 |    | $\text{--OH}$ | $\text{X-NH-C=O}$ | 170 |
| 207 |   | $\text{--OH}$ | $\text{X-N=N=N}$  | 143 |
| 208 |  | $\text{--OH}$ | $\text{X-NH}_2$   | 230 |
| 209 |  | $\text{--OH}$ | $\text{X-N=N=N}$  | 128 |
| 210 |  | $\text{--OH}$ | $\text{X-NH-C=O}$ | 232 |

18

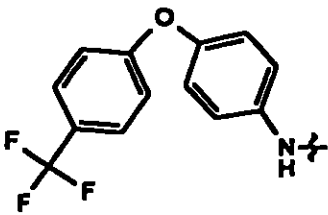
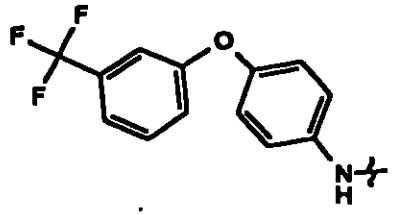
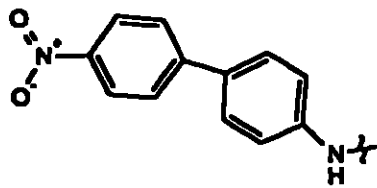
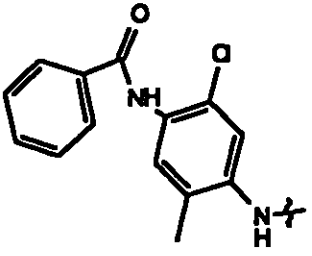
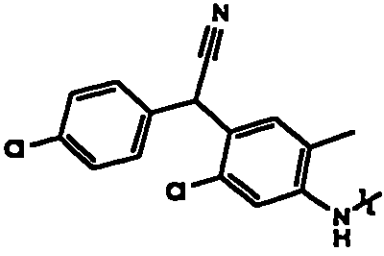
|    | N°  | Q2                                                                                  | O-Z           | Y                     | PF      |
|----|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------|---------|
| 5  | 211 |    | $\text{X-OH}$ | $\text{X-NH}_2$       | AS90328 |
| 10 | 212 |    | $\text{X-OH}$ | $\text{X-O-CH}_3$     | 230     |
|    | 213 |  | $\text{X-OH}$ | $\text{X-C(=O)-NH}_2$ |         |
| 15 | 214 |  | $\text{X-OH}$ | $\text{X-C(=O)-NH}_2$ |         |
| 20 | 215 |  | $\text{X-OH}$ | $\text{X-C(=O)-NH}_2$ |         |
| 25 | 216 |  | $\text{X-OH}$ | $\text{X-C(=O)-NH}_2$ |         |

00437

Tabla 2



| N°  | Q2 | O-Z | Y  | PF  |
|-----|----|-----|----|-----|
| 217 |    | XOH | XH | 156 |
| 218 |    | XOH | XH | 158 |
| 219 |    | XOH | XH | 258 |
| 220 |    | XOH | XH | 244 |

| N°  | Q2                                                                                                                                     | O-Z | Y  | PF  |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----|-----|
| 221 | <br><chem>Nc1ccc(Oc2ccc(C(F)(F)F)cc2)cc1</chem>       | HO- | -H | 156 |
| 222 | <br><chem>Nc1ccc(Oc2ccc(C(F)(F)F)cc2)cc1</chem>      | HO- | -H | 150 |
| 223 | <br><chem>Nc1ccc(cc1)-c2ccc([N+](=O)[O-])cc2</chem> | HO- | -H |     |
| 224 | <br><chem>Cc1cc(N)cc(Cl)c1NC(=O)c2ccccc2</chem>     | HO- | -H | 275 |
| 225 | <br><chem>Cc1cc(N)cc(Cl)c1C#N(Cc2ccc(Cl)cc2)</chem> | HO- | -H | 178 |

433

00432

15

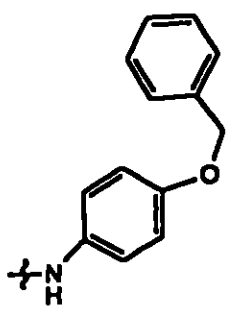
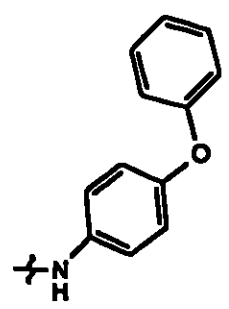
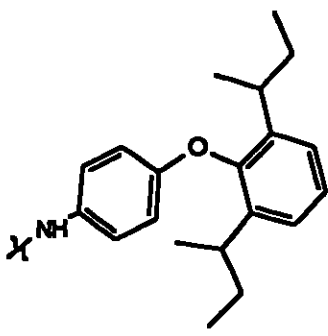
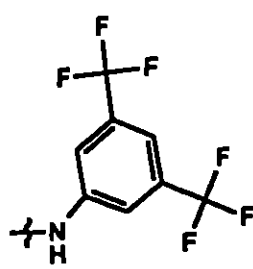
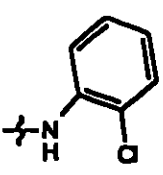
5

10

15

20

25

| N°  | Q2                                                                                  | O-Z              | Y               | PF  |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------|-----|
| 226 |    | $\frac{1}{2}$ OH | $\frac{1}{2}$ H | 114 |
| 227 |   | $\frac{1}{2}$ OH | $\frac{1}{2}$ H | 128 |
| 228 |  | $\frac{1}{2}$ OH | $\frac{1}{2}$ H |     |
| 229 |  | $\frac{1}{2}$ OH | $\frac{1}{2}$ H | 176 |
| 230 |  | $\frac{1}{2}$ OH | $\frac{1}{2}$ H | 178 |

4321

~~00433~~

134

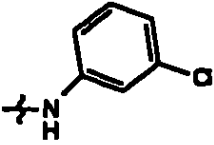
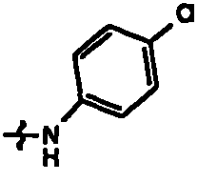
5

10

15

20

25

| N°  | Q2                                                                                | O-Z | Y  | PF  |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|----|-----|
| 231 |  | 4OH | 4H | 172 |
| 232 |  | 4OH | 4H | 160 |

**Ejemplos de actividades biológicas  
de los compuestos de la invención.**

7/

**Ejemplo A : Ensayo in vivo sobre *Alternaria brassicae*  
5 (Alternariosis de las crucíferas) :**

Una suspensión acuosa, de concentración 2 g/l de la  
materia activa ensayada, se obtuvo por trituración fina  
de ésta en la mezcla siguiente:

- 10                   - Agua
- Agente tensioactivo Tween 80 (oleato del  
                  derivado polioxietilenado de sorbitán)  
                  diluido al 10% en agua: 5 ml/mg de  
                  materia activa
- 15                   - Arcilla: soporte inerte c.s.p. 100%.

Esta suspensión acuosa se diluyó seguidamente con  
agua con el fin de obtener la concentración deseada en  
materia activa.

Plantas de rábanos (variedad Pernot) en cubiletes  
20 sembrados sobre un sustrato de turba-tierra puzolana  
50/50 y cultivados a 18-20°C, se trataron en la etapa  
de los cotiledones por pulverización de la suspensión  
acuosa descrita anteriormente.

Las plantas utilizadas como testigos se trataron  
25 con una solución acuosa que no contenía la materia  
activa.

Después de 24 horas, las plantas se contaminaron  
por pulverización de una suspensión acuosa de esporas

436

00485

(40.000 esporas por  $\text{cm}^3$ ) de *Alternaria brassicae*. Las esporas se recogieron en un cultivo de 12-13 días de edad.

Las plantas de rábanos contaminadas se pusieron en incubación durante 6-7 días a aproximadamente  $18^\circ\text{C}$ , en atmósfera húmeda.

La calificación se efectuó 6 a 7 días después de la contaminación, por comparación con las plantas testigos.

10 En estas condiciones, se observó a la dosis de 250 g/ha, una buena protección (al menos 50%) o total con los compuestos siguientes: 198, 200, 202, 206, 206.

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

Una suspensión acuosa, de concentración 2 g/l de la materia activa ensayada, se obtuvo por trituration fina de ésta en la mezcla siguiente:

- 20 - Agua
- Agente tensioactivo Tween 80 (oleato del derivado polioxietilenado de sorbitán) diluido al 10% en agua: 5 ml/mg de materia activa
- 25 - Arcilla: soporte inerte c.s.p. 100%.

Esta suspensión acuosa se diluyó seguidamente con agua con el fin de obtener la concentración deseada de materia activa.

Plantas de trigo (de la variedad Scipion) en cubiletes sembrados sobre un sustrato de turba-tierra puzolana 50/50 y cultivados a 12°C, se trataron en la etapa de una hoja (10 cm de altura) por pulverización de la suspensión acuosa descrita anteriormente.

Las plantas utilizadas como testigos se trataron con una solución acuosa que no contenía la materia activa.

Después de 24 horas, las plantas se contaminaron por pulverización de una suspensión acuosa de esporas (500.000 esporas por cm<sup>3</sup>) de *Septoria nodorum*. Las esporas se recogieron en un cultivo de 7 días de edad.

Las plantas de trigo contaminadas se pusieron en incubación durante 72 horas a aproximadamente 18°C, en atmósfera húmeda, y luego durante 14 horas a 90% de humedad relativa.

La calificación se efectuó 15 a 20 días después de la contaminación, por comparación con las plantas testigos.

En estas condiciones, se observó, a la dosis de 250 g/ha, una buena protección (al menos 50%) o total con los compuestos siguientes: 198, 2000, 202.

**Ejemplo C: Ensayo in vivo sobre *Magnaporthe grisea* (piriculariosis del arroz):**

438  
00/87

138/

Una suspensión acuosa de concentración 50 mg/l de la materia activa ensayada se obtuvo por trituración fina de ésta en la mezcla siguiente:

- Agua
- 5        - Acetona al 2%.

Plantas de arroz, (de la variedad Koshihirakari), sembradas en suelo de KUREHA y cultivadas en un tiesto de plástico de 33 cm<sup>2</sup> hasta la etapa de 3-4 hojas, se trataron por pulverización de la suspensión acuosa  
10        precedentemente descrita.

Las plantas utilizadas como testigos se trataron con una solución acuosa que no contenía materia activa.

24 horas después del tratamiento, las plantas se contaminaron por pulverización de una suspensión acuosa  
15        de esporas (500.000 esporas por cm<sup>3</sup>) de *Magnaporthe grisea*.

Las plantas de arroz contaminadas se colocaron en un incubador durante 24 horas a 25°C, en atmósfera húmeda, y luego durante 5 a 7 días en una cámara de  
20        incubación a 20-25°C y 70-90% de humedad relativa.

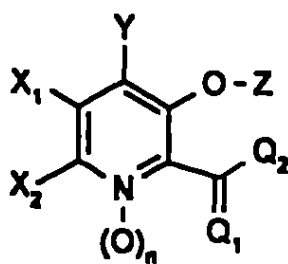
La calificación se efectuó 5 a 7 días después de la contaminación, por recuento de las lesiones sobre la primera hoja de la planta.

En estas condiciones, se observó, a la dosis de 50  
25        mg/l, una buena protección (al menos 50%) o total con los compuestos siguientes: 24, 112, 204, 205.

**REIVINDICACIONES**

1. Compuestos de fórmula general (I) :

5



(I)

10 en la que :

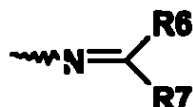
- n representa 0 o 1,
- Q<sub>1</sub> se elige entre un átomo de oxígeno, azufre, un grupo NR<sub>1</sub> y un grupo N-NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>,
- Q<sub>2</sub> se elige entre un grupo R<sub>2</sub>, SR<sub>3</sub> y un grupo -
- 15 NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, o bien
- Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub> pueden formar juntos un ciclo de 5 a 7 átomos que contiene de 2 a 3 átomos de oxígeno y/o nitrógeno, opcionalmente sustituido con uno o más radicales iguales o diferentes elegidos entre los
- 20 halógenos, radicales alquilo y haloalquilo,
- Z se elige entre un átomo de hidrógeno, un radical ciano, un radical alquilo, alilo, arilo, arilalquilo, propargilo, cicloalquil , halocicloalquilo, alquenilo, alquinilo,
- 25 cianoalquilo, haloalquilo, alcoxialquil , haloalcoxi-alquilo, alquiltioalquilo, haloalquilti alquilo, N-alquilaminoalquilo, N,N-dialquilaminoalquilo, acilamin alquilo,

- alcoxicarbonilamin alquilo,  
 aminocarbonilaminoalquilo,      alcoxicarbonilo,      N-  
 alquilaminocarbonilo,      N,N-dialquilaminocarbonilo,  
 acilo,      tioacilo,      alcoxitiocarbonilo,      N-  
 5      alquilaminotiocarbonilo,      N,N-  
 dialquilaminotiocarbonilo,      alquilsulfinilo,  
 haloalquilsulfinilo,      alquilsulfonilo,  
 haloalquilsulfonilo,      alcoxisulfonilo,  
 aminosulfonilo,      N-alquilaminosulfonilo,      N,N-  
 10      dialquilaminosulfonilo,      arilsulfinilo,  
 arilsulfonilo,      ariloxi-sulfonilo,      N-  
 arilaminosulfonilo,      N,N-diarilaminosulfonilo,      y  
 N,N-arilalquilaminosulfonilo ;
- Y se elige entre un átomo de hidrógeno, un átomo de  
 15      halógeno, un radical hidroxí, mercapto, nitro,  
 tiocianato, azido, ciano, pentafluorosulfonilo, un  
 radical alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi,  
 alquiltio, haloalquiltio, alcoxialquilo,  
 haloalcoxialquilo, alquiltioalquilo,  
 20      haloalquiltioalquilo, cianoalquilo, cianoalcoxi,  
 cianoalquiltio, alquilsulfinilo,  
 haloalquilsulfinilo, alquilsulfonilo,  
 haloalquilsulfonilo, alcoxisulfonilo,  
 un grupo cicloalquilo, halocicloalquilo, alquenilo,  
 25      alquinilo, alqueniloxi, alquiniloxi, alqueniltio,  
 alquiniltio,  
 un grupo amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino, -  
 NHCOR<sub>10</sub>, -NHCSR<sub>10</sub>, N-alquilamin carbonilamin , N,N-

441

~~00440~~

- dialquilaminocarbonil-amino, aminoalquil , N-  
 alquil-aminoalquilo, N,N-dialquilaminoalquilo,  
 acilaminoalquilo, tioacilamino,  
 alcoxitiocarbonilamino, N-alquil-
- 5    aminotiocarbonilamino, N,N-  
 dialquilaminotiocarbonilamino, N,N-arilal-  
 quilaminocarbonilamino, N-alquilsulfinilamino, N-  
 alquil-sulfonylamino, N-arilsulfinilamino, N-  
 arilsulfonylamino, N-alcoxisulfonylamino, N-
- 10    alcoxisulfinilamino, N-haloalcoxisulfinil-amino, N-  
 haloalcoxisulfonylamino,  
 N-arilamino, N,N-diarilamino, arilcarbonilamino,  
 alcoxi-carbonilamino, N-arilaminocarbonilamino,  
 N,N-diarilamino-carbonilamino,
- 15    ariltiocarbonilamino, ariloxitiocarbonilamino, N-  
 arilaminotiocarbonilamino, N,N-  
 diarilaminotiocarbonilamino, N,N-  
 arilalquilaminotiocarbonilamino, un radical acilo,  
 carboxi, carbamoilo, N-alquilcarbamoilo, N,N-
- 20    dialquilcarbamoilo, alcoxycarbonilo inferior, N-  
 arilcarbamoilo, N,N-diarilcarbamoilo,  
 ariloxycarbonilo, N,N-arilalquilcarbamoilo, y  
 un grupo imino de fórmula :



- 25    •  $X_1$  y  $X_2$  son iguales o diferentes y se eligen  
 independientemente uno de otro entre un átomo de  
 hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical

hidroxi, mercapt, nitr, ti cianat, azid, cian, pentafluoro-sulfonilo, un radical alquil, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquilti, haloalquiltio, alcoxialquilo, haloalcoxialquil, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, cianoalquilo, cianoalcoxi, cianoalquiltio, alquilsulfinilo, haloalquil-sulfinil, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, y alcoxisulfonilo, o bien

10

•  $X_1$  y  $X_2$  pueden también estar unidos entre sí, formando así un ciclo de 4 a 8 miembros, saturado, parcialmente insaturado o totalmente insaturado, y que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos elegidos entre azufre, oxígeno, nitrógeno y fósforo,

15

•  $R_2$  y  $R_3$  son iguales o diferentes y se eligen independientemente uno de otro entre un radical alquilo que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, haloalquilo, cicloalquilo, halocicloalquil, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquilti, alcoxialquilo, haloalcoxialquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, cianoalquilo, acilo, un radical nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, 3-oxetaniloxicarbonilo, un radical N-alquilcarbamoilo, N,N-dialquilcarbamoilo, alcoxycarbonilo, alquiltiocarbonilo, hal alc xicarbonilo, alcoxitiocarbonilo,

20

25

- haloalcoxitiocarbonilo,      alquiltiotiocarbonilo,  
 alquenilo,      alquinilo,      N-alquilamino,      N,N-  
 dialquilamino,      N-alquilaminoalquilo,      y      N,N-  
 dialquilaminoalquilo, o bien
- 5      un radical elegido entre arilo, arilalquilo,  
 heterociclilo y heterociclilalquilo, opcionalmente  
 sustituido con uno o más radicales R, y/o arilo y/o  
 arilalquilo, iguales o diferentes y/o un  
 agrupamiento -T-R, o bien,
- 10      • R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> son iguales o diferentes y se  
 eligen independientemente uno de otro entre un  
 átomo de hidrógeno, un radical alquilo que  
 comprende de 1 a 12 átomos de carbono en cadena  
 lineal o ramificada, opcionalmente sustituid ,
- 15      haloalquilo,      cicloalquilo,      halocicloalquil ,  
 alcoxi, ariloxi, arilalcoxi, haloalcoxi, alquiltio,  
 haloalquiltio, alcoxialquilo, haloalcoxialquilo,  
 alquiltioalquilo,      haloalquiltioalquil ,  
 cianoalquilo, alquilo, un radical nitro, cian ,
- 20      carboxi, carbamoilo, 3-oxetaniloxicar-bonilo, un  
 radical N-alquilcarbamoilo, N,N-dialquilcarbamoil ,  
 alcoxicarbonilo,      alquiltiocarbonilo,  
 haloalcoxicarbonilo,      alcoxitiocarbonilo,  
 haloalcoxitiocarbonilo,      alquiltiotiocarbonilo,
- 25      alquenilo,      alquinilo,      N-alquilamino,      N,N-  
 dialquilamino,      N-alquilaminoalquilo,      y      N,N-  
 dialquilaminoalquilo, o bien un radical elegido  
 entre arilo, arilalquilo, heterociclilo y

444

00443

141

heterociclilalquilo, opcionalmente sustituid con uno o más radicales  $R_3$  y/o arilo y/o aril-alquilo, iguales o diferentes y/o un agrupamiento  $-T-R_4$ , o bien,

- 5      •  $R_4$  y  $R_5$  por un lado o  $R_6$  y  $R_7$  por otro pueden estar  
unidos entre sí, formado así un ciclo de 4 a 8  
miembros, saturado, parcialmente insaturado o  
10      — totalmente insaturado, y que comprende  
opcionalmente uno o más heteroátomos elegidos entre  
azufre, oxígeno, nitrógeno y fósforo,
- 15      • T representa un enlace directo o un radical  
divalente elegido entre un radical  $-(CH_2)_m-$ ,  
teniendo m un valor comprendido entre 1 y 12, ambos  
incluidos, estando dicho radical opcionalmente  
interrumpido o limitado por uno o dos heteroátomos  
elegidos entre nitrógeno, oxígeno y/o azufre, un  
radical oxialquileno, alcoxialquileno, carbonilo ( $-CO-$ ),  
20      oxicarbonilo ( $-O-CO-$ ), carboniloxi ( $-CO-O-$ ),  
sulfinilo ( $-SO-$ ), sulfonilo ( $-SO_2-$ ), oxisulfonilo  
( $-O-SO_2-$ ), sulfoniloxi ( $-SO_2-O-$ ), oxisulfinilo ( $-O-SO-$ ),  
sulfiniloxi ( $-SO-O-$ ), tío ( $-S-$ ), oxi ( $-O-$ ),  
vinilo ( $-C=C-$ ), etinilo ( $-C\equiv C-$ ),  $-NR_9-$ ,  $-NR_9O-$ ,  
ONR<sub>9</sub>-,  $-N=N-$ ,  $-NR_9-NR_{10}-$ ,  $-NR_9-S-$ ,  $-NR_9-SO-$ ,  $-NR_9-$   
SO<sub>2</sub>-,  $-S-NR_9-$ ,  $-SO-NR_9-$ ,  $-SO_2-NR_9-$ ,  $-CO-NR_9-O-$ , y  $-O-$   
25      NR<sub>9</sub>-CO-,
- $R_8$  se elige entre un átomo de hidrógeno y un radical arilo, o heterociclilo,

•  $R_9$  y  $R_{10}$ , iguales o diferentes, se eligen independientemente uno de otro entre un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical hidroxil, mercapto, nitro, tiocianato, azido, ciano o pentafluorosulfonilo, un radical alquil, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alcoxialquilo, haloalcoxialquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, arilalquilo, cianoalquilo, cianoalcoxi, cianoalquiltio, alquilsulfinilo, haloalquilsulfinilo, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, y alcoxisulfonilo,

así como los posibles N-óxidos, isómeros geométricos y/o ópticos, enantiómeros y/ diastereoisómeros, formas tautómeras, sales, complejos metálicos y metaloides,

con la condición de que cuando  $Q_1$  representa oxígeno,  $Z$  representa un átomo de hidrógeno, o tiene un radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo de oxígeno transportado por el ciclopiridino,  $Q_2$  representa un radical  $-NR_4R_5$  y  $R_4$  representa un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, entonces  $R_5$  no puede representar hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

2. Compuestos según la reivindicación 1, en los que :

- $X_1$  y  $X_2$  representan cada uno un átomo de hidrógeno,
- siendo los demás sustituyentes tal como se han definido en la reivindicación 1,

así como sus posibles N-óxidos, isómeros geométricos  
5 y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereoisómeros, formas  
tautómeras, sales y complejos metálicos y metaloides,

con la condición de que cuando  $Q_1$  representa oxígeno,  
Z representa un átomo de hidrogeno, o tiene un radical  
carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo de  
10 oxígeno transportado por el ciclopiridino,  $Q_2$   
representa un radical  $-NR_4R_5$  y  $R_4$  representa un radical  
alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono,  
entonces  $R_5$  no puede representar hidrógeno o un radical  
alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

15

3. Compuestos según la reivindicación 1, en los  
que :

- $Q_1$  se elige entre un átomo de oxígeno y de azufre,
- siendo los demás sustituyentes tal como se han  
20 definido en la reivindicación 1,

así como sus posibles N-óxidos, isómeros  
geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o  
diastereoisómeros, formas tautómeras, sales y complejos  
metálicos y metaloides,

25 con la condición de que cuando  $Q_1$  representa  
oxígeno, Z representa un átomo de hidrogeno, o tiene un  
radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo  
de oxígeno transportado por el ciclopiridino,  $Q_2$

representa un radical  $-NR_4R_5$  y  $R_4$  representa un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, entonces  $R_5$  no puede representar hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

5

4. Compuestos según la reivindicación 1, en los que :

$-Z$  se elige entre un radical alquilo y un átomo de hidrógeno o un radical alcoxialquilo, haloalcoxialquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, N-alquilamino-alquilo, N,N-dialquilamino-alquilo, acilamino-alquilo, acilo, tioacilo, cianoalquilo, alcoxitiocarbonilo, N-alquilaminotiocarbonilo, N,N-dialquilaminotiocarbonilo, o alquilsulfinilo,

siendo los demás sustituyentes tal como se han definido en la reivindicación 1,

así como sus posibles N-óxidos, isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/ diastereoisómeros, formas tautómeras, sales y complejos metálicos y metaloides,

con la condición de que cuando  $Q_1$  representa oxígeno,  $Z$  representa un átomo de hidrogeno, o tiene un radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo de oxígeno transportado por el ciclopiridino,  $Q_2$  representa un radical  $-NR_4R_5$  y  $R_4$  representa un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, entonces  $R_5$  no puede representar hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

Hoja antes de rectificar

4. Compuestos según la reivindicación 1, en los que :

- Y se elige entre un átomo de hidrógeno, un átomo de
- 5 halógeno, un radical hidroxilo, mercapto, nitro, tiocianato, azido, ciano, pentafluorosulfonilo, un radical alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, --alcoxialquilo, haloalcoxialquilo, alquiltioalquilo,
- 10 haloalquiltioalquilo, alquilsulfinilo, haloalquilsulfinilo, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, alcoxisulfonilo, un grupo amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino, -NHCOR<sub>10</sub>, -NHCSR<sub>10</sub>, N-arilamino, N,N-diarilamino,
- 15 arilcarbonilamino, ariltiocarbonilamino, ariloxitiocarbonilamino, y N,N-arilalquilaminotiocarbonilamino,

- siendo los demás sustituyentes tal como se han definido en la reivindicación 1,

20

así como sus posibles N-óxidos, isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereoisómeros, formas tautómeras, sales y complejos metálicos y metaloides,

25

con la condición de que cuando Q<sub>1</sub> representa oxígeno, Z representa un átomo de hidrógeno, o tiene un radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo de oxígeno transportado por el ciclopiridino, Q<sub>2</sub>

449

~~00448~~

647

representa un radical  $-NR_4R_5$  y  $R_4$  representa un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, entonces  $R_5$  no puede representar hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

5

Hoja antes de rectificar

5. Compuestos según la reivindicación 1, en los que :

- $Q_2$  representa un grupo  $-NR_4R_5$ , en el que  $R_4$  representa un átomo de hidrógeno, y  $R_5$  se elige entre un radical alquilo que comprende de 1 a 12 átomos de carbono en cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alquénilo, alquinilo y un radical elegido entre arilo, arilalquilo, heterociclilo y heterociclilalquilo, opcionalmente sustituido con uno o más radicales  $R$ , y/o arilo y/o arilalquilo, iguales o diferentes y/o un agrupamiento  $-T-R_8$ ,
- siendo los demás sustituyentes tal como se han definido anteriormente,

así como sus posibles N-óxidos, isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereoisómeros, formas tautómeras, sales y complejos metálicos y metaloides,

con la condición de que cuando  $Q_1$  representa oxígeno, Z representa un átomo de hidrógeno, o tiene un radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo

de oxígeno transportado por el ciclopiridino,  $Q_2$  representa un radical  $-NR_4R_5$  y  $R_4$  representa un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, entonces  $R_5$  no puede representar hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

#### Hoja antes de rectificar

10        6.    Compuestos según la reivindicación 1 que poseen las características siguientes, tomadas aisladamente o en combinación:

- $X_1$  y  $X_2$  representan cada uno un átomo de hidrógeno,
- $Z$  se elige entre un radical alquilo y un átomo de hidrógeno o un radical fácilmente eliminable y susceptible de volver a dar hidrógeno, por ejemplo, alcoxialquilo, haloalcoxi-alquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, N-alquilamino-alquilo, N,N-dialquilaminoalquilo, acilaminoalquilo, acilo, tioacilo, cianoalquilo, alcoxitiocarbonilo, N-alquilaminotiocarbonilo, N,N-dialquilaminotiocarbonilo, o alquilsulfinilo,
- $Y$  se elige entre un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical hidroxilo, mercapto, nitro, tiocianato, azido, ciano, pentafluorosulfonilo, un radical alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alcoxialquilo, haloalcoxialquilo, alquiltioalquilo,

haloalquilti alquilo, alquilsulfinilo,  
haloalquilsulfinilo, alquilsulfonilo,  
haloalquilsulfonilo, alcoxisulfonilo, un grupo  
amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino, -NHCOR<sub>10</sub>,  
5 -NHCSR<sub>10</sub>, N-arilamino, N,N-diarilamino,  
arilcarbonilamino, ariltiocarbonilamino,  
ariloxitiocarbonilamino, N,N-  
arilalquilaminotiocarbonilamino, .—

- Q<sub>1</sub> se elige entre un átomo de oxígeno y de azufre,

10

#### Hoja antes de rectificar

- Q<sub>2</sub> representa un grupo -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, en el que R<sub>4</sub>  
representa un átomo de hidrógeno, y R<sub>5</sub> se elige  
15 entre un radical alquilo que comprende de 1 a 12  
átomos de carbono en cadena lineal o ramificada,  
opcionalmente sustituido, haloalquilo, alcoxi,  
haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alquenilo,  
alquinilo y un radical elegido entre arilo,  
20 arilalquilo, heterociclilo y heterociclilalquilo,  
opcionalmente sustituido con uno o más radicales R,  
y/o arilo y/o arilalquilo, iguales o diferentes y/o  
un agrupamiento -T-R<sub>6</sub>,

- siendo los demás sustituyentes tal como se han  
25 definido en la reivindicación 1,

así como sus posibles N-óxidos, isómeros  
geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o  
diastereoisómeros, formas tautómeras, sales y c mplejos

metálicos y metaloides,

con la condición de que cuando  $Q_1$  representa oxígeno,  $Z$  representa un átomo de hidrógeno, o tiene un radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo de oxígeno transportado por el ciclopiridino,  $Q_2$  representa un radical  $-NR_4R_5$  y  $R_4$  representa un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, entonces  $R_5$  no puede representar hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

10

7. Compuestos según la reivindicación 1 o la reivindicación 6 que poseen las características siguientes :

•  $X_1$  y  $X_2$  representan cada uno un átomo de hidrógeno,

15

Hoja antes de rectificar

•  $Z$  se elige entre un radical alquilo y un átomo de hidrógeno o un radical fácilmente eliminable y susceptible de volver a dar hidrógeno, por ejemplo, alcóxialquilo, haloalcóxi-alquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, N-alquilamino-alquilo, N,N-dialquilaminoalquilo, acilaminoalquilo, acilo, tioacilo, cianoalquilo, alcóxitiocarbonilo, N-alquilaminotiocarbonilo, N,N-dialquilaminotiocarbonilo, o alquilsulfinilo,

20

•  $Y$  se elige entre un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical hidroxilo, mercapto, nitro, tiocianato, azido, ciano, pentafluorosulfonilo, un radical alquilo, haloalquilo, alcóxido, haloalcóxido,

25

453

00452X

- alquiltio, haloalquiltio, alcoxialquilo,  
haloalcoxialquilo, alquiltioalquilo,  
haloalquiltioalquilo, alquilsulfinilo,  
haloalquilsulfinilo, alquilsulfonilo,  
5 haloalquilsulfonilo, alcoxisulfonilo, un grupo  
amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino, -NHCOR<sub>10</sub>,  
-NHCSR<sub>10</sub>, N-arilamino, N,N-diarilamino,  
arilcarbonilamino, ariltiocarbonilamino,  
ariloxitiocarbonilamino, N,N-  
10 arilalquilaminotiocarbonilamino,
- Q<sub>1</sub> se elige entre un átomo de oxígeno y de azufre,
  - Q<sub>2</sub> representa un grupo -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, en el que R<sub>4</sub>  
representa un átomo de hidrógeno, y R<sub>5</sub> se elige  
entre un radical alquilo que comprende de 1 a 12  
15 átomos de carbono en cadena lineal o ramificada,  
opcionalmente sustituido, haloalquilo, alcoxí,  
haloalcoxí, alquiltio,

Hoja antes de rectificar

- haloalquiltio, alquenilo, alquinilo y un radical  
20 elegido entre arilo, arilalquilo, heterociclilo y  
heterociclilalquilo, opcionalmente sustituido con  
uno o más radicales R, y/o arilo y/o arilalquilo,  
iguales o diferentes y/o un agrupamiento -T-R<sub>6</sub>,  
• siendo los demás sustituyentes tal como se han  
25 definido en la reivindicación 1,

así como sus posibles N-óxidos, isómeros  
geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o

diastere isómeros, formas tautómeras, sales y complej s  
metálicos y metaloides,

00453

con la condición de que cuando  $Q_1$  representa  
oxígeno, Z representa un átomo de hidrógeno, o tiene un  
5 radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo  
de oxígeno transportado por el ciclopíridino,  $Q_2$   
representa un radical  $-NR_4R_5$  y  $R_4$  representa un radical  
alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono,  
entonces  $R_5$  no puede representar hidrógeno o un radical  
10 alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

8. Compuestos según una de las reivindicaciones  
anteriores que poseen las características siguientes:

- $X_1$  y  $X_2$  representan cada uno un átomo de hidrógeno,
- 15 • Z se elige entre un radical alquilo y un átomo de  
hidrógeno alcoxialquilo, haloalcoxi-alquilo,  
alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, N-  
alquilamino-alquilo, N,N-dialquilaminoalquilo,  
acilaminoalquilo, acilo, tioacilo, cianoalquilo,  
20 alcoxitiocarbonilo, N-

Hoja antes de rectificar

- alquilaminotiocarbonilo, N,N-
- 25 dialquilaminotiocarbonilo, o alquilsulfinilo,
- Y se elige entre un átomo de hidrógeno, un átomo de  
halógeno, un radical hidroxí, azido, alquiltio,

455

alquilsulfonilo, un grupo amino,  $-NHCOR_{10}$ , y  $-NHCSR_{10}$ ,

00454

- $Q_1$  representa un átomo de oxígeno,
- $Q_2$  representa un grupo  $-NR_4R_5$ , en el que  $R_4$  representa un átomo de hidrógeno, y  $R_5$  se elige entre un radical arilo, arilalquilo, heterociclilo y heterociclilalquilo, opcionalmente sustituido con uno o varios radicales  $R_6$  y/o arilo y/o arilalquilo, iguales o diferentes y/o un agrupamiento  $-T-R_8$ ,
- siendo los demás sustituyentes tal como se han definido en la reivindicación 1,

así como sus posibles N-óxidos, isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereoisómeros, formas tautómeras, sales y complejos metálicos y metaloides.

9. Compuestos según una de las reivindicaciones anteriores, que son:

- 3-hidroxi-N-{[3-(trifluorometil)benzil]oxi}-2-piridincarboxamida,
- 1-{3-hidroxi-2-[(4-fenoxianilino)carbonil]-4-piridinil}-1,2-triazadina-2-ium,

25

Hoja antes de rectificar

- 4-amino-3-hidroxi-N-{4-[4-(trifluorometil)fenoxi]fenil}-2-piridincarboxamida,

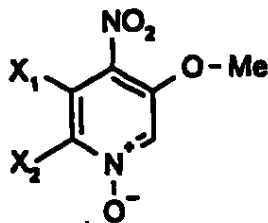
- 4-amino-3-hidrox-N-[4-(4-meilfenoxi)fenil]-2-piridincarboxamida,
- 4-(formilamino)-3-hidroxi-N-{4-[3-(trifluorometil)fenoxi]fenil}-2-piridincarboxamida,
- 5 • N-[4-(4-clorofenoxi)fenil]-4-(formilamino)-3-hidroxi-2-piridincarboxamida,
- 4-(formilamino)-3-hidroxi-N-{4-[4-(trifluorometil)fenoxi]fenil}-2-piridincarboxamida,
- y
- 10 • N-[4-(benziloxi)fenil]-4-(formilamino)-3-hidroxi-2-piridincarboxamida,

así como sus posibles N-óxidos, isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o

15 diastereoisómeros, formas tautómeras, sales y complejos metálicos y metaloides.

10. Procedimiento de preparación de los compuestos según una de las reivindicaciones 1 a 9,

20 caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de fórmula (II) :



(II)

25 en la que X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, son tal como se han definido en la reivindicación 1,

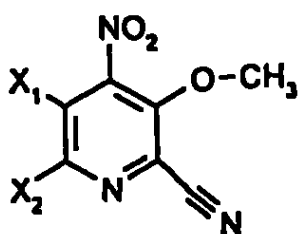
457

Hoja antes de rectificar

~~00/00~~  
~~5~~

con un cianuro, derivados alcalino o  
alcalinoterreos de un ácido cianhídrico en presencia de  
un agente alquilante y de un solvato, o como cianuro de  
5 trimetilsililo en presencia de cloruro de  
dimetilcarbamoilo y de un solvato, por conducción del  
compuesto de fórmula (III):

10

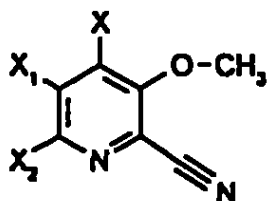


(III)

en la que  $X_1$  y  $X_2$ , son tal como se han definido en  
15 la reivindicación 1,

que son una de su forma transformada en derivados  
de halógenos correspondiente a la fórmula (IVa):

20



(IVa)

en la que  $X_1$  y  $X_2$ , son tal como se han definido en la  
25 reivindicación 1, y X representa un átomo de halógeno  
escogido por fluor, cloro, bromo e yodo,  
por reacción como un halógeno de acilo en presencia de  
un disolvente,

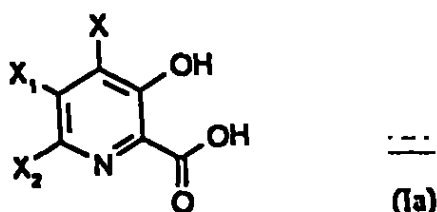
458

los derivados halógenos de fórmula (Iva) es entonces:  
hidrolisis en compuestos de fórmula (Ia)

00487  
~~78~~

Hoja antes de rectificar

5



10

en las que cuales X, X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son tales como se ha  
definido en la reivindicación 1,

por acción de un hidracido al calor - o de una base  
15 mineral fuerte, eventualmente en presencia de un  
oxígeno - y eventualmente de un tribromuro de boro,

es decir tratados por un par de ácidos en exceso, en  
ausencia o en presencia de un disolvente, a reflujo o a  
20 una temperatura comprendida entre 20°C y 200°C.

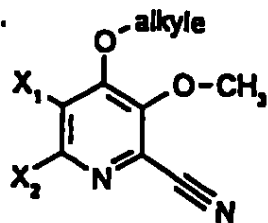
Los compuestos de las fórmulas (III) o (IVa) pueden  
también transformarse de un alcohol o de un alcoholato  
en presencia de un disolvente para conducir compuestos  
25 de fórmula (IVb):

459

~~00458~~

657

5

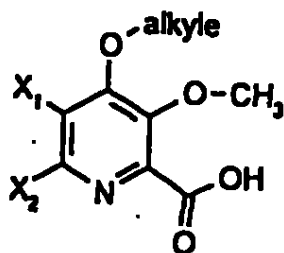


(IVb)

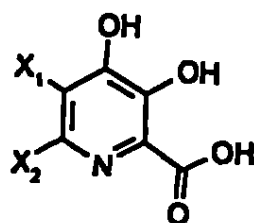
Hoja antes de rectificar  
 en las que cuales  $X_1$  y  $X_2$  son tales como se han definido  
 en la reivindicación 1,

10 pues introduce en una reacción de hidrólisis según sus  
 condiciones operatorias similares a las utilizadas por  
 la formación de compuestos de fórmula (Ia), por  
 conducir compuestos de las respectivas fórmulas (Ib) y  
 (Ib'):

15



(Ib)



(Ib')

20

en las que cuales  $X_1$  y  $X_2$  son tales como se ha definido  
 en la reivindicación 1.

25

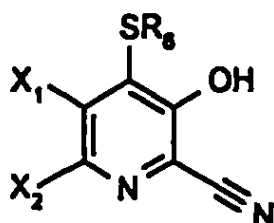
Los compuestos de fórmula (IVa) pueden igualmente  
 transformarse en derivados de ácido picolínico de  
 fórmula (Va):

460

64459

20

5



(Va)

en las que cuales  $X_1$ ,  $X_2$  y  $R_6$  son tales como se han  
definido en la reivindicación 1,

10

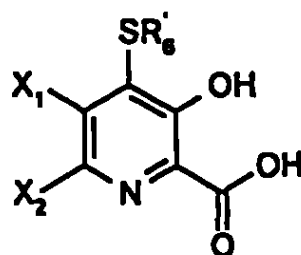
Hoja antes de rectificar

haciendo reaccionar un compuesto de fórmula  $R_6SH$  o una  
sal de metal alcalino o alcalinotérreo  
correspondiente, en un disolvente polar aprótico, a una  
temperatura comprendida entre  $0^\circ C$  y la temperatura de  
ebullición del disolvente,

15

Los nitrilos de fórmula (Va) pueden entonces  
introducirse en una reacción hidrólisis por conducción  
a un ácido correspondiente a la fórmula (Ic):

20



(Ic)

25

en las que cuales  $X_1$ ,  $X_2$  y  $R_6$  son tales como se han  
definido en la reivindicación 1,

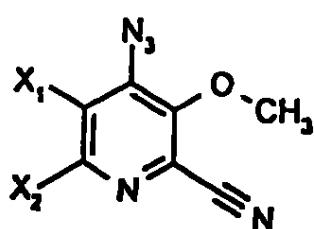
461

~~00460~~~~7~~

según una reacción similar a aquellos empleados en la formulación de compuestos de fórmula (Ia).

los halogenuros de la fórmula (IVa) pueden aún ser  
5 tratados con una sal de ácido azotídrico, por  
conducción a un compuesto de fórmula (Vb):

10



(Vb)

Hoja antes de rectificar

15 en las que cuales  $X_1$  y  $X_2$  son tales como se ha definido  
en la reivindicación 1,

se reacciona entre un conductor preferiblemente a un  
disolvente polar aprótico a una temperatura comprendida  
entre 0°C y la temperatura de ebullición de un  
20 disolvente,

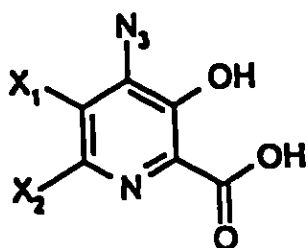
Los compuestos de la fórmula (Vb) pueden estar entonces  
entre hidrólisis según las técnicas similares a la  
presente por la preparación de un ácido de fórmula (Ia)  
por conducción a un ácido de fórmula (Id):

25

462

00461

294

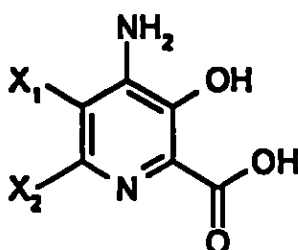


(Id)

en las que cuales  $X_1$  y  $X_2$  son tales como se han definido  
 5 en la reivindicación 1,

los nitruros de fórmula (Id) son entonces eventualmente  
 reducidos en derivados de aminas de fórmula (Ie):

10



(Ie)

15

Hoja antes de rectificar

en las que cuales  $X_1$  y  $X_2$  son tales como se han definid  
 en la reivindicación 1,  
 20 por acción de un agente reductor,

los ácidos de fórmulas (Ia) a (Ie) pueden transformarse  
 en tioácidos, en derivados imino ( $-C(=NR_1)$ ) o aún  
 amino-imino ( $-C(=N-NR_4R_5)$ ) según las técnicas clásicas,

25

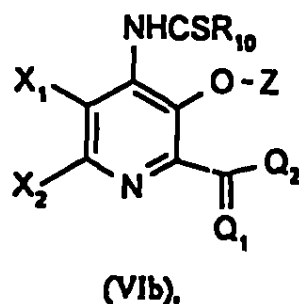
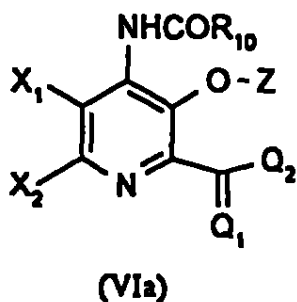
conjuntamente los ácidos (Ia) a (Ie) o sus derivados  
 tio, imino e imino-amino sustituidos en posición 3 (por  
 informe a un átomo de nitrógen piridinico) por  $-OH$  o

162

met xi puede ser sumiso a diversas reacciones ya  
comunes en el arte anterior a fin de conducir a un  
derivado correspondiente substituidos en posición 3  
(por informe de un átomo de nitrogeno piridinico) por -  
5 O-Z, Z tal como se ha definido en la reivindicación 1,

los compuestos por lo cual Y representa un radical  
amino (-NH<sub>2</sub>) pueden estar en contacto con un agente  
acilante en presencia de un disolvente y eventualmente  
10 de una base, a fin de conducir los compuetos de las  
fórmulas (VIa) y (VIb):

15

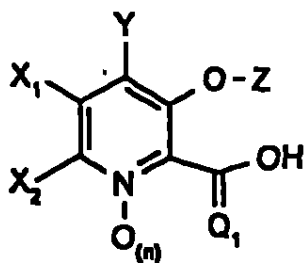


Hoja antes de rectificar

20 en las que cuales X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Z y R<sub>10</sub> son tales como  
se han definido en la reivindicación 1,

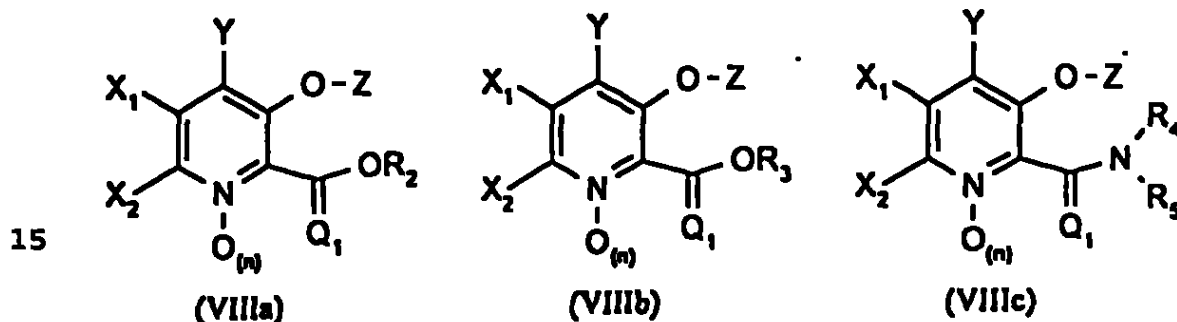
los derivados de ácido picolinico de fórmula (VII):

25



en las que cuales  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Q_1$ ,  $n$ ,  $Z$  y  $Y$  son tales como se han definido en la reivindicación 1,

- 5 puede ser puesto en contacto con un reactivo de fórmula  $R_2OH$ ,  $R_3SH$ , o  $HNR_4R_5$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  como se han definido en anterior en la reivindicación 1, por conducción respectivamente con compuestos de fórmula (VIIIa), (VIIIb), y (VIIIc) formando conjuntamente el compuesto
- 10 de fórmula (VIII):



caso particular de los compuestos de fórmula (I) en los

20 cuales  $Q_2$  representa respectivamente  $-OR_2$ ,  $-SR_3$ , y  $-NR_4R_5$ ,

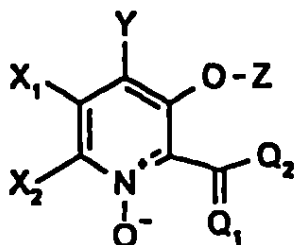
Hoja antes de rectificar

la reacción anterior es realizada en presencia de un agente activado, en presencia de una base organica o

25 inorgánica, en ausencia o en presencia de un disolvente, ser reactivo entre el caso que vence a una resina polimerica a una temperatura comprendida entre -

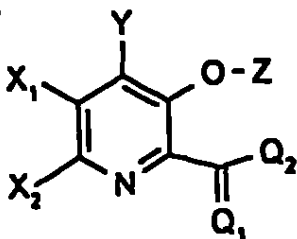
80°C y 180°C un punto de ebullición de un disolvente utilizado.

11. Procedimiento para la preparación de  
5 compuestos de fórmula general (IX):



(IX)

caso particular de los compuestos de fórmula (I) según  
cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para los  
15 cuales n es igual a 1,  
caracterizado en que consistente en poner en contacto  
con un compuesto de fórmula (X):



(X)

25 Hoja antes de rectificar  
caso particular de los compuestos de fórmula (I) para  
los cuales n es igual a 0, con un agente oxidante.

466

00465

9/4/71

12. Composiciones fungicidas que comprenden como materia activa una cantidad eficaz de al menos un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o uno de sus N-óxidos, isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereoisómeros, formas tautómeras, sales, complejos metálicos y metaloides, aceptables en agricultura.

13. Composiciones fungicidas según la reivindicación 12, que comprenden, además de la materia activa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o uno de sus N-óxidos, isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereoisómeros, formas tautómeras, sales, complejos metálicos y metaloides, aceptables en agricultura, un soporte sólido o líquido, aceptable en agricultura y/o un agente tensioactivo igualmente aceptable en agricultura.

14. Composiciones fungicidas según una de las reivindicaciones 12 o 13, que comprenden de 0,05 a 99 % en peso de materia activa.

15. Procedimiento de lucha a título preventivo o curativo contra los hongos fitopatógenos de los cultivos, caracterizado porque se aplica sobre el suelo o en los lugares donde las plantas crecen o son susceptibles de crecer, sobre las hojas, los tallos y/o

467

1 s frut s de las plantas sobre las semillas de las ~~00466~~  
plantas, una cantidad

107

Hoja antes de rectificar  
eficaz (agronómicamente eficaz) y non fitotóxica de una  
5 materia activa de fórmula (I) según una de las  
reivindicaciones 1 a 9, o de una composición fungicida  
que comprende una materia activa de fórmula (I).

16. Procedimiento según la reivindicación 15, en  
10 el que se tratan cereales, cultivos de arroz, maíz,  
algodón, árboles frutales, árboles forestales, uvas,  
cultivos de oleaginosas, cultivos de hortalizas y  
leguminosas, tomates, lechugas, cultivos de  
proteaginosas, guisantes, solanáceas, remolacha, lino,  
15 así como los homólogos genéticamente modificados de  
estos cultivos.

17. Procedimiento según una de las  
reivindicaciones 15 o 16, en el que se tratan las  
20 semillas de cereales, arroz, maíz, algodón, árboles  
frutales o forestales, cultivos de oleaginosas,  
proteaginosas, leguminosas, solanáceas, remolacha o  
lino, así como los homólogos genéticamente modificados  
de estos cultivos.

25

18. Procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones 15 a 17, caracterizado porque que las  
plantas s n plantas genéticamente modificadas.

19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, en el que la dosis de materia activa aplicada está comprendida entre 10 y 800 g de materia activa por hectárea, de preferencia entre 50 y 300

Hoja antes de rectificar  
g de materia activa por hectárea en caso de los  
10 tratamientos foliares.

20. Procedimiento según la reivindicación 15 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 semilla de preferencia entre 3 y 150 g por 100 kg en caso del tratamiento de las semillas.

{HOJAS RECTIFICADAS}

00468

169

• siendo los demás sustituyentes tal como se han  
definido en la reivindicación 1,

5 - así como sus posibles N-óxidos, isómeros  
geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o  
diastereoisómeros, formas tautómeras, sales y complejos  
metálicos y metaloides,

con la condición de que cuando Q<sub>1</sub> representa  
10 oxígeno, Z representa un átomo de hidrógeno, o tiene un  
radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo  
de oxígeno transportado por el ciclopiridino, Q<sub>2</sub>  
representa un radical -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> y R<sub>4</sub> representa un radical  
alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono,  
15 entonces R<sub>5</sub> no puede representar hidrógeno o un radical  
alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

5. Compuestos según la reivindicación 1, en los  
que :

20 • Y se elige entre un átomo de hidrógeno, un átomo de  
halógeno, un radical hidroxilo, mercapto, nitro,  
tiocianato, azido, ciano, pentafluorosulfonilo, un  
radical alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi,  
alquiltio, haloalquiltio, alcoxialquilo,  
25 haloalcoxialquilo, alquiltioalquilo,  
haloalquiltioalquilo, alquilsulfinil ,  
haloalquilsulfinilo, alquilsulfonilo,  
haloalquilsulfonilo, alcoxisulfonilo, un grupo

470

amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino, -NHCOR<sub>10</sub>,  
 -NHCSR<sub>10</sub>, N-arilamino, N,N-diarilamin ,  
 arilcarbonilamino,

00469

F7

5

HOJAS RECTIFICADAS

ariltiocarbonilamino, ariloxitiocarbonilamino, y  
 N,N-arilalquilaminotiocarbonilamino, ...

• siendo los demás sustituyentes tal como se han  
 definido en la reivindicación 1,

10

así como sus posibles N-óxidos, isómeros  
 geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/  
 diastereoisómeros, formas tautómeras, sales y complej s  
 metálicos y metaloides,

15

con la condición de que cuando Q<sub>1</sub> representa  
 oxígeno, Z representa un átomo de hidrógeno, o tiene un  
 radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo  
 de oxígeno transportado por el ciclopíridino, Q<sub>2</sub>  
 representa un radical -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> y R<sub>4</sub> representa un radical  
 alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbon ,  
 entonces R<sub>5</sub> no puede representar hidrógeno o un radical  
 alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

20

6. Compuestos según la reivindicación 1, en los  
 25 que :

• Q<sub>2</sub> representa un grupo -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, en el que R<sub>4</sub>  
 representa un átomo de hidrógeno, y R<sub>5</sub> se elige  
 entre un radical alquilo que comprende de 1 a 12

471

00470

/A

átomos de carbono en cadena lineal ramificada,  
opcionalmente sustituido, haloalquilo, alcoxi,  
haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alquenilo,  
alquinilo y un radical elegido entre arilo,  
5 arilalquilo, heterociclilo y heterociclilalquilo,  
opcionalmente sustituido con uno o más radicales R,  
y/o arilo y/o arilalquilo, iguales o diferentes y/  
un agrupamiento -T-R<sub>3</sub>,

## {HOJAS RECTIFICADAS

10 • siendo los demás sustituyentes tal como se han  
definido anteriormente,

así como sus posibles N-óxidos, isómeros  
geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o  
15 diastereoisómeros, formas tautómeras, sales y complejos  
metálicos y metaloides,

con la condición de que cuando Q<sub>1</sub> representa  
oxígeno, Z representa un átomo de hidrógeno, o tiene un  
radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo  
20 de oxígeno transportado por el ciclopiridino, Q<sub>2</sub>  
representa un radical -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> y R<sub>4</sub> representa un radical  
alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono,  
entonces R<sub>5</sub> no puede representar hidrógeno o un radical  
alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

25

7. Compuestos según la reivindicación 1 que  
poseen las características siguientes, tomadas  
aisladamente o en combinación :



473

00472

172

- $Q_2$  representa un grupo  $-NR_4R_5$ , en el que  $R_4$  representa un átomo de hidrógeno, y  $R_5$  se elige entre un radical alquilo que comprende de 1 a 12 átomos de carbono en cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alquenilo, alquinilo y un radical elegido entre arilo, arilalquilo, heterociclilo y heterociclilalquilo, opcionalmente sustituido con uno o más radicales  $R_5$  y/o arilo y/o arilalquilo, iguales o diferentes y/o un agrupamiento  $-T-R_6$ ,
- siendo los demás sustituyentes tal como se han definido en la reivindicación 1,

#### HOJAS RECTIFICADAS

- así como sus posibles N-óxidos, isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereoisómeros, formas tautómeras, sales y complejos metálicos y metaloides,

- con la condición de que cuando  $Q_1$  representa oxígeno,  $Z$  representa un átomo de hidrógeno, o tiene un radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo de oxígeno transportado por el ciclopiridino,  $Q_2$  representa un radical  $-NR_4R_5$  y  $R_4$  representa un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, entonces  $R_5$  no puede representar hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

474

64473

174

8. Compuestos según la reivindicación 1 o la reivindicación 7 que poseen las características siguientes :

- $X_1$  y  $X_2$  representan cada uno un átomo de hidrógeno,
- 5 • Z se elige entre un radical alquilo y un átomo de hidrógeno o un radical fácilmente eliminable y susceptible de volver a dar hidrógeno, por ejemplo, alcoxialquilo, haloalcoxi-alquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, N-
- 10 alquilamino-alquilo, N,N-dialquilaminoalquilo, acilaminoalquilo, acilo, tioacilo, cianoalquilo, alcoxitiocarbonilo, N-alquilaminotiocarbonilo, N,N-dialquilaminotiocarbonilo, o alquilsulfinilo,
- Y se elige entre un átomo de hidrógeno, un átomo de
- 15 halógeno, un radical hidroxilo, mercapto, nitro, tiocianato, azido, ciano, pentafluorosulfonilo, un radical alquilo, haloalquilo, alcoxilo, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alcoxialquilo,

#### HOJAS RECTIFICADAS

- 20 haloalcoxialquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, alquilsulfinilo, haloalquilsulfinilo, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, alcoxisulfonilo, un grupo amino, N-alquilamino, N,N-dialquilamino, -NHCOR<sub>11</sub>, -
- 25 NHCSR<sub>10</sub>, N-arilamino, N,N-diarilamino, arilcarbonilamino, ariltiocarbonilamino, ariloxitiocarbonilamino, N,N-arilalquilaminotiocarbonilamino,

475

08474

- $Q_1$  se elige entre un átomo de oxígeno y de azufre,
- $Q_2$  representa un grupo  $-NR_4R_5$ , en el que  $R_4$  representa un átomo de hidrógeno, y  $R_5$  se elige entre un radical alquilo que comprende de 1 a 12 átomos de carbono en cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alquenil, alquinilo y un radical elegido entre arilo, arilalquilo, heterocíclico y heterocíclicoalquilo, opcionalmente sustituido con uno o más radicales  $R_6$  y/o arilo y/o arilalquilo, iguales o diferentes y/o un agrupamiento  $-T-R_6$ ,
- siendo los demás sustituyentes tal como se han definido en la reivindicación 1,

así como sus posibles N-óxidos, isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereoisómeros, formas tautómeras, sales y complejos metálicos y metaloides,

con la condición de que cuando  $Q_1$  representa oxígeno,  $Z$  representa un átomo de hidrógeno, o tiene un radical carbonilo o un enlace tiocarbonilo en el átomo de oxígeno transportado por el ciclopíridino,  $Q_2$  representa un

HOJAS RECTIFICADAS

radical  $-NR_4R_5$  y  $R_4$  representa un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, entonces  $R_5$  no

476

00475

171

puede representar hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

9. Compuestos según una de las reivindicaciones  
5 precedentes que poseen las características siguientes:
- $X_1$  y  $X_2$  representan cada uno un átomo de hidrógeno,
  - Z se elige entre un radical alquilo y un átomo de hidrógeno alcoxialquilo, haloalcoxi-alquilo, alquiltioalquilo, haloalquiltioalquilo, N-  
10 alquilamino-alquilo, N,N-dialquilaminoalquilo, acilaminoalquilo, acilo, tioacilo, cianoalquilo, alcoxitiocarbonilo, N-alquilaminotiocarbonilo, N,N-dialquilaminotiocarbonilo, o alquilsulfinilo,
  - Y se elige entre un átomo de hidrógeno, un átomo de  
15 halógeno, un radical hidroxí, azido, alquiltio, alquilsulfonilo, un grupo amino,  $-NHCOR_{10}$ , y  $-NHCSR_{10}$ ,
  - $Q_1$  representa un átomo de oxígeno,
  - $Q_2$  representa un grupo  $-NR_4R_5$ , en el que  $R_4$   
20 representa un átomo de hidrógeno, y  $R_5$  se elige entre un radical arilo, arilalquilo, heterociclilo y heterociclilalquilo, opcionalmente sustituido con uno o varios radicales  $R_9$  y/o arilo y/o arilalquilo, iguales o diferentes y/o un  
25 agrupamiento  $-T-R_9$ ,
  - siendo los demás sustituyentes tal como se han definido en la reivindicación 1,

477

60110

## [HOJAS RECTIFICADAS]

177

así como sus posibles N-óxidos, isómeros  
geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o  
diastereoisómeros, formas tautómeras, sales y  
5 complejos metálicos y metaloides.

10. Compuestos según una de las reivindicaciones  
anteriores, que son:

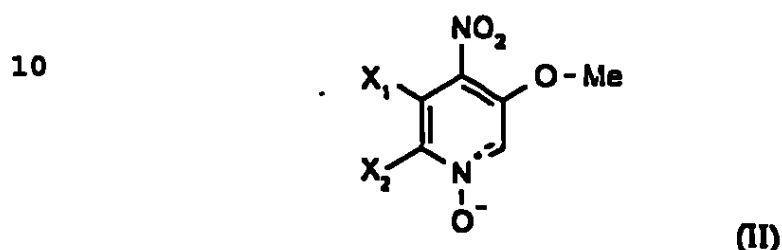
- 10 • 3-hidroxi-N-{[3-(trifluorometil)benzil]oxi}-2-  
piridincarboxamida,
- 1-{3-hidroxi-2-[(4-fenoxianilino)carbonil]-4-  
piridinil]-1,2-triazadina-2-ium,
- 4-amino-3-hidroxi-N-{4-[4-(trifluorometil)  
fenoxi]fenil}-2-piridincarboxamida,
- 15 • 4-amino-3-hidroxi-N-[4-(4-meilfenoxi)fenil]-2-  
piridincarboxamida,
- 4-(formilamino)-3-hidroxi-N-{4-[3-  
(trifluorometil)fenoxi]fenil}-2-piridincarboxamida,
- N-[4-(4-clorofenoxi)fenil]-4-(formilamino)-3-  
20 hidroxi-2-piridincarboxamida,
- 4-(formilamino)-3-hidroxi-N-{4-[4-  
(trifluorometil)fenoxi]fenil}-2-piridincarboxamida,  
y
- N-[4-(benziloxi)fenil]-4-(formilamino)-3-hidroxi-2-  
25 piridincarboxamida,

así como sus posibles N-óxidos, isómeros  
geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o

diastereoisómeros, formas tautómeras, sales y complejos metálicos y metaloides.

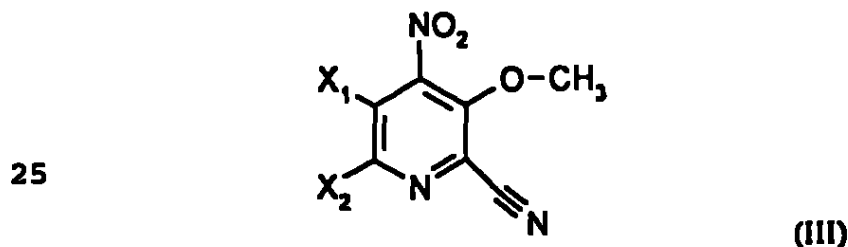
# HOJAS RECTIFICADAS

- 5 11. Procedimiento de preparación de los compuestos según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de fórmula (II) :



en la que X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, son tal como se han definido en la  
15 reivindicación 1,

con un cianuro, derivados alcalino o alcalinoterreos de un ácido cianhídrico en presencia de un agente alquilante y de un solvato, o como cianuro de trimetilsililo en presencia de cloruro de  
20 dimetilcarbamoilo y de un disolvato, por conducción del compuesto de fórmula (III):



479

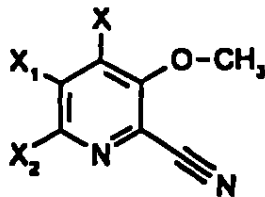
08478

~~1~~

en la que  $X_1$  y  $X_2$ , son tal como se han definido en la reivindicación 1,

que son una de su forma transformada en derivados de halógenos correspondiente a la fórmula (IVa):

5



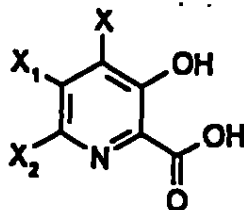
(IVa)

HOJAS RECTIFICADAS

10 en la que  $X_1$  y  $X_2$ , son tal como se han definido en la reivindicación 1, y X representa un átomo de halógeno escogido por fluor, cloro, bromo e yodo, por reacción como un halógeno de acilo en presencia de un disolvente,

15 los derivados halógenos de fórmula (Iva) es entonces: son hidrolisis en compuestos de fórmula (Ia)

20



(Ia)

en las que cuales X,  $X_1$  y  $X_2$  son tales como se ha definido en la reivindicación 1,

25 por acción de un hidracido al calor - o de una base mineral fuerte, eventualmente en presencia de un oxígeno - y eventualmente de un tribromuro de boro,

es decir tratados por un par de ácidos en exceso, en ausencia o en presencia de un disolvente, a reflujo o a una temperatura comprendida entre 20°C y 200°C.

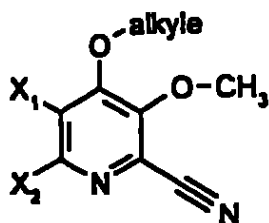
5

los compuestos de las fórmulas (III) o (IVa) pueden también transformarse de un alcohol o de un alcoholato en presencia de un disolvente para conducir compuestos de fórmula (IVb):

10

HOJAS RECTIFICADAS

15



(IVb)

en las que cuales X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son tales como se han definido en la reivindicación 1,

20

pues introduce en una reacción de hidrólisis según sus condiciones operatorias similares a las utilizadas por la formación de compuestos de fórmula (Ia),

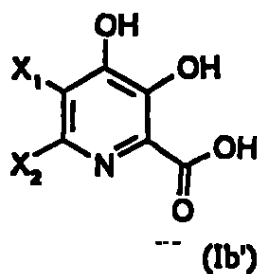
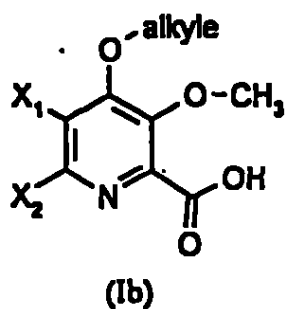
por conducir compuestos de las respectivas fórmulas (Ib) y (Ib'):

25

481

~~60430~~~~11~~

5

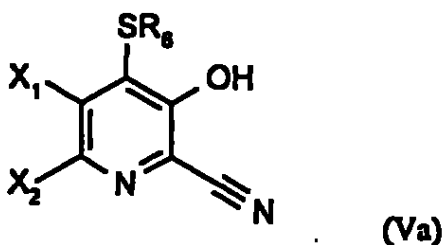


en las que cuales  $X_1$  y  $X_2$  son tales como se ha definido en la reivindicación 1.

10 los compuestos de fórmula (IVa) pueden igualmente transformarse en derivados de ácido picolínico de fórmula (Va):

~~HOJAS RECTIFICADAS~~

15



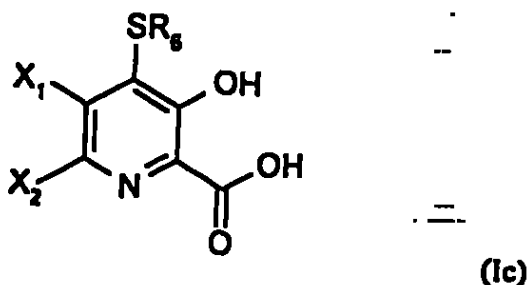
20

en las que cuales  $X_1$ ,  $X_2$  y  $R_6$  son tales como se han definido en la reivindicación 1,

25 haciendo reaccionar un compuesto de fórmula  $R_6SH$  o una sal de metal alcalino o alcalinotérreo correspondiente, en un disolvente polar aprótico, a una temperatura comprendida entre  $0^\circ C$  y la temperatura de ebullición del disolvente,

los nitrilos de fórmula (Va) pueden entonces introducirse en una reacción hidrólisis por conducción a un ácido correspondiente a la fórmula (Ic):

5



10

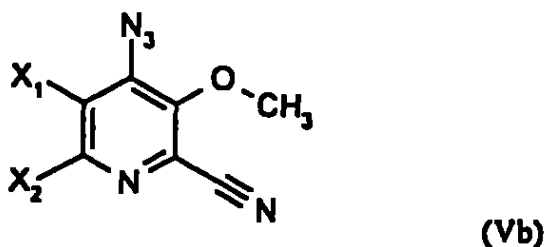
en las que cuales  $X_1$ ,  $X_2$  y  $R_6$  son tales como se han definido en la reivindicación 1, según una reacción similar a aquellos empleados en la formulación de compuestos de fórmula (Ia).

15

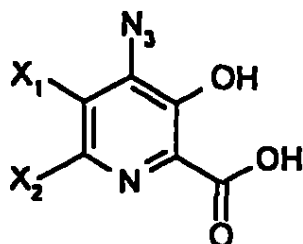
#### HOJAS RECTIFICADAS

los halogenuros de la fórmula (IVa) pueden aún ser tratados con una sal de ácido azotídrico, por conducción a un compuesto de fórmula (Vb):

25



en las que cuales  $X_1$  y  $X_2$  son tales como se ha definido  
en la reivindicación 1,  
se reacciona entre un conducto preferiblemente a un  
disolvente polar aprótico a una temperatura comprendida  
5 entre 0°C y la temperatura de ebullición de un  
disolvente,  
los compuestos de la fórmula (Vb) pueden estar entonces  
entre hidrólisis según las técnicas similares a la  
presente por la preparación de un ácido de fórmula (Ia)  
10 por conducción a un ácido de fórmula (Id):

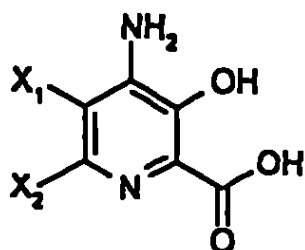


(Id)

20

~~HOJAS RECTIFICADAS~~

en las que cuales  $X_1$  y  $X_2$  son tales como se han definido  
en la reivindicación 1,  
los nitruros de fórmula (Id) son entonces eventualmente  
25 reducidos en derivados de aminas de fórmula (Ie):



--(Ie)

5

en las que cuales  $X_1$  y  $X_2$  son tales como se han definido en la reivindicación 1,

10 por acción de un agente reductor,

los ácidos de fórmulas (Ia) a (Ie) pueden transformarse en tioácidos, en derivados imino ( $-C(=NR_1)$ ) o aún amino-imino ( $-C(=N-NR_4R_5)$ ) según las técnicas clásicas,

15 conjuntamente los ácidos (Ia) a (Ie) o sus derivados tio, imino e imino-amino sustituidos en posición 3 (por informe a un átomo de nitrógeno piridinico) por  $-OH$  o metoxi puede ser sumiso a diversas reacciones ya comunes en el arte anterior a fin de conducir a un  
20 derivado correspondiente substituidos en posición 3 (por informe de un átomo de

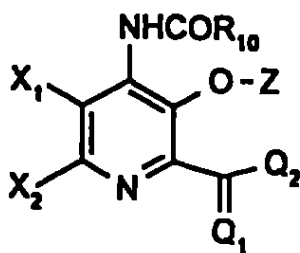
HOJAS RECTIFICADAS

nitrogeno piridinico) por  $-O-Z$ , Z tal como se ha  
25 definido en la reivindicación 1,

los compuestos por lo cual Y representa un radical amino ( $-NH_2$ ) pueden estar en c ntact con un agente

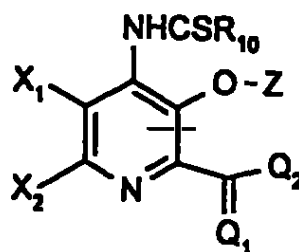
acilante en presencia de un disolvente y eventualmente de una base, a fin de conducir los compuestos de las fórmulas (VIa) y (VIb):

5



(VIa)

10

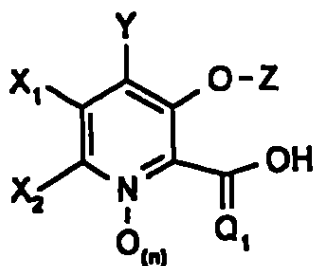


(VIb),

15 en las que cuales  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Z$  y  $R_{10}$  son tales como se han definido en la reivindicación 1,

los derivados de ácido picolínico de fórmula (VII):

20



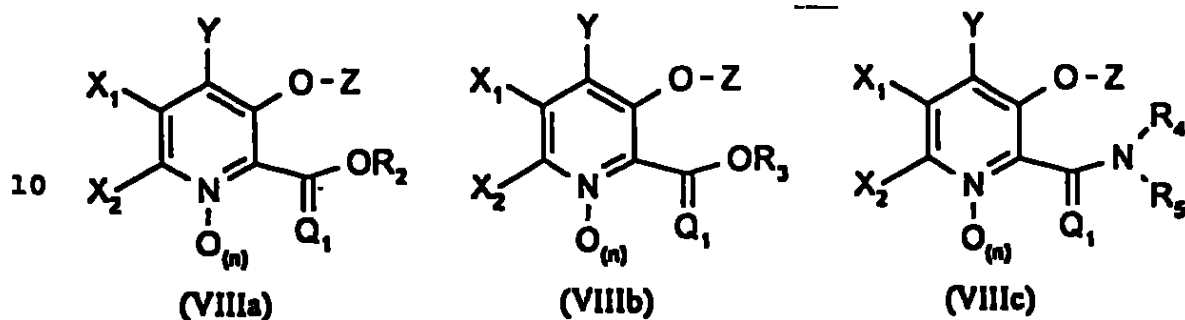
(VII)

25

~~HOJAS RECTIFICADAS~~

en las que cuales  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Q_1$ ,  $n$ ,  $Z$  y  $Y$  son tales como se han definido en la reivindicación 1,

puede ser puesto en contacto con un reactivo de fórmula  $R_2OH$ ,  $R_3SH$ , o  $HNR_4R_5$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  como se han definido en anterior en la reivindicación 1, por conducción respectivamente con compuestos de fórmula (VIIIa),  
 5 (VIIIb), y (VIIIc) formando conjuntamente el compuesto de fórmula (VIII):



15 caso particular de los compuestos de fórmula (I) en los cuales  $Q_2$  representa respectivamente  $-OR_2$ ,  $-SR_3$ , y  $-NR_4R_5$ ,

la reacción anterior es realizada en presencia de un agente activado, en presencia de una base organica o  
 20 inorgánica, en ausencia o en presencia de un disolvente, ser reactivo entre el caso que vence a una resina polimerica a una temperatura comprendida entre  $-80^{\circ}C$  y  $180^{\circ}C$  o un punto de ebullición de un disolvente utilizado.

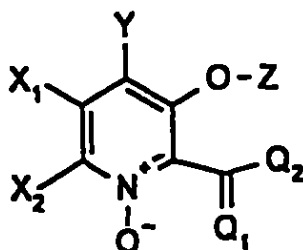
25

12. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula general (IX):

HOJAS RECTIFICADAS

182

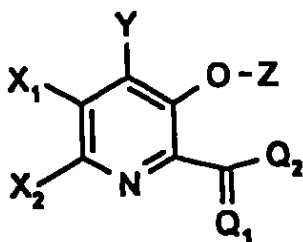
5



(IX)

caso particular de los compuestos de fórmula (I) según  
 10 cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para los  
 cuales n es igual a 1,  
 caracterizado en que consistente en poner en contacto  
 con un compuesto de fórmula (X):

15



(X)

20 caso particular de los compuestos de fórmula (I) para  
 los cuales n es igual a 0, con un agente oxidante.

13. Composiciones fungicidas que comprenden como  
 materia activa una cantidad eficaz de al menos un  
 25 compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones  
 1 a 10 o uno de sus N-óxidos, isómeros geométricos y/u  
 ópticos, enantiómeros y/o diastereoisómeros, formas

488  
68487

tautómeras, sales, complej s metálicos y metal ides, aceptables en agricultura.

X

5

HOJAS RECTIFICADAS

14. Composiciones fungicidas según la reivindicación 13, que comprenden, además de la materia activa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o uno de sus N-óxidos, isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereoisómeros, formas tautómeras, sales, complejos metálicos y metaloides, aceptables en agricultura, un soporte sólido o líquido, aceptable en agricultura y/o un agente tensioactivo igualmente aceptable en agricultura.

15

15. Composiciones fungicidas según una de las reivindicaciones 13 o 14, que comprenden de 0,05 a 99 % en peso de materia activa.

20

16. Procedimiento de lucha a título preventivo o curativo contra los hongos fitopatógenos de los cultivos, caracterizado porque que se aplica sobre el suelo o en los lugares donde las plantas crecen o son susceptibles de crecer, sobre las hojas, los tallos y/o los frutos de las plantas o sobre las semillas de las plantas, una cantidad eficaz (agronómicamente eficaz) y no fitotóxica de una materia activa de fórmula (I) según una de las reivindicaciones 1 a 10, de una

25

composición fungicida que comprende una materia activa de fórmula (I).

17. Procedimiento según la reivindicación 16 en  
5 .. el que se tratan cereales, cultivos de arroz, maíz,  
.. algodón, árboles frutales, árboles forestales, uvas,  
cultivos de oleaginosas, cultivos de hortalizas y  
leguminosas, tomates,

10 HOJAS RECTIFICADAS  
lechugas, cultivos de proteaginosas, guisantes,  
solanáceas, remolacha, lino, así como los homólogos  
genéticamente modificados de estos cultivos.

15 18. Procedimiento según una de las  
reivindicaciones 16 o 17 en el que se tratan las  
semillas de cereales, arroz, maíz, algodón, árboles  
frutales o forestales, cultivos de oleaginosas,  
proteaginosas, leguminosas, solanáceas, remolacha o  
20 lino, así como los homólogos genéticamente modificados  
de estos cultivos.

19. Procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones 16 a 18, caracterizado porque que las  
25 plantas son plantas genéticamente modificadas.

20. Procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones 16 a 19, en el que la dosis de materia

activa aplicada está comprendida entre 10 y 800 g de materia activa por hectárea, de preferencia entre 50 y 300 g de materia activa por hectárea en caso de los tratamientos foliares.

5

21. Procedimiento según la reivindicación 16 a 19, en el que la dosis de materia activa aplicada está comprendida entre 2 y 200 g de materia activa por 100 kg de semilla de preferencia entre 3 y 150 g por 100 kg en caso del tratamiento de las semillas.

10